

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER MODİFİYE BİTÜM
ÖZELLİKLERİNİN NANOMALZEMELER
KULLANILARAK İYİLEŞTİRİLMESİ**

Dilay UNCU

Şubat, 2017

İZMİR

POLİMER MODİFİYE BİTÜM ÖZELLİKLERİNİN NANOMALZEMELER KULLANILARAK İYİLEŞTİRİLMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Ulaştırma Programı

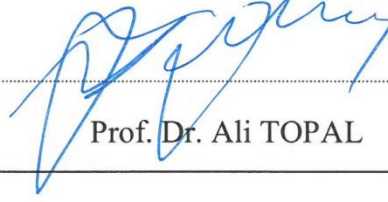
Dilay UNCU

Şubat, 2017

İZMİR

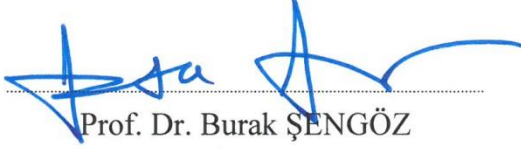
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DİLAY UNCU, tarafından **PROF. DR. ALİ TOPAL** yönetiminde hazırlanan **“POLİMER MODİFİYE BİTÜM ÖZELLİKLERİNİN NANOMALZEMELER KULLANILARAK İYİLEŞTİRİLMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



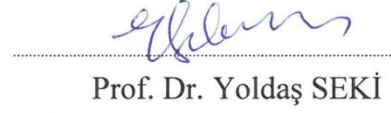
Prof. Dr. Ali TOPAL

Yönetici



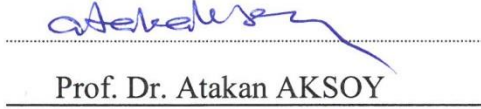
Prof. Dr. Burak ŞENGÖZ

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Prof. Dr. Yoldaş SEKİ

Tez İzleme Komitesi Üyesi



Prof. Dr. Atakan AKSOY

Jüri Üyesi



Doç. Dr. M. Özgür SEYDİBEYOĞLU

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Emine İlknur CÖCEN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca verdiği destek, bilgi birikimi, tezimin tüm aşamalarında yol gösterici olması ve katkılarından dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali TOPAL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, tez izleme toplantılarında değerli fikirleriyle katkıda bulunan tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof. Dr. Burak ŞENGÖZ ve Sayın Prof. Dr. Yoldaş SEKİ'ye çok teşekkür ederim. Ayrıca, anabilim dalı hocamız Sayın Prof. Dr. Serhan TANYEL'e laboratuvara geldiği zamanlarda yaptığı destek veren konuşmalarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına başladığımda yaptığım araştırmalar sonucunda kendisine ulaştığım ve tüm bilgi birikimi ile elinden gelen yardımı esirgemeyen İzmir Katip Çelebi Üniversitesi öğretim üyelerinden hocam Sayın Doç. Dr. M. Özgür SEYDİBEYOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Kil katkılı kompozitlerin çift vidalı ekstrüderde üretilmesi konusundaki yardımlarından dolayı Budin Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi'nde Ar-Ge sorumlusu Sayın Mert YÜCETÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu doktora tez çalışması, 2014-069 numara ve “Nanonmalzemelerin Polimer Modifiyeli Asfalt Bağlayıcıların Performanslarının Geliştirilmesindeki Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı bilimsel araştırma projesi olarak desteklenmiştir, desteklerinden dolayı Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Doktora eğitimimin gerek ders gerekse tez çalışmalarım aşamasında yardımlarını esirgemeyen, her zaman destek olan arkadaşlarım Sayın Dr. Jülide ÖNER, Sayın Araş. Gör. Derya KAYA'ya, Ulaştırma Anabilim Dalı'ndaki dönem arkadaşlarıma ve mesai arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Beni yetiştirerek bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, her türlü fedakarlıktan kaçınmayan başta kıymetli annem E. Sevinç YILDIRIM’a, babam Hamdi YILDIRIM’a ve kardeşim Ali Kamil YILDIRIM’a hep yanımda oldukları ve desteklerini eksik etmedikleri için minnettarım. Ayrıca ikinci ailem olan UNCU ailesine de tüm destek ve ilgileri için çok teşekkür ederim.

Doktora eēitimim ve tez çalışmalarım boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, elinden gelen her türlü yardım ve fedakarlıēı yapan, yařadıēım tüm sıkıntıları daha kolay bir şekilde atlatmamı saēlayan ve bana kendimden daha çok güvenen sevgili hayat arkadaşım Serhat UNCU’ya tükenmeyen sabrı, desteēi ve sevgisi için çok teşekkür ederim.

Ve kızım... Bu yoēun ve zorlu süreçte varlıēını  ērenmem ile bana güç verdin, doktora tezi yazım aşamasında beni yalnız bırakmadın. Seninle her şey daha da güzel oldu,  zlem ve heyecanla seni bekliyoruz.

Dilay UNCU

POLİMER MODİFİYE BİTÜM ÖZELLİKLERİNİN NANOMALZEMELER KULLANILARAK İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bitümlü sıcak karışımlarda zaman içinde trafik, iklim ve çevre koşulları etkisi ile kalıcı deformasyonlar, yorulma çatlakları, düşük sıcaklık çatlakları ve su etkisiyle soyulma gibi birçok bozulma meydana gelmektedir. Bu bozulmalara karşı en sık başvurulan yöntem bitümlü bağlayıcıların katkıları ile modifiye edilmesidir. Günümüze kadar en çok kullanılan katkı türü de polimerler olmuştur. Fakat polimer katkıları ile yapılan modifiye bitümlerin özellikleri incelendiğinde, özellikle depolama stabilitesi değerleri bakımından olumsuz sonuçlar elde edildiği görülmüş ve bu durum bitüm ile polimer arasındaki yoğunluk farkından kaynaklanan uyumsuzluk ile ilişkilendirilmiştir. Bu yoğunluk farkını giderebilmek için çözüm, son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte nanomalzemelerin bitümlü bağlayıcıların modifiye edilmesinde kullanılabilirliğinde aranmaya başlanmıştır. Böylece polimer modifiye bitümlerde nanomalzemelerin kullanımı gündeme gelmiştir.

Yapılan doktora tezi kapsamında, ekonomik ve ülkemiz özkaynaklarından elde edilebilir olmasından dolayı iki farklı kil esaslı nanomalzemenin (halloysit ve sepiyolit) polimer (SBS) modifiye bitüm üzerindeki etkileri araştırılmış ve bitümlü bağlayıcıların performanslarının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca modifiye işleminde iki farklı üretim yöntemi (fiziksel karıştırma ve eriyik harmanlama) kullanılmıştır. Elde edilen modifiye bitümlerden ince kesit örnekleri alınarak floresan mikroskopunda görüntüleri incelenmiş ve birbiri ile karşılaştırılmıştır. Eriyik harmanlama yöntemiyle üretilen kil içerikli kompozit malzemeler de taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelenmiştir. Saf ve modifiye bitüm örnekleri üzerinde penetrasyon, yumuşama noktası, dönel viskozite, depolama stabilitesi, dönel ince film halinde ısıtma etüvü, dinamik kesme reometresi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırılmamış (orijinal) ve kısa dönem yaşlandırılmış modifiye bitüm numunelerinin Superpave şartnamesine göre yüksek sıcaklık

performans sınıfları, beş farklı sıcaklık değerinde, yavaş ve hızlı yükleme koşullarını temsil eden düşük ve yüksek frekanslardaki reolojik davranışları tespit edilmiştir. Ayrıca tekerlek izine karşı oluşan dayanımları sıfır kesme viskozitesi ve çoklu gerilme sünme toparlanma deneyleri uygulanarak incelenmiştir.

Bitümün modifiye edilmesinde polimer katkıya ilave olarak kil esaslı nanomalzemelerin kullanılması ve bu kil minerallerinin ülkemiz kaynaklarından elde edilmesi çalışmayı önemli kılmaktadır. Çalışmadan elde edilen bulguların; farklı karıştırma parametreleri ve katkı oranları ile üretilen modifiye bitümlerin fiziksel ve reolojik özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesinde yararlı olacağı düşünülmektedir. Uygulanan geleneksel bitüm deneyleri ve reolojik deneyler sonucunda nanokil ilavesinin fiziksel ve reolojik özellikleri olumlu yönde geliştirdiği ve polimer bitüm arasındaki faz uyumsuzluğunu azaltarak, olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

Anahtar kelimler: Polimer modifiye bitüm, nanomalzemeler, nanokompozitler, reoloji, morfoloji, dinamik kesme reometresi, sıfır kesme viskozitesi, çoklu gerilme sünme toparlanma deneyi

IMPROVEMENT OF POLYMER MODIFIED BITUMEN PROPERTIES BY USING NANOMATERIALS

ABSTRACT

Many deformations such as permanent deformation, fatigue cracking, low temperature cracking and moisture damage with the effect of traffic, climate and environmental conditions occur in time on pavement surface. Most frequently used method against these deformations is to modify the bitumen with additives. Nowadays, most commonly used additives are polymers. However, when the properties of polymer modified bitumens are examined, it is found that negative results are obtained especially in terms of storage stability values, which is related to the incompatibility due to the density difference between bitumen and polymer. In order to overcome the density difference, a new technology has been developed in recent years involving the utilization of nanomaterials within polymer modified bitumen. Thus, the use of different types of nanomaterials in polymer modified bitumen becomes a current issue.

In the scope of the doctorate dissertation , the effects on polymer (SBS) modified bitumen of two different clay based nanomaterials (halloysite and sepiolite) were investigated aiming to improve the performance of polymer modified bitumen. Furthermore, two different mixing procedure (physical mixing and melt blending) were used for modification process. Thin section samples were taken from the obtained modified bitumen and their images were examined under a fluorescent microscope and compared with each other. The clay containing composite materials produced by melt blending were also investigated under scanning electron microscopy (SEM). Penetration, softening point, rotational viscosity, storage stability, rotating thin film heating oven, dynamic shear rheometer experiments were performed on base and modified bitumen. The high performance grades, the rheological behaviors at five different temperature values, and low and high frequency levels simulating slow and fast loading conditions, the basic properties of unaged and short term aged samples based on Superpave specifications were

determined. The resistance against the rutting was also investigated by performing zero shear viscosity and multiple stress creep recovery experiments.

The utilization of clay based nanomaterials that are obtained from our country resources in polymer modified bitumen increase the importance of the study. Findings from the study are thought to be useful for determining the effect on the physical and rheological properties of the modified bitumen produced with different mixing parameters and additive rates. As a result of the conventional bitumen experiments and rheological experiments, it has been found that nanoclay addition improves the physical and rheological properties some more and affects positively by reducing phase incompatibility between the polymer and bitumen.

Keywords: Polymer modified bitumen, nanomaterials, nanocomposites, rheology, morphology, dynamic shear rheometer, zero shear viscosity, multiple stress creep recovery test

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	v
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xviii
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ – BİTÜMLÜ BAĞLAYICILAR VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Bitümün Kimyasal Yapısı	4
2.2 Bitümlü Bağlayıcılar	5
2.2.1 Asfalt.....	6
2.2.2 Katran	7
2.3 Bitümlü Bağlayıcı Karışımlarından Beklenen Özellikler	7
BÖLÜM ÜÇ – BİTÜMLÜ BAĞLAYICI REOLOJİSİ.....	10
3.1 Bitümlü Bağlayıcıların Reolojik Davranışları.....	10
BÖLÜM DÖRT – BİTÜM MODİFİKASYONU	16
4.1 Bitüm Modifikasyonu ve Amacı	16
4.2 Bitüm Modifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinden Beklenen Özellikler.....	18
4.3 Katkı Maddeleri ve Sınıflandırılması	18

BÖLÜM BEŞ – NANOMALZEMELERİN BİTÜMLÜ BAĞLAYICILARIN MODİFİYE EDİLMESİNDE KULLANIMI 23

5.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler	23
5.2 Polimerik Nanokompozitler ve Üretimi	24
5.2.1 Polimer/Kil Nanokompozit Üretim Yöntemleri	25
5.2.1.1 Eş-anlı (In-situ) Polimerizasyon	26
5.2.1.2 Çözeltide Harmanlama.....	27
5.2.1.3 Eriyik Harmanlama	27
5.3 Nanomalzeme ve Nanokompozit Katkıların Bitümlü Bağlayıcıların Modifiye Edilmesinde Kullanımı.....	31

BÖLÜM ALTI – SAF VE MODİFİYE BAĞLAYICILAR ÜZERİNDE UYGULANAN DENEY YÖNTEMLERİ 40

6.1 Geleneksel Bitüm Deneyleri	40
6.1.1 Penetrasyon Deneyi	40
6.1.2 Yumuşama Noktası Deneyi	41
6.1.3 Depolama Stabilitesi Deneyi	41
6.2 Morfolojik Yapı İncelemesi	43
6.3 Superpave Bağlayıcı Şartnamesi	45
6.3.1 Dönel Viskozimetre Deneyi	50
6.3.2 Dönel İnce Film Etüvü Deneyi	52
6.3.3 Reoloji Deneyleri.....	53
6.3.3.1 Yüksek Sıcaklıklarda Bitümlü Bağlayıcıların Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi	54
6.3.3.1.1 Bitümlü Bağlayıcıların Performans Üst Sınıflarının Belirlenmesi	54
6.3.3.1.2 Bitümlü Bağlayıcıların Farklı Frekans ve Sıcaklıklardaki Reolojik Davranışlarının Belirlenmesi.....	54
6.3.3.2 Sıfır Kesme Viskozitesi (ZSV)	57
6.3.3.3 Çoklu Gerilme Sünme-Toparlanma (MSCR) Deneyi.....	59

BÖLÜM YEDİ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 62

7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri	62
7.1.1 Bitümlü Bağlayıcı.....	62
7.1.2 Polimer Katkı.....	63
7.1.3 Nanomalzeme Katkıları	65
7.1.3.1 Halloysit	65
7.1.3.2 Sepiyolit	67
7.1.4 Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Hazırlanması	68
7.1.4.1 Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örnekleri İçin Uygun Üretim Koşullarının Belirlenmesi	69
7.2 Saf ve Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örneklerine Uygulanan Deneyler	81
7.2.1 Geleneksel Bitüm Deneyleri.....	81
7.2.2 Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Fluoresan Mikroskobu ile Görüntülerinin Değerlendirilmesi.....	95
7.2.3 Reoloji Deneyleri.....	103
7.2.3.1 Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Performans Üst Sınıflarının Belirlenmesi	103
7.2.3.2 Farklı Frekans ve Sıcaklık Aralıklarında Bitümlü bağlayıcı Örneklerinin Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	109
7.2.3.3 Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Sıfır Kesme Viskozitesi (ZSV) Değerlerinin Bulunması	125
7.2.3.4 Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Çoklu Gerilme Sünme-Toparlanma (MSCR) Değerlerinin Bulunması	127
7.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	137

BÖLÜM SEKİZ – SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 145

KAYNAKLAR 151

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bitümlü bağlayıcının viskoelastik davranışı	3
Şekil 2.2 Bitümün yapısı	5
Şekil 2.3 Bitümlü malzemelerin sınıflandırılması	6
Şekil 3.1 Bitümlü bağlayıcının farklı süre ve sıcaklıklardaki davranışı	11
Şekil 3.2 Bitümlü bağlayıcının moleküler düzeydeki akış hareketi.....	11
Şekil 3.3 Viskoz malzemelerde yük ve zamana bağlı kalıcı deformasyon oluşumu .	12
Şekil 3.4 Elastik malzemelerde yük ve zamana bağlı geçici deformasyon oluşumu.	12
Şekil 3.5 Elastik malzemelerde yük-deformasyon ilişkisi	12
Şekil 3.6 Maxwell modelinde gerilme-deformasyon ilişkisi	13
Şekil 3.7 Kelvin modelinde gerilme-deformasyon ilişkisi.....	14
Şekil 3.8 Burger modelinde gerilme-deformasyon ilişkisi	15
Şekil 5.1 Farklı yapılardaki nanokompozitler (a) Mikrokompozit (b) Aralanmış tabakalı yapılı nanokompozit (c) Dağılmış yapılı nanokompozit	25
Şekil 5.2 Eş-anlı (In-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi.....	26
Şekil 5.3 Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi.....	27
Şekil 5.4 Eriyik harmanlama yönteminin şematik gösterimi	28
Şekil 5.5 Kil tabakalarının eriyik harmanlama yöntemi ile birbirinden ayrılması ve polimer zincirlerinin tabakalar arasına yerleşmesi	28
Şekil 5.6 Çift vidalı ekstrüzyon cihazı	29
Şekil 5.7 a) zıt yönde dönen (temaslı), b) aynı yönde dönen (temaslı), c) zıt yönde dönen (temassız) ve d) aynı yönde dönen (temassız) farklı ekstrüder vida çeşitleri.....	30
Şekil 6.1 Penetrasyon deney aleti	40
Şekil 6.2 Yumuşama noktası deneyi cihazı.....	41
Şekil 6.3 Depolama stabilitesi bitüm dolu tüp numunesi.....	42
Şekil 6.4 Üç eşit parçaya bölünmüş bitüm dolu tüp numunesi	42
Şekil 6.5 İnce kesit örnekleri.....	43
Şekil 6.6 Fluoresan mikroskop.....	44
Şekil 6.7 Farklı bitümlerin sıcaklığa göre viskozitelerindeki değişim.....	45

Şekil 6.8 Superpave performans sınıfı gösterimi	46
Şekil 6.9 Dönel viskozite deney cihazı	50
Şekil 6.10 Bitümlü bağlayıcı için viskozite eğrisi	51
Şekil 6. 11 Dönel İnce Film Etüvü (RTFO) Cihazı	52
Şekil 6. 12 Deney öncesi ve sonrasında şişelerin görünümü	53
Şekil 6.13 Dinamik kesme reometresi (DSR) cihazı ve deney ekipmanları	55
Şekil 6.14. Dinamik kesme reometresi çalışma şekli.....	55
Şekil 6.15 Kompleks kayma modülünün bileşenleri	56
Şekil 6.16 Bitümlü bağlayıcıların viskozitesinin kesme hızına göre değişimi	57
Şekil 6.17 Modifiye bitümlü bağlayıcının yükleme-toparlanma döngüsü sonucu göstermiş olduğu tepki	59
Şekil 6.18 Elastik - kalıcı deformasyon gösterimi ve geri toparlanma yüzdesinin belirlenmesi	60
Şekil 7.1. BSK kaplamalı yollar için bitüm performans sınıfları.....	62
Şekil 7.2 Toz formunda Kraton® D 1101 polimeri	64
Şekil 7.3 Halloysitin yapısı	66
Şekil 7.4 Halloysit kilinin fiziksel görünümü	67
Şekil 7.5 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü	67
Şekil 7.6 Sepiyolit kilinin fiziksel görünümü	68
Şekil 7.7 Nanokillerin yapılan çalışmalarda kullanım oranları.....	70
Şekil 7.8 Yapılan çalışmalarda kullanılan karıştırma hızları	70
Şekil 7.9 Çift vidalı ekstrüder cihazı.....	75
Şekil 7.10 Ekstrüderden çekilebilir hale gelen malzeme çıkışı	77
Şekil 7.11 Ekstrüder bölümleri sıcaklık değerleri.....	77
Şekil 7.12 Karışımın ekstrüderden çekildikten sonraki hali	78
Şekil 7.13 Bilyalı öğütücü.....	79
Şekil 7.14 Öğütülen malzeme	79
Şekil 7.15 Öğütülen malzemenin elekten geçirilmesi.....	80
Şekil 7.16 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların penetrasyon deney sonuçları ve penetrasyon indeksi değerleri.....	83

Şekil 7.17 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların yumuşama noktası deney sonuçları	83
Şekil 7.18 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki viskozite deney sonuçları	86
Şekil 7.19 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların depolama stabilitesi deney sonuçları	89
Şekil 7.20 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların penetrasyon deney sonuçları ve penetrasyon indeksi değerleri	91
Şekil 7.21 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların yumuşama noktası deney sonuçları.....	91
Şekil 7.22 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki viskozite deney sonuçları.....	93
Şekil 7.23 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlerin depolama stabilitesi deney sonuçları	95
Şekil 7.24 Farklı katkıların ince kesit örnekleri	96
Şekil 7.25 %3 SBS modifiye bitüm örneği (10x)	97
Şekil 7.26 %3 SBS + %2 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)	97
Şekil 7.27 %3 SBS + %4 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)	98
Şekil 7.28 %3 SBS + %2 Sepiyolit modifiye bitüm örneği (10x)	98
Şekil 7.29 %5 SBS modifiye bitüm örneği (10x)	99
Şekil 7.30 %5 SBS + %2 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)	99
Şekil 7.31 %5 SBS + %4 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)	99
Şekil 7.32 %3 NKHal50 modifiye bitüm örneği (10x)	100
Şekil 7.33 %3 NKSep50 modifiye bitüm örneği (10x).....	100
Şekil 7.34 %3 NKSep100 modifiye bitüm örneği (10x).....	101

Şekil 7.35 %3 NKSep150 modifiye bitüm örneği (10x).....	101
Şekil 7.36 %5 NKHal50 modifiye bitüm örneği (10x).....	102
Şekil 7.37 %5 NKSep50 modifiye bitüm örneği (10x).....	102
Şekil 7.38 %5 NKSep100 modifiye bitüm örneği (10x).....	102
Şekil 7.39 %5 NKSep150 modifiye bitüm örneği (10x).....	103
Şekil 7.40 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	114
Şekil 7.41 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	115
Şekil 7.42 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	115
Şekil 7.43 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkılı yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	116
Şekil 7.44 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	122
Şekil 7.45 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	123
Şekil 7.46 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkılı yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	123

Şekil 7.47 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi	124
Şekil 7.48. Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların sıfır kesme viskozitesi değerleri	125
Şekil 7.49 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların sıfır kesme viskozitesi değerleri	126
Şekil 7.50 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde toparlanma (%R) sonuçları	129
Şekil 7.51 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların geri dönüşü olmayan uyumluluk (J_{nr}) sonuçları	129
Şekil 7.52 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde olarak geri dönüşü olmayan uyumluluk farkı ($J_{nr_{diff}}$) sonuçları	130
Şekil 7.53 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yük hassasiyeti sonuçları	131
Şekil 7.54 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde toparlanma (%R) sonuçları	134
Şekil 7.55 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların geri dönüşü olmayan uyumluluk (J_{nr}) sonuçları	134
Şekil 7.56 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde olarak geri dönüşü olmayan uyumluluk farkı ($J_{nr_{diff}}$) sonuçları	135
Şekil 7.57 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yük hassasiyeti sonuçları	136
Şekil 7.58 Halloysit kilinin SEM görüntüsü	138
Şekil 7.59 Sepiyolit kilinin SEM görüntüsü	138
Şekil 7.60 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	139
Şekil 7.61 Sem ile görüntüleme öncesi kullanılan kaplama cihazı	139

Şekil 7.62 Numunelerin SEM cihazına yerleştirilmesi	140
Şekil 7.63 Halloysit (50) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri	141
Şekil 7.64 Sepiyolit (50) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri	142
Şekil 7.65 Sepiyolit (100) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri	143
Şekil 7.66 Sepiyolit (150) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri	144



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Bitümün kimyasal kompozisyonu	4
Tablo 4.1 Modifikasyonda kullanılan katkı malzemelerinin sınıflandırılması	19
Tablo 4.2 Polimer katkı türleri	20
Tablo 6.1 Superpave bağlayıcı deneyleri ve deneylerin amaçları.....	46
Tablo 6.2 Superpave performansa dayalı bitümlü bağlayıcı şartnamesi (AASHTO MP1).....	48
Tablo 6.3 DSR deneyinde kullanılan bağlayıcı türüne göre şartname sınır değerleri	57
Tablo 7.1 Saf bitüm üzerine yapılan deney sonuçları	63
Tablo 7.2 Kraton® D 1101 (SBS) polimerinin genel özellikleri	64
Tablo 7.3 4000 rpm hızda üretilmiş %5 SBS (toz form) içeren modifiye bitümlü bağlayıcının viskozite değerleri	71
Tablo 7.4 2000 rpm hızda üretilmiş %5 SBS (toz form) içeren modifiye bitümlü bağlayıcının viskozite değerleri	72
Tablo 7.5 2000 rpm karıştırma hızında üretilmiş %5 SBS (toz form) içeren modifiye bitümlü bağlayıcının viskozite değerleri	73
Tablo 7.6 %3 SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcıya %2 ve %4 Halloysit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri	73
Tablo 7.7 %3 SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcıya %2 ve %4 Sepiyolit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri	74
Tablo 7.8 %5 SBS modifiyeli bitüme %2 ve %4 Halloysit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri	74
Tablo 7.9 %5 SBS modifiyeli bitüme %2 ve %4 Sepiyolit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri	74
Tablo 7.10 Oleamide karakteristik özellikleri.....	76
Tablo 7.11 Nihai karıştırma parametreleri	81
Tablo 7.12 Saf bitüm, polimer modifiyeli bitüm (PMB) ve fiziksel karışım metodu ile nanomalzeme eklenen PMB örnekleri üzerinde uygulanan geleneksel bitüm deneyleri sonuçları	82

Tablo 7.13 Fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki modifikasyon indeksi değerleri	88
Tablo 7.14 Saf bitüm ve eriyik harmanlama metodu ile üretilmiş nanokompozit katkıli bitümlü bağlayıcı örnekleri üzerinde uygulanan geleneksel bitüm deneyleri sonuçları.....	90
Tablo 7.15 Eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların 135 °C ve 165°C sıcaklıklardaki modifikasyon indeksi değerleri	94
Tablo 7.16 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların üst kritik sıcaklık değerleri.....	104
Tablo 7.17 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların üst kritik sıcaklık değerleri.....	107
Tablo 7.18 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri	110
Tablo 7.19 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri	112
Tablo 7.20 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri.....	118
Tablo 7.21 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri.....	120
Tablo 7.22 Saf ve fiziksel karıştırma metodu ile üretilen polimer ve nanokil katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların MSCR sonuçları	128
Tablo 7.23 Fiziksel karıştırma metodu ile üretilen modifiye bitümlü bağlayıcılara ait PG Plus Sonuçları.....	132
Tablo 7.24 Saf ve eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların MSCR sonuçları.....	133

Tablo 7.25 Eriyik harmanlama metodu ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcılara ait PG Plus Sonuçları	137
--	-----



BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Esnek kaplamalar, hizmete açıldıklarında nispeten yüksek performansa sahip iken, zaman içinde değişken trafik, iklim ve çevre etkilerine maruz kalırlar. Bu etkiler sonucunda kaplamalarda kalıcı deformasyonlar, yorulma çatlakları, düşük sıcaklık çatlakları ve suya karşı duyarlılık gibi bozulmalar meydana gelir. Esnek kaplamalardaki bu bozulmalar yüksek yaz mevsimi ve düşük kış mevsimi sıcaklıklarında daha önemli hale gelmektedir. Bu nedenle, kaplama stabilitesini, servis ömrünü ve performansını azaltan, bakım-onarım gereksinimi ve maliyetini arttıran bu bozulmalara karşı, bitümlü bağlayıcılara ve karışımlara modifiye edici katkı maddeleri eklenmesi gündeme gelmiştir. Bitümlü bağlayıcı ya da karışımın modifiye edilmesi konusunda son yıllarda oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Bitümlü bağlayıcı modifikasyonu, bağlayıcı malzemenin karakteristiklerini iyileştirerek kaplama performansının geliştirilmesi amacıyla yapılmaktadır. Temel amaç, esnek kaplamaların yüksek hava sıcaklıklarında yeterli rijitliğe sahip olarak kalıcı deformasyonlara karşı mukavemetli ve düşük hava sıcaklıklarında yeterli esnekliğe sahip olarak çatlama ve kırılmalara karşı dirençli olmasını sağlamaktır. Böylelikle, ağır trafik yüklerinin neden olduğu yorulma çatlaklarından sızan yüzeysel suların etkisi ile oluşan soyulmalara karşı direnç geliştirmekte ve kaplama yüzeyinde istenen kayma direnci temin edilerek sürüş emniyeti de artmaktadır. Modifikasyon işlemi, istenilen amaca uygun çeşitli katkıların belirli oran ve şartlarda bitüm ya da bitümlü karışım içerisine ilave edilmesi ile gerçekleşmektedir. Bitümlü bağlayıcı modifikasyonu çalışmalarında genellikle polimer katkılar kullanılmaktadır. Polimer katkılar arasında ise bitümlü bağlayıcıların modifiye edilmesinde en çok kullanılan elastomer sınıfına ait bir blok kopolimer olan ve bitümlü bağlayıcının esnekliğini arttıran stiren-butadien-stiren (SBS) polimeridir (Becker, Mendez ve Rodriguez, 2001). Ülkemizde, Karayolları Genel Müdürlüğü'nün sorumluluk sahasındaki yollarda aşınma tabakası olarak SBS esaslı polimer modifiye bitümlü bağlayıcı şartnamesi 2005 yılında yürürlüğe girmiştir.

Polimer modifikasyonunun genel olarak bitümlü bağlayıcının performansını olumlu yönde etkilemesi söz konusu olsa da, yapılan araştırmalarda polimer katkısı ile bitüm fazı arasında bir uyum sorunu olduğu saptanmıştır. Bu iki malzeme arasındaki uyumsuzluk sonucunda polimerin modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıdan zamanla ayrıştığı ve modifikasyonla sağlanan özelliklerin zamanla ortadan kalktığı görülmüştür (Golestani, Nejad ve Galooyak, 2012). Bu olumsuzluğu ortadan kaldıracak yeni malzeme arayışı ve son zamanlarda nanoteknoloji ürünlerinin mühendislik alanlarında uygulanmaya başlanması ile çeşitli nanomalzemelerin polimer modifiye bitümlerde kullanımının araştırılması gündeme getirmiştir. Yeni bir çalışma alanı oluşturan bu konu ile nanomalzemelerin polimer modifiye bitüm (PMB) içinde kullanımı ile birlikte bitüm özelliklerinin daha da geliştirilmesi ve olumsuz çevre, iklim koşulları ve ağır trafik yükleri altında bitümlü bağlayıcı ve bitümlü sıcak karışımların performanslarının iyileştirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı; saf bitümün ülkemiz trafik ve yükleme koşulları göz önünde bulundurularak polimer ile modifiye edilmesi, elde edilen polimer modifiye bitüme belirlenen nanomalzemelerin eklenmesi ile reolojik özelliklerin, ayrıca depolama ve hizmet ömrü özelliklerinin iyileştirilmesidir. Çalışma kapsamında kullanılmak üzere, 50/70 penetrasyon sınıfına ait saf bitüm Tüpraş Aliğa/İzmir Rafinerisi'nden temin edilmiştir. Modifikasyon amacıyla ülkemizde kullanılan elastomer sınıfına ait SBS polimeri ve nanokil grubuna ait halloysit ve sepiyolit olmak üzere iki çeşit nanomalzeme farklı karışım oranlarında kullanılmıştır.

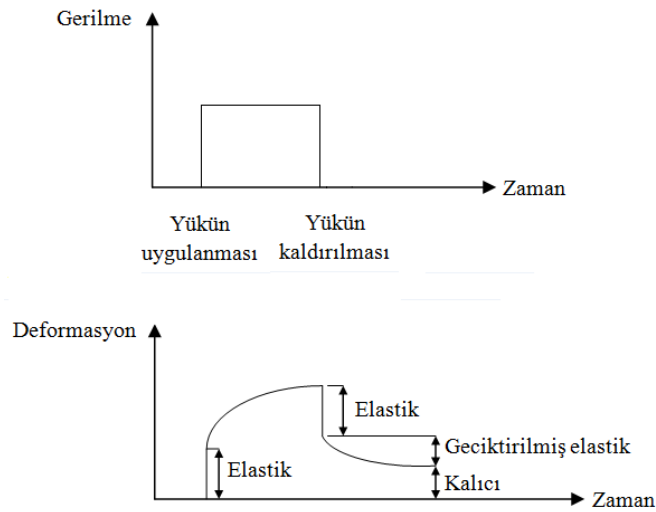
BÖLÜM İKİ

BİTÜMLÜ BAĞLAYICILAR VE ÖZELLİKLERİ

Bitüm, karbondisülfid (C_2S) içerisinde tamamen çözünebilen, hidrokarbonlardan oluşan, gaz, sıvı, yarı katı veya katı halde bulunan organik kökenli bir madde olarak tanımlanmaktadır (Tunç, 2007; Whiteoak ve Read, 2003).

Bitümlü malzemeler, çevresel etkilere dayanıklı, karışım içerisindeki agrega ile iyi bir bağ yapabilen ve yüksek geçirimsizlik özellikleri nedeni ile esnek kaplamalarda bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bitümlü bağlayıcı, agrega ile oluşturduğu karışımlarda kaplamaya esneklik kazandıran viskoelastik bir malzemedir. Bu özellikleri dışında, meydana gelen asit, alkali ve tuz reaksiyonlarına karşı oldukça dirençlidir. Normal sıcaklıklarda katı ya da yarı katı bir malzeme olmasına rağmen ısı işlem uygulandığında, çözücü eklenerek ya da su ile emülsiyon uygulanarak sıvı hale getirilebilmektedir (Whiteoak ve Read, 2003).

Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, yük uygulanması sonucu viskoelastik özelliğine bağlı olarak ani elastik davranış ile zamana bağlı olarak yavaş bir şekilde artan viskoz deformasyonlar birlikte oluşurken, yükün kalkması ile elastik deformasyon aniden kalkmakta, geciktirilmiş elastik deformasyon zamana bağlı olarak yavaş yavaş kalkmakta ve sonunda bir miktar deformasyon kalıcı olmaktadır (Tunç, 2004).



Şekil 2.1 Bitümlü bağlayıcının viskoelastik davranışı (Tunç, 2004)

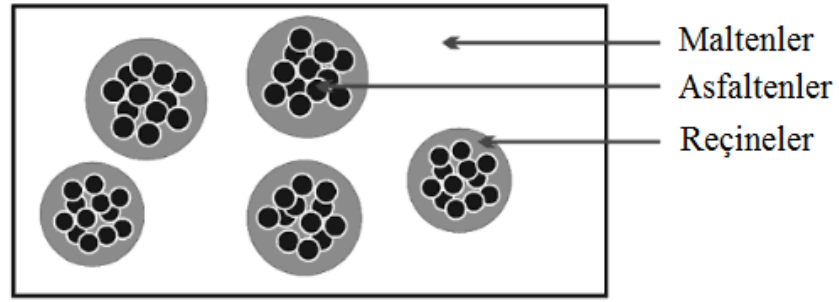
2.1 Bitümün Kimyasal Yapısı

Bitümler çok karmaşık bir kimyasal yapıya sahip olmaları nedeni ile daha çok fiziksel özellikleri ile tanımlanırlar. Bu karışık kimyasal yapı hidrokarbon moleküller (karbon, hidrojen) ile az miktarda heterosiklik türler (azot, kükürt) ve sülfür, nitrojen ve oksijen atomları içeren fonksiyonel grupları bünyesinde barındırır. Bu bileşenlerin yaklaşık yüzdesel dağılımları Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Bitümün kimyasal kompozisyonu (Tunç, 2007)

Bileşenler	Yüzde (%)
Karbon	82-88
Hidrojen	8-11
Nitrojen	0-1
Sülfür	1-6
Oksijen	0-1,5
Çok az miktarda metaller (oksit, tuz veya metal içeren organik bileşikler)	

Bitüm, asfaltenler ve maltenler olmak üzere n-heptanda çözünme durumuna göre ikiye ayrılmaktadır. Maltenler, doygular, aromatikler ve reçineler olmak üzere alt gruplara ayrılır (Whiteoak ve Read, 2003) (Şekil 2.2). Asfaltenler ise, esas olarak karbon ve hidrojenden oluşan, n-heptan içerisinde çözünmeyen siyah ya da kahverengi amorf katılardır ve bitümün %5 - %25’ini oluşturmaktadırlar (González, 2010). Asfalten miktarının artış göstermesi ile daha katı, yüksek yumuşama noktası ve düşük penetrasyon değerine sahip yani daha yüksek viskoziteli bir bitüm elde edilmektedir. Böylece asfalten miktarının bitümün reolojik özellikleri üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır.



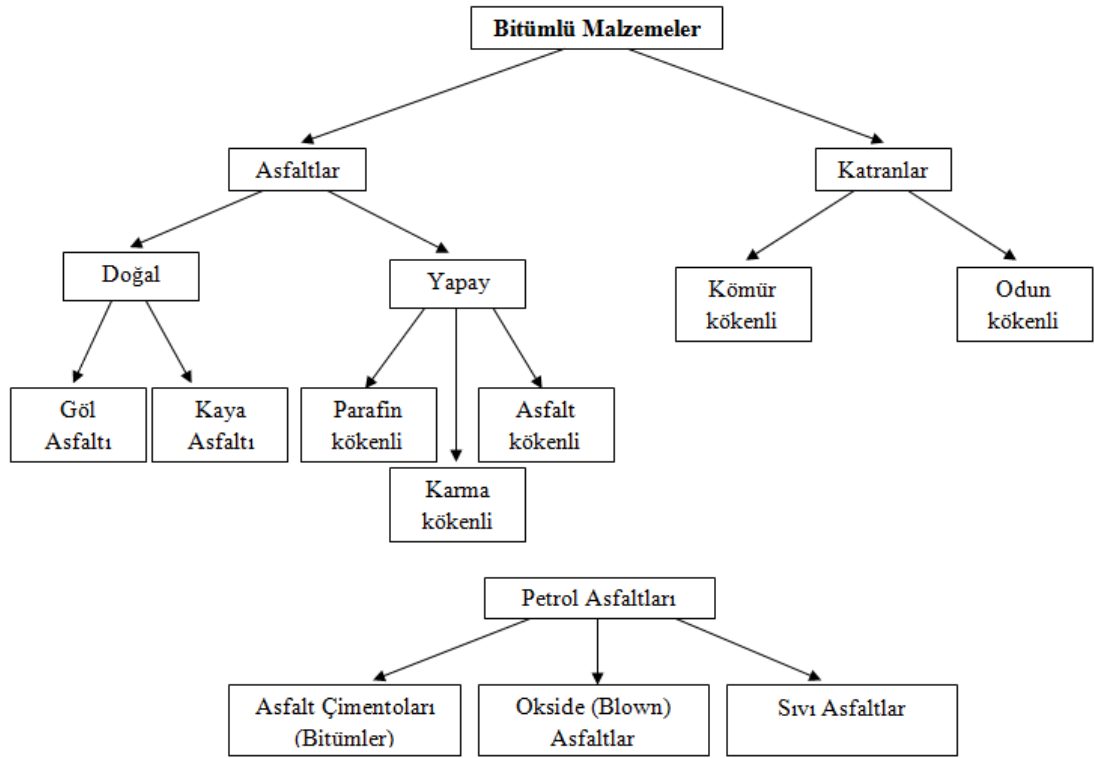
Şekil 2.2 Bitümün yapısı (González, 2010)

Doygunlar (doygun hidrokarbonlar), alkil-naftenler ve bazı alkil-aromatikler ile beraber düz ve zincir yapılı alifatik hidrokarbonlardır. Bunlar saman rengi veya beyaz renkteki polar olmayan viskoz yağlardır. Doygunlar bitümün %5–20’sini meydana getirmektedirler. Aromatikler, bitümün %40–65’ini oluşturan, koyu kahverengi renkli, viskoz yağ şeklinde sıvılardır. Doymamış halka sistemlerin egemen olduğu polar olmayan karbon zincirlerinden oluşurlar ayrıca yüksek çözünme özelliğine sahiptirler (İlcalı, Tayfur, Özen, Sönmez, ve Eren, 2001). Reçineler, asfaltenler ile benzer kimyasal özellik gösterirler, farklı olarak ise n-heptanda çözünmektedirler. Koyu kahverengi renkte, katı ya da yarı katı kıvamda ve polar yapıda olmasından kaynaklı yüksek adhezif özelliğe sahiptirler (Whiteoak ve Read, 2003).

2.2 Bitümlü Bağlayıcılar

Bitüm, bitümlü bağlayıcı, asfalt, asfalt bağlayıcı terimleri esnek üstyapılarda kullanılan bağlayıcı malzemesi için birbirinin yerine kullanılmaktadır.

Bitümlü malzemeler, asfalt ve katran olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Bitümlü malzemelerin sınıflandırılması (Orhan, 2005)

2.2.1 Asfalt

Asfalt ise, Amerikan Malzeme ve Test Birliği (ASTM – American Society for Testing and Materials) tarafından koyu kahve ile siyah arasında değişen renge sahip, temel maddesi bitüm olan, doğal kökenli ve petrolün rafinelerde işlenmesi ile elde edilen bağlayıcı bir malzeme olarak tanımlanmaktadır.

Doğal asfaltlar, petrolün yeryüzüne çıkması ve zaman içerisinde yapısındaki uçucu maddelerin yapısından ayrılması sonucu oluşmakta, göl ve kaya asfaltı olarak ikiye ayrılmaktadır. Göl asfaltı olarak en yaygın kullanıma sahip olan Trinidad göl asfaltıdır. Kaya asfaltı ise poroz kayaların absorbe ettiği petrolün zaman içinde uçucu maddeleri kaybetmesi ile oluşmaktadır (Tunç, 2007). Kaya asfaltları çoğunlukla kum taşı, kalker gibi mineral maddeler ile birlikte en fazla %12 bitüm içermektedirler. Doğal asfaltlar, asfalt çimentosuna veya plentte agregaya katılarak, modifiye bitüm veya karışım hazırlamak için kullanılmaktadır (Orhan, 2005).

Yarı katı asfalt olan asfalt çimentosu (penetrasyon asfaltı) ısıtılarak sıvı hale getirilerek yol kaplamalarında kullanılan petrol asfaltıdır. Bu asfaltlar viskozite veya penetrasyon değerlerine göre sınıflandırılırlar. Sıvı asfaltlar ise katbek asfalt ve asfalt emülsiyonu olarak üretildikten sonra püskürtülerek astar ve yapışma tabakalarında ya da esnek kaplamaların tamirinde kullanılan örtme tabakası (fog seal), koruyucu tabakaların (slurry seal, kum asfalt tabakası gibi) yapımında kullanılır (Tunç, 2004).

2.2.2 Katran

Katran, odun ve kömürün damıtılması ile ham olarak elde edilirler, yol inşaatında kullanılabilmesi için ise tekrar bir damıtma işlemi uygulanır. Yapısındaki bitüm miktarının düşük olması, sıcaklığa karşı duyarlılığının yüksek olması ayrıca sağlık açısından tehlike arz etmesinden dolayı yol kaplamaları yapımında direk olarak kullanılmaz (Öner, 2016).

2.3 Bitümlü Bağlayıcı Karışımlarından Beklenen Özellikler

Bitümlü bağlayıcı karışımlarının sağlaması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

- Stabilité
- Rijitlik
- Dayanıklılık
- Yorulma mukavemeti
- Esneklik
- Geçirimsizlik
- Kayma direnci
- İşlenebilirlik

Stabilité, bitümlü bağlayıcı karışımının trafik yükleri etkisi altında meydana gelecek deformasyonlara karşı koyma yeteneğidir. Esnek yol kaplamalarının yüksek

stabiliteye sahip olmaları istense de, sahip olduğu stabilitenin aşırı yüksek olması da kaplamanın esnekliğini azaltacağı ve gevrek bir yapı oluşturacağı için istenmez, çünkü bu durum kaplamada çatlaklara yol açmaktadır. Stabil olmayan kaplamalarda ondülasyon ve tekerlek izi deformasyonları meydana gelmektedir.

Rijitliğe etki eden faktörler, ısı ve yükleme hızıdır. Rijitlik de bitümlü bağlayıcı karışımları için ısı ve yükleme hızı etkisi altında gerilme ve deformasyon arasındaki ilişkidir. Isının artması, yükleme hızının düşmesi ile deformasyon oluşumunda artış meydana gelmektedir.

Dayanıklılık, bitümlü bağlayıcı karışımların trafik ve çevre koşullarının aşındırma etkisine karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanır. Esnek yol kaplaması, yaşlanma-sertleşme, agrega tanelerinin kırılması/ufalanması ve soyulma gibi etkilere karşı dayanıklılık göstermelidir.

Yorulma mukavemeti, kaplamanın tekerlek yüklerinin oluşturduğu tekrarlı gerilmelere çatlaklar oluşmadan karşı koymasıdır. Rijitlik, kaplama kalınlığı, bitümlü bağlayıcı miktarı, gradasyon ve yoğunluk gibi faktörlerin artması ile yorulma mukavemetinde de artış meydana gelmektedir.

Bitümlü karışımların esnekliği, zeminin ve temel tabakasının uzun dönemli oturma durumunda meydana gelecek çökmelere uyum sağlama yeteneği olarak ifade edilmektedir. Kaplama altındaki zeminde farklı oturmaların meydana gelmesi sonucunda oturma çatlakları gözlenmektedir.

Geçirimsizlik, kaplamanın içinden ya da dışından gerçekleşen hava ve su geçişinin ölçüsüdür. Geçirimsizliğin artması sonucunda hava ve suyun etkisi ile yaşlanma artar, soyulma mukavemeti azalır, donma-çözünme tekrarı ile agregalarda parçalanmalar meydana gelir.

Kayma direnci, karayolunda güvenli bir sürüş sağlayan, taşıt tekerleği ile yol yüzeyi arasında meydana gelen sürtünme kuvvetidir ve belli bir seviyede olması

gerekmektedir. Yüzey pürüzlülüğü azaldıkça kayma direnci düşerek sürüş güvenliği olumsuz etkilenir ve patinaj, savrulma, kayma veya durma mesafesi değerlerindeki olası artış kritik bir durum oluşturabilir. Özellikle yağışlı havalarda, yüksek taşıt hızlarında yol yüzeyi ile taşıt tekerleği arasında oluşan kayma direnci çok küçük değerlere ineabilmektedir (Şengöz, Tanyel, Görkem ve Kaçmaz, 2010; Kaçmaz, Topal, Şengöz ve Tanyel, 2015).

İşlenebilirlik, bitümlü bağlayıcıları karışımların serme ve sıkıştırma işlemleri sırasında göstermiş olduğu kolaylık olarak ifade edilmektedir. İşlenebilirliğin düşük olması sonucu, serme ve özellikle sıkıştırma sırasında zorluk yaşanmakta, bu nedenle yeterli sıkışmanın sağlanamaması sonucunda kaplamanın stabilitesinde düşüş yaşanmaktadır.

BÖLÜM ÜÇ

BITÜMLÜ BAĞLAYICI REOLOJİSİ

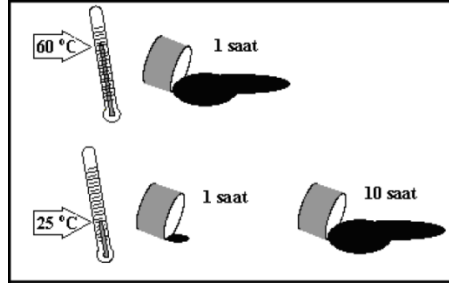
Reoloji, malzemelerin deformasyon karakteristiklerini sadece yüke bağlı olarak değil hem yüke hem de yükleme süresine bağlı olarak inceleyen bir bilimdir (Tunç, 2007). Bitümlü bağlayıcıların belirli bir sıcaklıktaki reolojisi, hem içeriği, yani malzemedeki hidrokarbon moleküllerinin kimyasal bileşimi, hem de fiziksel yapısı ile belirlenebilmektedir. Bu öğelerden bazılarının değişikliğe uğraması reolojik yapıda da değişiklik meydana gelmesine sebep olacaktır. Bitümlü bağlayıcı reolojisini anlayabilmek için, bileşim ve yapısının reolojiyi etkileyecek nasıl bir etkileşimde olduğu bilinmelidir (Whiteoak ve Read, 2003).

3.1 Bitümlü Bağlayıcıların Reolojik Davranışları

Bitümlü bağlayıcılar da reolojik malzemeler olduğundan gerilme ve deformasyon arasındaki ilişki hem yükün miktarı hem de yükün uygulama süresine bağlıdır. Viskoelastik malzemeler olmalarının yanı sıra bitümlü bağlayıcılar aynı zamanda termoplastik bir malzemedir. Bu bitümlü bağlayıcıların sıcaklık değişimlerine karşı da duyarlı oldukları anlamına gelmektedir. Gerilme ve deformasyon ilişkisi yükün miktarı ve uygulama süresinden etkilenirken, yükleme sırasındaki sıcaklık değeri de önem kazanmaktadır.

Bitümlü bağlayıcılar, yükleme hızlarına bağlı olarak göstermiş olduğu bu davranışlar sonucunda, yüklemenin kaldırılması ile oluşan deformasyonun bir kısmı elastik özelliğinden dolayı toparlanmakta, kalan kısmı ise viskoz özelliğinden dolayı kalıcı deformasyon haline dönüşmektedir.

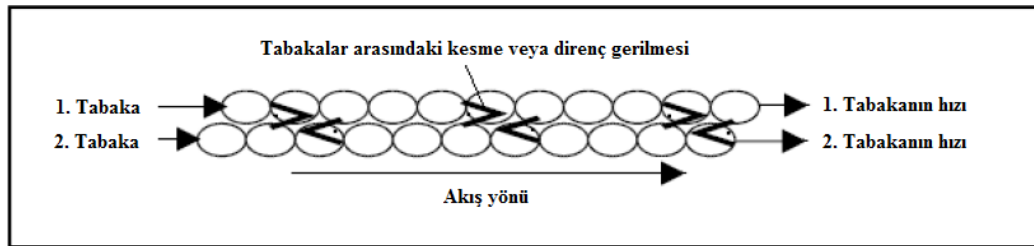
Bitümlü bağlayıcıya aynı yükleme değerinin farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanması ile farklı davranış sergilemesi beklenmektedir.



Şekil 3.1 Bitümlü bağlayıcının farklı süre ve sıcaklıklardaki davranışı (Altaş, 2002; McGennis, Anderson, Kennedy ve Solaimanian, 1995)

Şekil 3.1’de görüldüğü üzere aynı akış miktarı 60°C sıcaklıkta 1 saatte gerçekleşirken, 25°C sıcaklıkta ise gerçekleşmesi 10 saati bulmaktadır. Bu örnekten anlaşılmaktadır ki, bitümlü bağlayıcının yüksek sıcaklık ve kısa sürede göstermiş olduğu davranış, düşük sıcaklık ve uzun sürede yapmış olduğu davranışa eşdeğer olmaktadır (Geçkil, 2008).

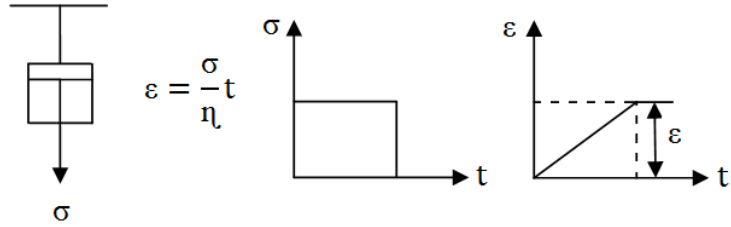
Özellikle yaz aylarında sıcak havalarda ya da yavaş hareket eden trafik ve ağır taşıtlar altında bitümlü bağlayıcılar viskoz sıvı gibi hareket ederek, daha akıcı davranırlar. Bitümlü bağlayıcıda meydana gelen bu yavaş akış hareketi güçlü bir mikroskop altında incelenebilirse, molekül tabakalarının birbiri üzerinde kayarak bu akışı meydana getirdiği görülebilir (Geçkil, 2008) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Bitümlü bağlayıcının moleküler düzeydeki akış hareketi (Berkers, 2005; Fitzgerald, 2000)

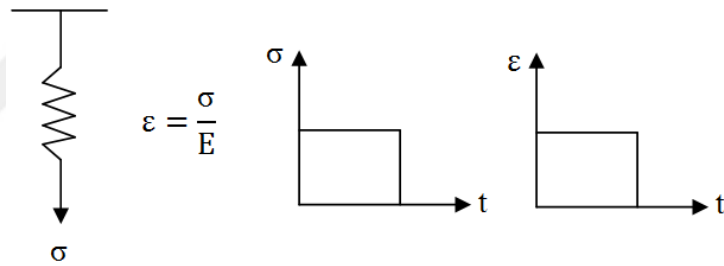
Viskoz malzemelere yük uygulandığında deformasyon başlar ve yükün uygulama süresince artmaya devam eder. Yük kaldırıldığında ise meydana gelen deformasyon kalkmaz ve kalıcı deformasyon oluşur (Şekil 3.3). Viskoz malzemelerin davranışlarını tanımlayabilmek için yağ kutusu modelleri kullanılmaktadır. İdeal gaz ve sıvı haldeki malzemeler viskoz davranış gösterirler ve şekil değiştirdikleri zaman

enerji depolayamazlar, şekil değişimleri geri dönüşümsüz ve kalıcıdır (Choquet, 1994).



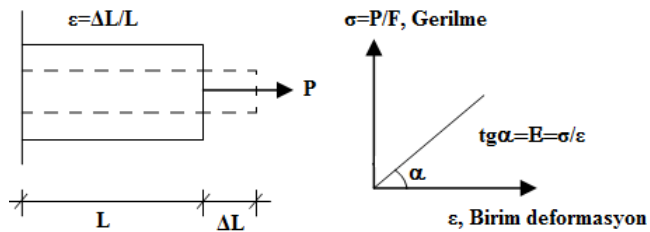
Şekil 3.3 Viskoz malzemelerde yük ve zamana bağlı kalıcı deformasyon oluşumu

Elastik malzemelere yük uygulandığında, yük miktarı ile doğru orantılı olarak deformasyon artar fakat yük kaldırıldığında deformasyon ortadan kalkarak malzeme eski haline geri döner (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Elastik malzemelerde yük ve zamana bağlı geçici deformasyon oluşumu

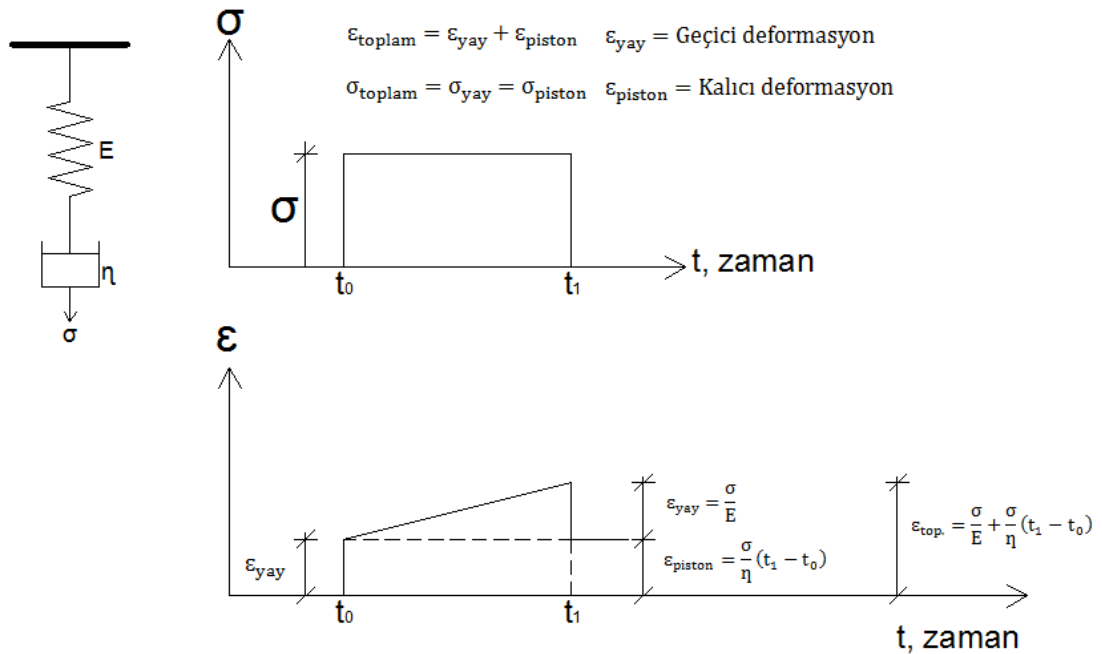
Bu tür malzemeler Hooke kanununa uyarlar ve yük-deformasyon arasında lineer bir ilişki bulunmaktadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Elastik malzemelerde yük-deformasyon ilişkisi

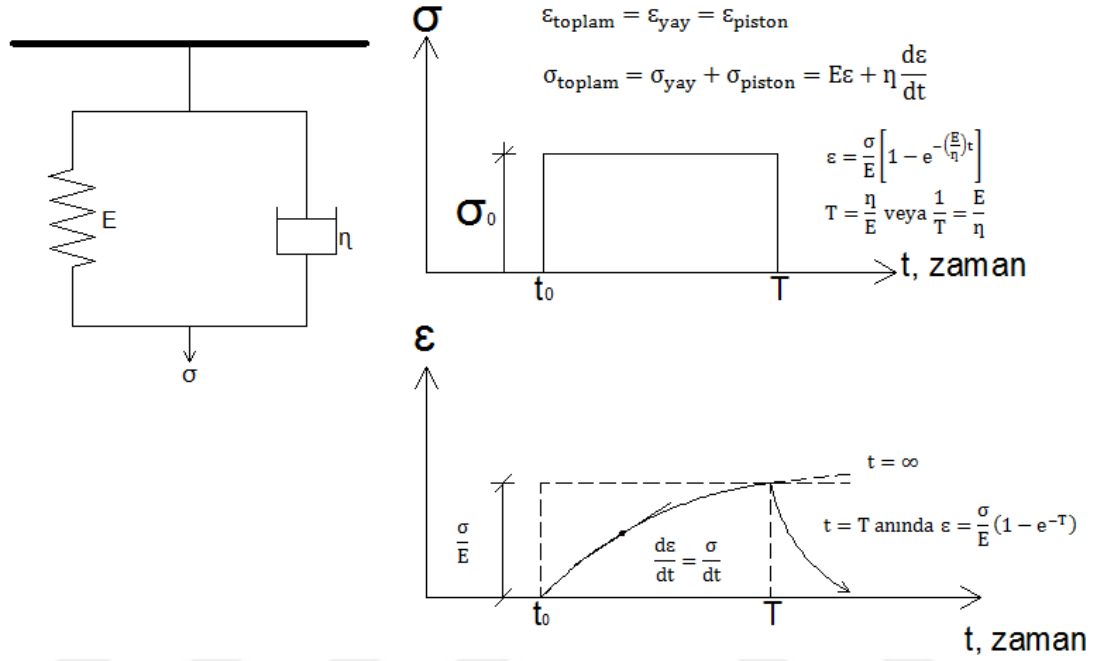
Viskoelastik malzeme davranışı, viskoz ve elastik davranışı bir araya getirmektedir. Bu davranışta malzeme hızlı yüklemeye maruz kaldığında elastik davranırken, yavaş bir yüklemeye maruz kaldığında ise viskoz davranış göstermektedir. Yükleme hızının orta hızda olduğu durumlarda ise viskoz ve elastik davranışların kombinasyonu şeklinde davranır. Viskoelastik malzemelerin davranışları, yağ kutusu ve yay elemanlarının birbirine farklı şekillerde bağlanması ile modellenenmektedir. Bu modellerle birlikte sünme ve gevşeme davranışları da incelenebilmektedir.

Viskoelastik malzemelerin davranışlarını incelemek için iki temel model; Maxwell ve Kelvin modeli kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, Maxwell modelinde birbirine seri olarak bağlanmış bir yay ve yağ kutusu bulunmaktadır (Şekil 3.6). Modelde yay sonsuz elastik yapısı sayesinde ilk kuvvet uygulanmasının ardından meydana gelen ani ve elastik deformasyonu temsil eder. Yükleme hızının devam etmesi ile deformasyon sonsuz viskoz özellikteki yağ kutusuna aktarılır. Yükleme hızının kaldırılmasının ardından yay eski haline döner, yağ kutusunun da hareketi durur ancak oluşan değişim geri dönmez, bu durum da meydana gelen kalıcı deformasyonu temsil etmektedir (Mezger, 2011).



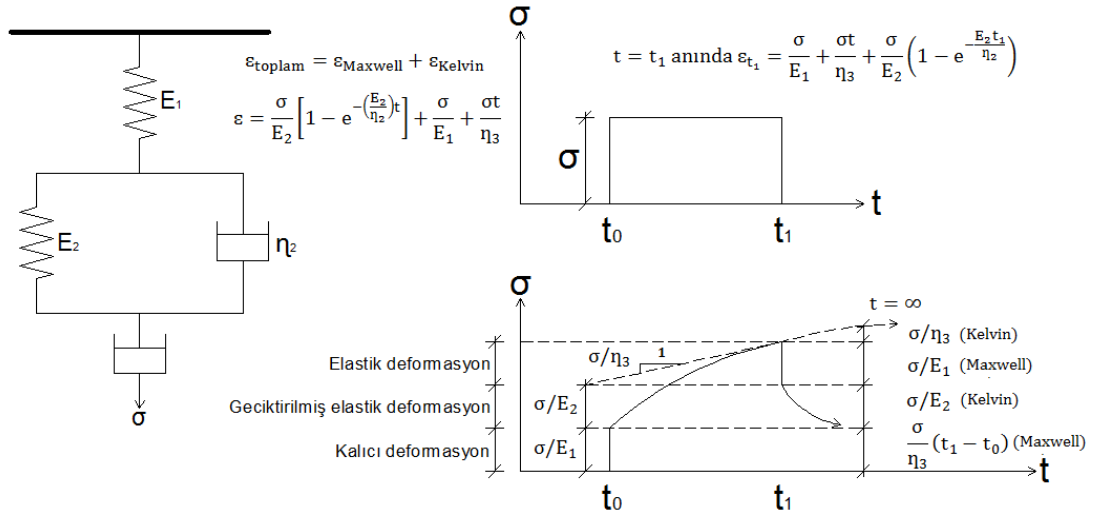
Şekil 3.6 Maxwell modelinde gerilme-deformasyon ilişkisi

Kelvin modelinde ise, aynı elemanlar bu kez paralel olarak bir araya gelmektedir (Şekil 3.7). Bu modelde yükleme uygulandığında deformasyon miktarı yavaş bir şekilde artarken, yük kalktığında ise deformasyonda yayın etkisinden dolayı hızlı bir azalma gözlenir.



Şekil 3.7 Kelvin modelinde gerilme-deformasyon ilişkisi

Bitümlü bağlayıcıları sıcak karışımların viskoelastik yapısını modellemekte bu iki modelin yetersiz kalması sonucu, bu iki model göz önünde bulundurularak bir seri halinde birbirine bağlanmıştır (Şekil 3.8). Oluşturulan bu model Burger modeli adını almıştır. Dört elemanlı bu modelde baştaki yay ani elastik deformasyonu, birbirine paralel olarak bağlanmış yay ve yağ kutusu zamana bağlı deformasyonu (viskoz ve gecikmiş elastik deformasyonu), sondaki yağ kutusu ise viskoz (kalıcı) deformasyonu temsil etmektedir.



Şekil 3.8 Burger modelinde gerilme-deformasyon ilişkisi

Bu tür reolojik modellerin sayısını arttırmak mümkündür fakat bu modeller tam olarak bitümlü bağlayıcıların reolojik davranışlarını temsil edememektedirler. Ancak bu modeller, viskoz ve elastik deformasyonların oluşumu ve gerilme-deformasyon-zaman ilişkisi ile ilgili genel bir fikir vermektedir (Tunç, 2007),

Akmaya karşı direncin düşük olduğu durumlarda esnek kaplamada ağır yük ve yüksek sıcaklıktan dolayı tekerlek izi meydana gelebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda ise bitümlü bağlayıcının termoplastik özelliğinden dolayı esnek kaplamanın çok sert ve kırılgan hale gelmesinden çatlaklar oluşabilmektedir (Sybilski, 1994). Reolojik özelliklerinden kaynaklanan bu deformasyonların; yüksek sıcaklıklarda tekerlek izi, düşük sıcaklıklarda ise çatlak oluşumlarının önüne geçilebilmek amacıyla bitümlü bağlayıcılara modifikasyon işlemi uygulanması gündeme gelmiştir.

BÖLÜM DÖRT

BITÜM MODİFİKASYONU

Bu bölümde; modifikasyonun amacı, bitümün modifikasyonunda kullanılan malzemeler ve polimerler hakkında genel bilgiler verilecektir.

4.1 Bitüm Modifikasyonu ve Amacı

Esnek yol kaplamalarında kullanılan bitümlü bağlayıcının veya karışımın performansını arttırmak ve deformasyon oluşumuna engel olmak amacıyla bağlayıcı içerisine çeşitli katkı maddelerinin belirli oranlarda ve şartlarda karıştırılmasına modifikasyon ismi verilmektedir (Malkoç, 2002).

Bitüm, reolojik yapısından dolayı viskoelastik özellik göstermektedir. Bu özelliği sayesinde kalıcı deformasyon ve çatlaklara karşı direnç göstererek kaplama performansı parametreleri üzerinde oldukça etkilidir. Yine bu özelliğinden dolayı, yüksek yükleme hızlarında (hızlı taşıt trafiği) elastik davranış gösterirken, düşük yükleme hızlarında (yavaş taşıt trafiği) viskoz davranış göstermektedir. Orta hızlarda ise elastik ve viskoz davranışı bir arada sergilemektedir (Hunter, 1994). Bitümlü bağlayıcı reolojisi bölümünde de ele alındığı gibi meydana deformasyonun bir kısmı elastik davranıştan dolayı toparlanmakta, kalan kısmı ise viskoz davranıştan dolayı kalıcı deformasyon haline gelmektedir.

Modifikasyon işlemi ile stabilite ve performans bakımından üstün nitelikli, daha uzun ömürlü, bakım-onarım maliyeti ve gereksinimi daha az olan esnek kaplamaların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Modifiye bitümlerin ve karışımların kullanım amaçları detaylandırıldığında, şöyle sıralanabilir;

- Düşük sıcaklıklar için daha yumuşak karışımlar elde etmek ve çatlakları azaltmak,
- Yüksek sıcaklıklar için daha sert karışımlar elde etmek ve tekerlek izinde oluşumunu azaltmak,
- Üretim sıcaklıklarında viskoziteyi düşürmek,

- İşlenebilirliği ve sıkışmayı iyileştirmek,
- Karışım dayanımını ve stabilitesini artırmak,
- Karışımın aşınma dayanımını iyileştirmek ve agregaların kaplamadan ayrılmasını azaltmak,
- Kaplamada oluşan düşük sıcaklık çatlaklarını azaltmak,
- Karışımın yorulma dayanımını iyileştirmek,
- Asfalt betonu kalitesini yükseltmek,
- Yaşlanmış bitümlü bağlayıcıyı tekrar gençleştirmek,
- Marjinal agregaların kullanımı sağlamak,
- Bitümlü bağlayıcının ömrünü uzatmak,
- Agregalar üzerinde daha kalın bitümlü bağlayıcı filmi oluşturmak,
- Yapışmayı iyileştirmek ve asfalt çimentosunun agregaların yüzeyinden soyulmasını azaltmak,
- Kaplamada meydana gelen kusmayı azaltmak,
- Geliştirilmiş çatlak dolgusu sağlamak,
- Yakıt dökülmelerine karşı dayanımı arttırmak,
- Yaşlanmaya ya da oksidasyona karşı dayanımı artırmak,
- Kaplama tabakalarının kalınlığı azaltmak,
- Kaplamanın ömür-döngü maliyetini azaltmak
- Kaplamaların tüm performansını geliştirmek (Orhan, 2012).

Bitümlü bağlayıcılar üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde de son zamanlarda, bitüme bitüm yapısına uygun bazı katkıların ilave edilmesi ile bitümün reolojik davranışlarında olumlu yönde bir etkilenme olduğu görülmüş, katkılar sayesinde bitümün özelliklerinin iyileştiği ve performansının geliştiği görülmüştür. Kullanılan katkılar arasında en yaygın rastlanan malzemelerin polimerler olduğu görülmektedir. Bunun sebebi polimer katkıların bitümün elastiklik özelliğini arttırması, böylece bitümü deformasyonlara karşı daha dayanıklı hale getirmesidir.

4.2 Bitüm Modifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinden Beklenen Özellikler

Modifikasyon işleminde kullanılacak olan katkıların ve modifiye bitümlerin sahada uygulanmasında etkili, uygun ve ekonomik olması açısından bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Kolay elde edilebilir olmalıdır,
- Bitümle homojen bir şekilde karışabilmelidir,
- Bitüm karışım sıcaklığında özelliklerini kaybetmemelidir,
- Yüksek karıştırma ve serme sıcaklıklarında bitümü çok fazla viskoz hale getirmemeli, yüksek yol sıcaklıklarında akışkanlığa karşı dirençlerini arttırmalıdır,
- Düşük sıcaklıklarda bitümün çok kırılgan ya da sert olmasını önlemelidir,
- Ekonomik olmalıdır.

Bitümün modifiye edilmesi için katkı arayışına girildiğinde, bu özellikler mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır.

4.3 Katkı Maddeleri ve Sınıflandırılması

Bitümlü bağlayıcıların modifiye edilmesinde farklı türlere ait katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Tablo 4.1’de farklı katkılar ve modifikasyon sonucu göstermiş oldukları etkiler görülmektedir.

Tablo 4.1 Modifikasyonda kullanılan katkı malzemelerinin sınıflandırılması (İlcalı, 2001)

Türü		Örnekler	Katkının bağlayıcı üzerindeki etkisi
Filler		- Mineral filler - Kireç - Portland çimentosu - Uçucu küller - Karbon siyahı - Sülfür	Sertleştirme
Genleştirici (ekstender)		- Sülfür - Lignin (odun özü)	Sertleştirme
Kauçuk (Elastomer)	Polimerler	- Stiren-Butadien-Stiren (SBS) - Stiren-Butadien-Rubber (SBR) - Doğal kauçuk - Dönüştürülmüş kauçuk - Atık tekerlek lastikleri	-
Plastik (Plastomer)		- Polietilen - Polipropilen - Etil-Vinil-Asetat (EVA) - Polivinil Klorid (PVC)	Sertleştirme
Bileşim		Kauçuk ve plastik gruplarındaki polimerlerin karışımı	-
Fiber		- Doğal: Asbest - Taş yünü - Yapay: Polipropilen - Polyester - Fiberglas	Sertleştirme
Oksidan		Manganez tuzu	Sertleştirme
Antioksidan		- Kurşun karışımları - Karbon - Kalsiyum tuzu	Yumuşatma
Hidrokarbon		- Yeniden kullanma ve gençleştirme yağları - Doğal asfaltlar	Yumuşatma veya sertleştirme
Soyulma Önleyici		- Aminler - Kireç	Yumuşatma

Modifiye bitüm ve karışımların kullanımının yaygınlaşması ile birlikte son yıllarda yapılan çalışmalarda, tüm bu katkı türlerinin arasında polimer katkı malzemelerinin ön plana çıktığı görülmektedir. Polimer türü modifiye edici katkıların kullanımı ile yüksek ve düşük sıcaklıklarda bitümlü bağlayıcının sıcaklık

duyarlılığı ve fiziksel özellikleri iyileştirilerek bitümlü bağlayıcı ile üretilen karışımın nihai performansını arttırması sağlanmaya çalışılmıştır (Jahromi ve Khodaii, 2009). Polimere ait bir sınıflandırılma Tablo 4.2.'de sunulmuştur.

Tablo 4.2 Polimer katkı türleri (Ilıcalı, 2001)

Polimer katkı türü		Örnekler
Plastomerler	Termoplastikler	Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polivinil Klorid (PVC), Polistiren (PS), Etilen Vinil Asetat (EVA)
	Termosetler	Epoksi reçine, polyester reçine
Elastomerler	Doğal kauçuklar	
	Yapay elastomerler	Sentetik Butadien kopolimer (SBR), Stiren Butadien Stiren kopolimer (SBS), Etilen Prokplendien harmoliper (EPDM), İsoipren kopolimer (IIR)
İşlenmiş kauçuklar		
Fiberler		Polyester, Fiberler, Polipropen Fiberler

Tablo 4.2'de görüldüğü üzere birçok farklı polimer katkılı bitümlü bağlayıcıların modifiye edilmesinde kullanılmaktadır. Bu farklı polimer türleri arasında en yaygın olarak kullanılanların elastomer grubuna ait SBS ve plastomer grubuna ait EVA olduğu söylenebilir.

Elastomerler, sahip oldukları esneklik ve mukavemeti üç boyutlu ağların fiziksel olarak çapraz şekilde bağlanmaları sonucu elde etmektedirler. Bu, polistiren uç bloklarının ayrı ortamlarda toplanması ve üç boyutlu polibutadien ya da polisopren kauçuklu sistemi oluşturmaların kaynaklanmaktadır. Polimere mukavemet kazandıran bileşen, polistiren uç bloklardır, orta bloklar da malzemeye yüksek derecede esneklik sağlamaktadır (Vonk ve Gooswilligen, 1989).

Plastomerler, bitüm ile karıştırıldıkları zaman ortam sıcaklığında birleşerek, karışımın viskozitesinde artış meydana getirirler. Ancak, plastomerler bitümün

elastisitesini elastomerler kadar belirgin şekilde arttıramazlar. Isıtıldıklarında, ayrışma ve soğuma sonucu kaba bir dağılım oluşmasına sebep olurlar (Hoban, 1987).

Yapılan polimer modifikasyonu ile polimer modifiye bitümlü kaplamalar tekerlek izi, termal çatlaklar, yorulma çatlakları, yaşlanma ve sıcaklık duyarlılığına karşı yüksek dayanım gösterirler (Golestani, Nejad ve Galooyak, 2012). Polimer modifiye bağlayıcılar yüksek gerilmelerin görüldüğü yoğun trafiğe sahip kavşaklarda, araçların tartıldığı istasyonlarda ve havaalanlarında da başarıyla kullanılmaktadır (Yıldırım, 2007).

Tüm bu performans iyileşmelerini elde edebilmek için, bitümün polimer ile karıştırılması işlemi çok önemli bir aşamadır. Bitümün polimerle modifiye edilmesinde; karıştırma aracı, süre, sıcaklık, hız ve katkı yüzdesi gibi parametreler bitümlü bağlayıcının fiziksel ve kimyasal yapısında farklılıklar meydana getirmektedir. Sahip olması istenen özelliklerde ve stabil bir modifikasyon elde etmek bu parametrelerle ilişkilidir (Kök, Yılmaz, Kuloğlu ve Şengür, 2011). Bu konuda literatürde farklı çalışmalar yapılmış ve farklı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada bitüm modifikasyonunda düşük ve yüksek olmak üzere iki farklı karıştırma hızı denenmiş, yüksek karıştırma hızının stabil bir karışım elde etmede önemli olduğu ancak bunun yaşlanmaya sebep olarak reolojik özellikleri değiştirdiği görülmüştür (Lepe, Boza, Gallegos, Gonzalez, Munoz ve Santamari, 2003). Başka bir çalışmada ise, farklı SBS oranları için farklı sıcaklık ve karıştırma hızları uygunmuş, düşük polimer içeriğinde 180°C ve 1200 rpm hızda homojen bir dağılım elde edilirken, yüksek polimer içeriğinde bu durumun tersi olabileceği belirtilmiştir (Navarro, Partal, Boza ve Gallegos, 2005). Bu bilgiler ışığında, belirlenen parametrelerin etkilerini daha iyi yorumlayabilmek için polimer modifiye bitüm katkılarının bitüm fazındaki dağılımı ve kalitesi yani morfolojik yapıları da incelenmelidir. Morfolojik yapı mikroskop görüntüleri alınarak incelenebileceği gibi farklı görüntüleme teknikleri ile de analiz edilebilir.

Polimer modifikasyonu ile sağlanan iyileştirmelerin yanında, polimer modifiye bitümlerde meydana gelen bazı olumsuz özelliklerini giderebilmek için, günümüzde

giderek gelişen nanoteknoloji sayesinde nanomalzeme katkıların da bitüme ve bitümlü karışımlara ilave edilmesi söz konusu olmuştur. Yeni bir çalışma alanı oluşturan bu konu ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar, hangi malzemelerin hangi karıştırma koşullarında kullanıldığı gibi bilgiler Bölüm 5’te detaylı bir şekilde sunulmuştur.



BÖLÜM BEŞ

NANOMALZEMELERİN BİTÜMLÜ BAĞLAYICILARIN MODİFİYE EDİLMESİNDE KULLANIMI

5.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler

Nanonun Latince'deki kelime karşılığı çok küçük boyutlu demektir, bilimsel anlamda ise metrenin milyarda biri anlamına gelen ölçü birimidir. Yani bir nanometre, 1×10^{-9} metre değerine karşılık gelmektedir. Nanomalzeme, üç boyutu da nanometre ölçeğinde olan bir tür malzeme ya da bileşiktir. Nanomalzemelerin özellikleri, küçük boyutları ve yüksek yüzey alanları sayesinde normal boyutlu malzemelere göre daha farklı ve üstündür (Yao, You, Li, Goh, Lee ve Yap, 2013). Nanoteknoloji ise, mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkan teknolojilerdir ve 1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan atılmıştır.

Nanoteknoloji;

- Yaklaşık 1 nanometre ile 100 nanometre aralık ölçeğinde maddenin atomik, moleküler veya makromoleküler seviyelerde kontrolüdür.
- Küçük ve/veya orta büyüklükte olmalarından dolayı yeni özelliklere ve fonksiyonlara sahip olan yapıları, cihazları ve sistemleri meydana getirmektedir.
- Spesifik olarak bu boyut aralığında bulunan özelliklerden yararlanmak için yeni malzemelerin ve uygulamaların geliştirilmesine işaret eder (Ghile, 2006).

Nanoteknoloji genel amaçlı bir teknoloji olarak tanımlanabilir. Bunun sebebi gerçekleştirilmesi durumunda hemen hemen tüm sektörlerde ve toplumsal her alanda kullanılabilecek olmasıdır. Böylece daha iyi yapılmış, daha temiz, güvenli ve daha uzun süre sağlamlığını koruyan ürünlerin evlerde, iletişimde, tıpta, ulaşım, tarım ve endüstride kullanılabilirliği sağlanabilecektir. Nanoteknolojinin gelişimiyle birlikte yalnızca daha iyi ürünler değil, daha da gelişmiş ürünlerin ortaya çıkması söz konusudur.

5.2 Polimerik Nanokompozitler ve Üretimi

Nanomalzemeler tek başlarına kullanılabildikleri gibi polimerlerle birlikte kompozit oluşturularak da kullanımları oldukça yaygındır. Günümüzde sıkça farklı alanlarda kullanımına rastladığımız polimer kompozitler, sahip oldukları hafiflik, yüksek mukavemet, kimyasal açıdan inertlik, kolay işlenebilirlik ve geri dönüşüm gibi üstün özellikleri sayesinde endüstriyel ve akademik anlamda gittikçe artan öneme sahiptirler. Konu ile ilgili yapılan çalışmaların artmasıyla, gelişimleri ve özellikleri de iyileşmektedir (Morawiec, Pawlak, Slouf, Galeski, Piorkowska ve Kranikowa, 2005; Stadtmueller, Ratinac ve Ringer, 2005; Turhan, 2010).

Toyota araştırma grubunun 1960'lı yıllarda yapmış olduğu naylon 6/montmorillonit kompozitinin üretilmesi, literatürde polimer kompozitler alanında yapılan ilk çalışma olarak anılmaktadır. Naylon 6'ya %4 oranında montmorillonit ilave edilmesiyle sentezlenen bu kompozitin mükemmel performansa sahip olduğu ve polimer türü nanokompozitlerin kendilerine özgü mekanik, termal, bariyer, optik, elektrik ve manyetik özelliklere sahip oldukları görülmüştür (Golebiewski, Rozanski, Dzwonkowski ve Galeski, 2008; Morawiec ve ark., 2005; Stadtmueller ve ark., 2005; Turhan, 2010). Yapılan bu çalışma gelecek araştırma ve çalışmalar için öncü niteliğinde olmuştur.

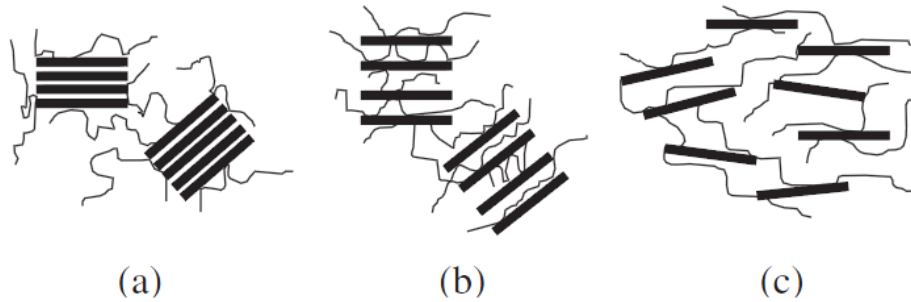
Nanokompozit malzemelerin, iyi görünüme sahip olmaları, diğer malzemelerle uyum sağlamaları, kolay imal edilebilirlikleri, yüksek üretim miktarları, düşük maliyetleri, kaliteli olmaları, uzun kullanım süreleri, iyi performans göstermeleri, korozyon olmayan hammadde temin kolaylıkları ve çok iyi fiziksel-kimyasal özellik göstermeleri gibi sebepler üzerlerindeki ilginin artmasına yol açmıştır. Böylece nanokompozit malzemeler ticari olarak üretilebilme potansiyeline sahip bir malzeme grubu olarak tanımlanabilmektedir (Turhan, 2010).

Gelecekte de bu alanda yapılan çalışmaların artmasıyla birlikte polimer/kil nanokompozitlerin kullanımının daha ucuz hale gelerek geniş alana yayılması beklenmektedir.

Nanokompozitler bir matris içerisinde nanometre boyutunda parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Nano parçacıklar bu malzemelerin içerisinde değişik şekillerde bulunarak farklı kompozit yapılar oluşturmaktadırlar. Üç farklı tipte yapı vardır. Bunlar;

- Mikro nanokompozit ya da geleneksel kompozit (Phase-seperated)
- Aralanmış tabakalı yapıda nanokompozit (Intercalated structure)
- Dağılmış yapıda nanokompozit (Exfoliated structure)

Mikrokompozit yapıda, polimer kil tabakası arasına giremez ve killer yığın halinde bulunurlar. Aralanmış tabakalı nanokompozit yapıda polimer zincirleri kil tabakası arasına yerleşmiştir. Dağılmış yapıda ise kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmış ve polimer matrisine dağılmıştır, bu sayede polimer/nanokil etkileşimi en üst düzeydedir. Bu yapıların şematik olarak gösterimi Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1 Farklı yapıdaki nanokompozitler (a) Mikrokompozit (b) Aralanmış tabakalı yapıli nanokompozit (c) Dağılmış yapıli nanokompozit (Kim ve Palomin, 2011)

Oluşan nanokompozitler, saf polimerlerle karıştırıldıklarında önemli derecede gelişmiş mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedirler, ayrıca bunun yanı sıra ısı kararlılığına sahiptirler (Şen, Palancıoğlu ve Aldaş, 2010).

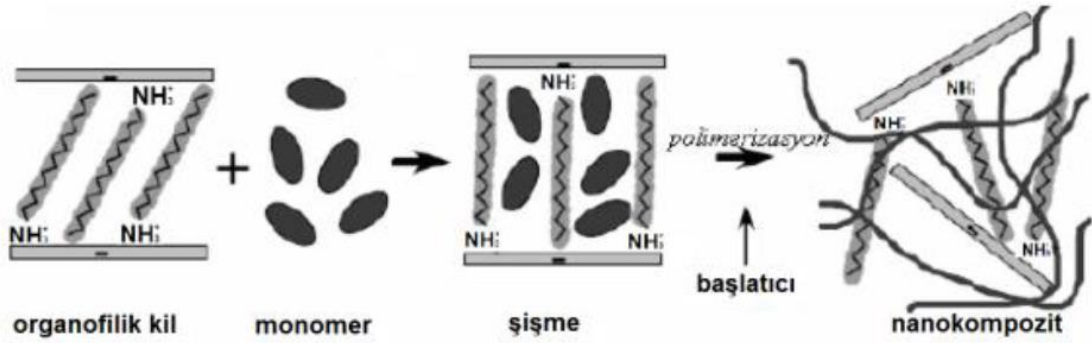
5.2.1 Polimer/Kil Nanokompozit Üretim Yöntemleri

Polimer-kil nanokompozitlerinin elde edilmesinde kullanılan üretim yöntemleri üçe ayrılmaktadır. Bunlar eş-anlı (in-situ) polimerizasyon, çözeltide harmanlama ve eriyik harmanlama yöntemleridir.

5.2.1.1 Eş-anlı (In-situ) Polimerizasyon

Polimer-kil nanokompozitlerinin elde edilmesinde kullanılan üretim yöntemlerinden biri olan bu yöntem ilk olarak Toyota araştırma ekibi tarafından ϵ -kaprolaktam monomeri ile kilden naylon 6 kompoziti üretimi yapılırken kullanılmıştır. Bu üretim yöntemi termoset polimer matris kullanılarak kil katkılı kompozit üretiminde en etkili yöntem olarak bilinmektedir (Atagür, 2016).

Yöntemde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır (Şekil 5.2). Sonrasında, kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon koşulları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu sağlanır. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması gerçekleştirilmektedir (Durmuş, 2006).

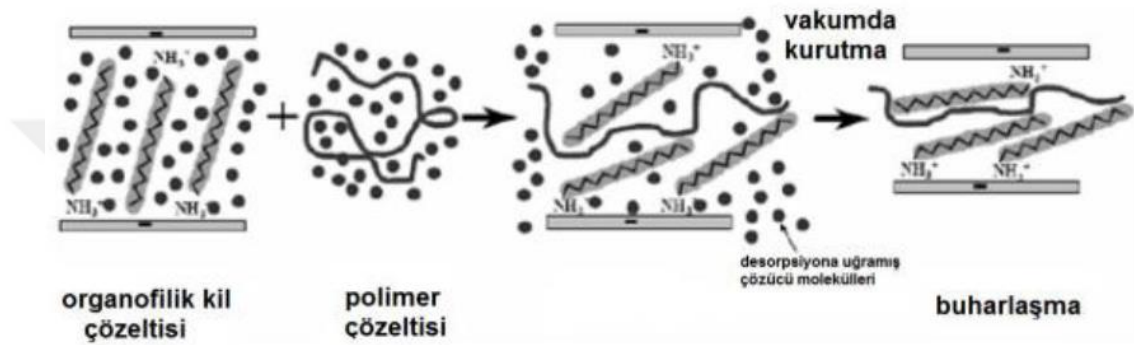


Şekil 5.2 Eş-anlı (In-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000)

Literatürde, poliolefin-kil nanokompozitlerinin eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile elde edilmesiyle ilgili çalışmalar bulunmakta fakat genellikle karmaşık dolgu-reaksiyon sistemi-katalizör-proses ilişkileri ve yöntemin zor olması sebebiyle tercih edilirliliği azdır (Durmuş, 2006).

5.2.1.2 Çözeltide Harmanlama

Çözeltide harmanlama yönteminde kil, polimerin çözünebileceği bir çözücü içerisinde dağıtılır. Kil tabakaları arasındaki etkileşimlerin zayıf olmasından dolayı dağılımları kolay gerçekleşir. Daha sonra bu tabakalar arasına polimerin adsorplanması sağlanır ve çözücünün buharlaştırılması sonucunda polimer nanokompozit elde edilmiş olur.



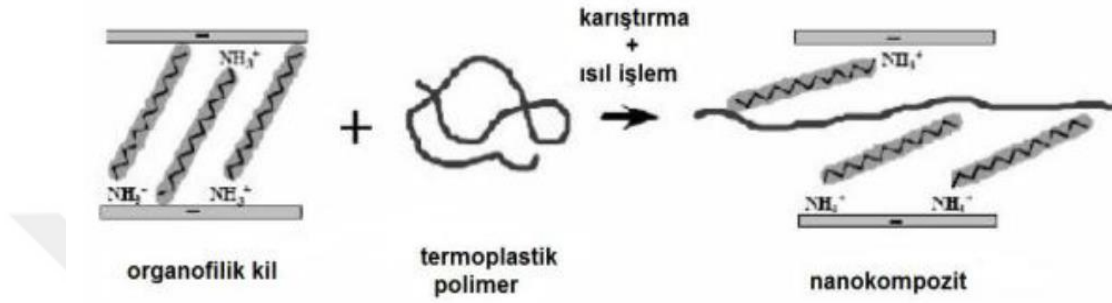
Şekil 5.3 Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000)

Şekil 5.3'te görülmekte olan polimerin çözülmüş halde bulunduğu çözücü sistemlerinde silikat tabakaları da şişmiş durumda bulunmaktadır. Polimer çözeltisi ve tabakalı silikat çözeltileri bir araya geldiklerinde polimer zincirleri kil tabakaları arasına girerek çözücü molekülleri ile yer değiştirirler (Ray ve Okamoto, 2003). Kil tabakaları arasındaki etkileşimlerin zayıf olmasından dolayı dağılım kolay gerçekleşir. Polimerlerin çözelti ortamında org-kil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin nüfuz etmesi ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun yöntem olmasına rağmen, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması sebebiyle fazla tercih edilmemektedir (Durmuş, 2006).

5.2.1.3 Eriyik Harmanlama

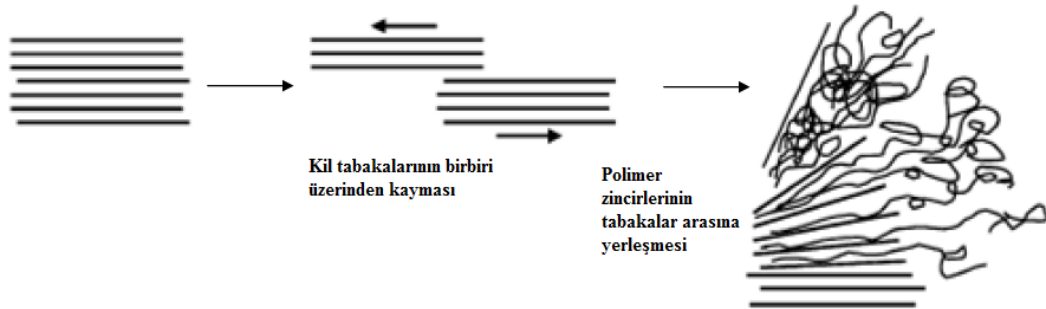
Eriyik harmanlama yöntemi için geleneksel polimer üretim yöntemi kullanılmakta ve bu yöntem hem eş-anlı polimerizasyon hem de çözeltide harmanlama

yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Yöntemde organik çözücü kullanılmadığından çevreye zararlı atıklar ortaya çıkmamaktadır. Ayrıca ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi endüstriyel prosesler için de uygun bir yöntemdir (Ray ve Okamoto, 2003). Yine bu yöntem ile çözünmeyen veya polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerlerle de nanokompozit üretilmesi sağlanır.



Şekil 5.4 Eriyik harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000)

Şekil 5.4'te görüldüğü üzere termoplastik polimer, kil ile uygun sıcaklıklarda eriyik halinde karıştırılarak, polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girmesi sağlanmaktadır.

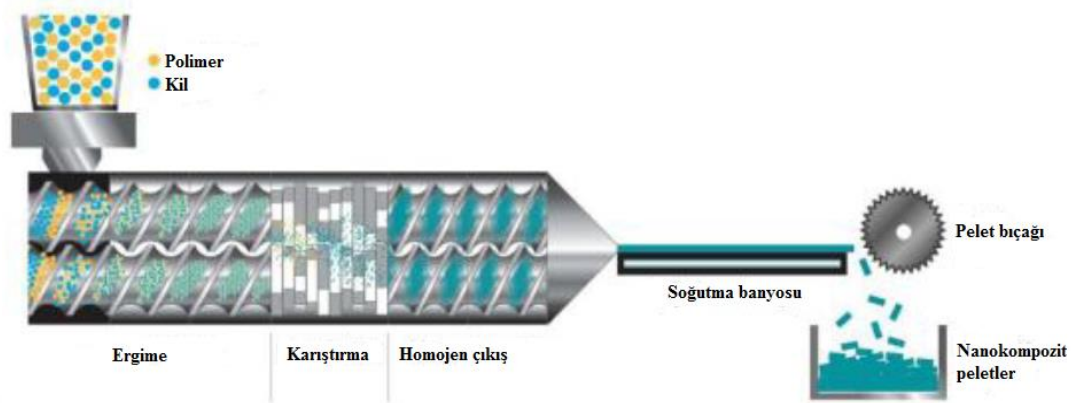


Şekil 5.5 Kil tabakalarının eriyik harmanlama yöntemi ile birbirinden ayrılması ve polimer zincirlerinin tabakalar arasına yerleşmesi (Dennis, Hunter, Chang, Kim, White, Cho ve Paul, 2001)

Şekil 5.5'te kil tabakalarının birbirinden uzaklaşarak ayrılması sonucunda açılan bu kısımlara polimer zincirlerinin nüfuz etmesi şematize edilmiştir.

Eriyik haldeki polimere kil ilave edilmesi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir olup, bu yöntemde, polimer matris içerisine organokil karışımı ekstrüder aracılığıyla ile

sağlanır (Şekil 5.6) (Zhao, Qin, Gong, Feng, Zhang ve Yang, 2005; Lertwimolnun ve Vergnes, 2006).

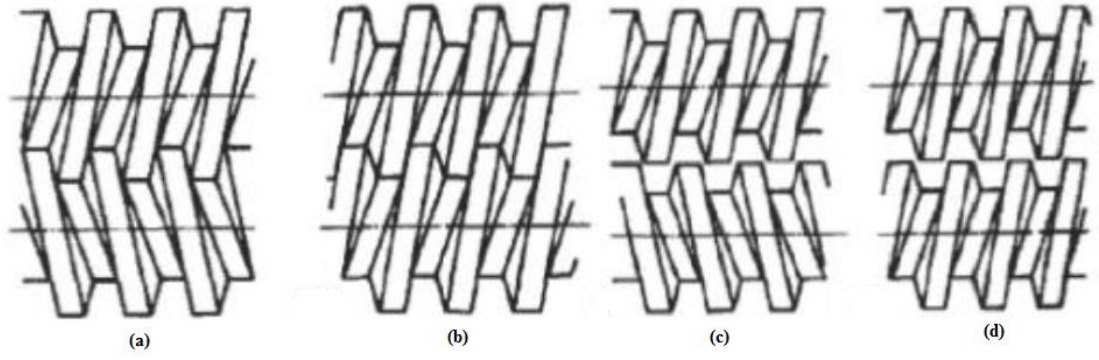


Şekil 5.6 Çift vidalı ekstrüzyon cihazı (Atagür, 2016)

Ekstrüderler genel olarak, granül plastiğin koyulduğu bir besleme hunisi, üzerinde elektrikli ısıtma düzeni bulunan helezon (sonsuz vida) haznesi, hatvesi ve diş yüksekliği değişken olan bir helezon bazen de birden fazla uç kısma bağlı bir kalıp ile kontrol sistemi ve diğer yardımcı kısımlardan oluşmaktadırlar (Atagür, 2016).

Ekstrüzyon işleminde helezonun dönmesi ve gövdenin ısıtılması ile eriyen plastik maddenin öne doğru hareket etmesi sonucunda ileriye doğru bir basınç birikimi meydana gelir. Bu basınç değeri, besleme hunisi boğazında sıfır iken cihazın çıkış kısmında ise en yüksek değere ulaşmaktadır. Plastik eriyik halde helezon kanallarından geçerken homojenize olur. Kalıptan çıkan plastik genel olarak su banyolarında soğutulularak deforme olmasının önüne geçilmeye çalışılır. Helezonun en önemli özelliği boyunun çapına oranıdır ve L/D ile ifade edilir. Yüksek sıcaklıklarda ekstrüzyon işlemi yapılacaksa bu oran daha yüksek değerde tercih edilir, genele bakıldığında ise 24/1 oranı sık kullanılır (Durademir, 2011).

Tek ya da çift vidalı ekstrüderler mevcut olduğu gibi daha iyi karışım elde etmek için çift vidalı ekstrüderler daha çok tercih edilmektedir. Çift vidalı ekstrüderlerin vida tasarımları değişik şekillerde olabilir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 a) zıt yönde dönen (temaslı), b) aynı yönde dönen (temaslı), c) zıt yönde dönen (temassız) ve d) aynı yönde dönen (temassız) farklı ekstrüder vida çeşitleri (Crawford, 1998)

Eriyik harmanlama yönteminin pratik ve ekonomik olması gibi avantajlarının yanı sıra, ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme üretimlerinde genel olarak malzemenin ekstrüderde kalma süresinin kısa olması, bu durumun etkin ve homojen bir kil-polimer karışımı oluşumu ve kil tabakalarının polimer yapı içinde tamamen dağılımını sınırlaması gibi sorunlar da bulunmaktadır. Ayrıca, yüksek şekillendirme sıcaklığı gerektiren termoplastikler için yüksek harmanlama sıcaklıklarında kil tabakaları arasındaki organik grupların dekompozisyonu ve buna bağlı olarak tabaka genişliğinin azalmasına bağlı olarak polimer zincirlerinin tabakalar arasına nüfuz etmesinin zorlaşması da, bir başka sorun olarak ortaya çıkmaktadır (Durmuş, 2006).

Kil dağılımını belirleyen proses değişkenleri, malzemenin ekstrüderde kalma süresi (residence time), kalma süresi dağılımı (residence time distribution) ve proses viskozitesi (shear intensity) olarak tespit edilmiştir (Dennis ve diğer., 2001). Bu parametreler dikkate alındığında, polimer-kil nanokompozitlerinin üretiminde özellikle eriyik harmanlama yöntemi için uygun uyumlaştırıcıların, bileşimin ve üretim koşullarının seçimi, nanokompozit yapının elde edilmesi için büyük önem taşımaktadır (Durmuş, 2006).

5.3 Nanomalzeme ve Nanokompozit Katkıların Bitümlü bağlayıcıların Modifiye Edilmesinde Kullanımı

Bitümlü bağlayıcı modifikasyonu, malzemenin adezyon, sıcaklık duyarlılığı, sürtünme özellikleri, oksidasyon dayanımı, yaşlanma dayanımı ve durabilite gibi performans özelliklerinin geliştirilmesini gerektirmektedir (Fang ve diğer., 2013). En yaygın kullanıma sahip olan polimer katkılarla modifikasyon yapılarak bitümlü bağlayıcının performansı geliştirilmeye çalışılmıştır. Yapılan modifikasyonlar sonucunda performans gelişimi sağlansa da özellikle yüksek depolama sıcaklıklarında, polimer ve bitüm arasındaki zayıf uyumdan kaynaklanan ayrışmalar olduğu görülmüştür (Galooyak, Dabir, Nazarbeygi ve Moeini, 2010; Golestani ve diğer., 2012; Topal, Sureshkumar, Şengöz ve Polacco, 2012). Bu istenmeyen bir durumdur, dahası modifiye bitümün hizmet ömrü sırasında değişen iklim şartları ve sıcaklıklar, ultraviyole ışınlar ve yaşlanması halinde, uyumsuzluk sonucu zayıflayan bağlar sebebiyle daha da kötüleşecektir (Galooyak ve diğer., 2010).

Son yıllarda, modifikasyonda meydana gelen bu sorunlar ve bitümlü bağlayıcı performansını daha fazla geliştirmek için yeni katkı maddeleri arayışı üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu noktada, gelişen nanoteknoloji ile birlikte farklı alanlarda kullanılmaya başlanan çeşitli nanomalzemeler, bitümlü bağlayıcıların modifiye edilmesi alanına da dahil edilmiştir. Böylece modifikasyon için farklı nanomalzemelerin eklenmesi ile bitümlü bağlayıcıların termal, mekanik ve bariyer özelliklerinde önemli iyileşmeler olduğu görülmüştür (Golestani ve diğer., 2012; Jasso, Bakos, MacLead ve Zanzotto, 2013). Bunu sağlayan, nanomalzemelerin normal boyutlardaki diğer malzemelere göre küçük boyut ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları sayesinde daha farklı ve üstün özellikler göstermeleridir (Yao ve diğer., 2013)

Literatürde nanomalzemelerin tek başına bitümlü bağlayıcı katkısı olarak kullanıldığı çalışmalar olduğu gibi polimer modifiye bitümlü bağlayıcılar içinde katkı olarak kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmalar incelendiğinde, nanomalzeme ve polimer türü, katkı oranları, karıştırma yöntem ve

koşulları gibi modifiye bitümlü bağlayıcı üretim parametrelerinin değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde nanomalzeme katkı olarak daha çok nanokillerin kullanıldığı ve özellikle tabakalar arası mesafenin açılabilmesinin yüksek olduğu smektit kil grubuna ait olan montmorillonitin kullanımının oldukça yaygın olduğu görülmektedir. Bu kil türü, hem polimer modifiyeli bağlayıcıların hem de saf bitümlü bağlayıcıların performansının geliştirilmesinde kullanılmıştır. Nanomalzeme ve nanokompozit katkıların bitümlü bağlayıcıların modifiye edilmesinde kullanımı ile ilgili literatür araştırması yapılmış ve literatürdeki çalışmalar özetlenmiş halleriyle aşağıda sunulmuştur.

Ghile (2006); tez çalışmasında nanofill ve cloisite olmak üzere iki tip nanokil modifikasyonu önermiştir. Nanokiller %3 ve %6 oranlarında kullanılmıştır. İlk olarak nanokiller için mikroskopik ve X-ray analiz testleri uygulanmıştır. Daha sonra nanokillerin bağlayıcı karakteristikleri üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Bunun için yaşlanmamış ve yaşlanmış bitümlerde dinamik kesme reometresi ile reolojik özellikler belirlenmiştir. Daha sonra, modifikasyonun karışım üzerindeki etkilerini görmek için sırasıyla indirekt çekme testi, yorulma dayanımı testi, dinamik sünme testi ve elastik modül deneyleri uygulanmıştır. Cloisite, sertliği ve tekerlek izi dayanımını geliştirmiş, nanofill ise kısa ve uzun dönem yaşlanma dayanımını geliştirmiştir. Bunun yanında nanokil modifikasyonu ile özellikle düşük sıcaklıklarda yorulma dayanımı performansında olumsuz etki gözlenmiştir.

Xuan (2007) çalışmasında; bitümlü bağlayıcı/tabakalı silikat nanokompozitleri eriterek karıştırma ile normal tabakalı silikat ve organik modifiyeli tabakalı silikat olarak hazırlamıştır. Fiziksel özellikler, dinamik reolojik özellikler ve stabilite özellikleri araştırılmıştır. Yaşlanma öncesi ve sonrası viskozite, penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri incelenmiş, mikro yapıları ve dağılım durumları analiz edilmiştir. Tabakalı silikatların ilavesi ile yumuşama noktası, viskozite ve depolama stabilitesi değerleri gelişmiştir. Dahası, modifiye bitümlü bağlayıcı yüksek kompleks modülü ve düşük faz açısı değerleri göstermiştir. Organik modifiyeli tabakalı

silikatlar normal tabakalı silikatlarla kıyaslandığında, yumuşama noktası ve tekerlek izi dayanımı gelişiminde daha önemli bir etki gösterdiği görülmüştür.

Polacco ve diğer. (2008); çalışmalarında polimer olarak SBS, kil minerali olarak da organik modifiyeli montmorillonit (Cloisite 20A) kullanılmıştır. Polimer ve kilin bitüme karıştırılması iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak polimer ve kil karıştırılarak nanokompozit elde edilmiş, elde edilen nanokompozit bitüme eklenmiş, ikinci yöntemde ise polimer ve kil ayrı bileşenler olarak bitüme eklenmiştir. Ara tabaka mesafesinin karıştırma işleminden bağımsız olduğu tespit edilmiştir. Bileşenlerin karıştırma sırasının, karışımın içyapısını ve dolayısıyla reolojik davranışını etkilediği tespit edilmiştir.

Baochang ve diğer. (2009); çalışmalarında Styrene-butadiene-kauçuk/montmorillonit (SBR/MMT) nanokompozitinin asfalt özellikleri ve karakteristikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. SBR/MMT kompozitinin asfalt içindeki dağılımı X-ray difraksiyonu ile incelenmiştir. Araştırma sonucunda, kullanılan katkı ile yumuşama noktası ve viskozite değerlerinde artış, penetrasyon değerinde ise azalma elde edilmiştir. Modifiye bitümlü bağlayıcı yüksek kompleks modülü ve düşük faz açısı değeri vermiştir. Viskoelastik özellikler iyileşmiş ve yüksek sıcaklıklarda tekerlek izi direnci artmıştır.

Jahromi ve Khodaii (2009); yaptıkları çalışmada, nanofil-15 ve cloisite-15A olmak üzere iki tür nanokil kullanmışlardır. Killerin bitüme karışım oranları %2, %4 ve %7 olarak belirlenmiştir. Meydana gelen nano yapı XRD (X-ray difraksiyonu) ile incelenmiş, penetrasyon, yumuşama noktası, düktilite deneyleri yapılmıştır. Bunların yanı sıra yaşlanma etkisi incelenmiş ve reoloji özelliklerindeki değişimin belirlenmesi için dinamik kesme reometresi deneyi yapılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları; nanofil-15 ve cloisite-15A ilavesi ile bitümün reolojik özelliklerinin değiştiği ve sertliğinin arttığı, bitümün yumuşama noktasının artarak, penetrasyon, sıcaklık duyarlılığı ve faz açısı değerlerinin azaldığı ve yaşlanma direncinin de geliştiğini göstermektedir.

Yu ve diğer. (2009); çalışmalarında katkı olarak organik montmorillonit kili (%3 oranında) kullanmıştır. Kısa ve uzun dönem yaşlandırma yapılarak bitüm özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Modifiye bitümün viskozite yaşlanma indeksi değeri düşmüş ve yaşlanmaya karşı dayanım artmıştır. Deney sonuçlarına göre yumuşama noktası değeri yükselmiş, tekerlek izi dayanımı $G^*/\sin\delta$ değerinde küçük değişiklikler gözlenmiş, yorulma dayanımı $G^*.\sin\delta$ değerinin azalması ile gelişmiştir.

Sureshkumar ve diğer. (2010); yaptıkları çalışmada iki farklı organik kilin üçüncü bileşen olarak polimer modifiyeli bitümlü bağlayıcıdaki etkisini araştırmışlardır. Organik killer %2 ve %4 oranlarında Cloisite 20A ve Dellite 43B olarak belirlenmiş, polimer olarak da %3 ve %6 oranlarında EVA kullanılmıştır. Killerin oluşturmuş olduğu uyumlaştırma etkisi sayesinde polimerin bitümlü bağlayıcı fazı içerisinde daha iyi dağıldığı gözlenmiş, bu da reolojik özellikleri olumlu yönde etkileyerek, yüksek elastisite ile toparlanma değerleri ve daha küçük toplam deformasyon değerleri elde edilmesini sağlamıştır.

Zare-Shahabadi ve diğer. (2010); çalışmalarında %1, 2, 4, 5 ve 6 oranlarında montmorillonit bakımından zengin bentonit (BT) ve organik modifiyeli bentonit (OBT) olmak üzere iki farklı kil ile bitümlü bağlayıcıyı modifiye etmişlerdir. Deneyler neticesinde, saf bitüme göre modifiye bitümlerde daha yüksek yumuşama noktası ve viskozite değerleri elde edilmiş, duktilite değeri azalmıştır. Bitüme %5 oranında karıştırılan BT ve OBT'ye kısa ve uzun dönem yaşlanma uygulanmıştır. Dinamik kesme reometresi deneyi sonucunda kompleks modülü artmış, faz açısı düşmüş ve böylece daha yüksek tekerlek izi parametresi değeri elde edilmiştir. Kiriş eğme reometresi deneyi sonucunda daha düşük sünme sertliği değeri elde edilmiş ve düşük ısı çatlağı dayanımı katkı ilavesi ile gelişmiştir. OBT modifiyeli bitüm, BT modifiyeli bitüme göre daha iyi özellik göstermiştir. Bu da OBT'nin bitüm fazında dağılmış yapıda, BT'nin ise aralanmış tabakalı yapıda olması ile ilişkilendirilmiştir. Böylece bu çalışma sonucunda nanomalzemelerin dağılımı ile özellikleri iyileştirme arasında doğru orantı olduğu ortaya konulmuştur.

Amirkhanian ve diğer. (2011); yaptıkları çalışmalarında farklı yüzdelerdeki karbon nanoparçacıklar içeren, üç farklı kaynaktan alınan bağlayıcıların reolojik özelliklerinin değerlendirilmesi ve araştırılmasını amaçlamışlardır. Nanoparçacıklar %0,2-0,5-1-1,5 oranlarında kullanılmışlardır. Viskozite, performans derecesi, sünme ve sünme geri kazanımı gibi reolojik özellikler test edilmiştir. Yapılan nano karbon katkısı ile viskozite, deformasyon sıcaklığı, kompleks kayma modülü, ve elastik modülü değerleri artmış, tekerlek izi dayanımı da iyileşmiştir. Ayrıca %1 oranında nano karbon içeren bağlayıcının performans derecesinde bir kademe artış gerçekleşmiştir.

Galooyak ve diğer. (2011); SBS ve bitüm arasında daha iyi bir uyum elde etmek için organofilik montmorillonit/SBS karışımını eriterek araya ekleme yöntemi ile (melt intercalated blending) hazırlayıp, bitüme eklemiş ve modifiye etmişlerdir. Sonuçlara göre nanokil ilavesi depolama stabilitesi, yaşlanma ve yüksek sıcaklık performansını geliştirmiştir. OMMT/SBS/bitüm yapısı X-ray kırınımı ile karakterize edilmiştir.

Xiao ve diğer. (2011); yaptıkları çalışmada farklı yüzdelerde karbon nanoparçalar içeren bitümün reolojik özelliklerinin araştırmışlardır. Beş farklı kaynaktan alınan üç farklı performans sınıfına ait bitüm ve %0 - 0,5 - 1,0 ve 1,5 olmak üzere dört farklı oranda nanokarbon kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre nanokarbon ilavesi ile kompleks kayma modülü ve faz açısı değerlerinde belirli bir etki görülmemiştir. Fakat nanoparçacıkların, bitümün sünme açısı ve uyumluluk değerleri üzerinde küçük bir etkisi olduğu görülmüştür. Düşük test sıcaklıklarında nanoparçacıkların defleksiyon ve sertlik değerlerinde etkisi saptanmamıştır. İstatiksel analiz sonucu bitümlü bağlayıcı kaynağı ve derecesinin reolojik özelliklerin belirlenmesinde daha önemli rol oynadığı sonucuna ulaşılmıştır.

You ve diğer. (2011)'de montmorillonit kili ile yaptıkları çalışmada iki tür nanokil (nanokil A ve nanokil B) %2 ve %4 oranlarında bitüme ilave edilmiştir. Bitümlü bağlayıcı üzerinde dönel viskozimetre, dinamik kesme reometresi ve direk çekme

deneyleri uygulanmıştır. Sonuçlar; nanokil modifikasyonunun bitümün viskozite, kompleks modülü ve direk çekme modülü değerlerini arttırdığı görülmüştür.

Golestani ve diğer. (2012); yaptıkları çalışmada doğrusal ve dallı yapıda olmak üzere iki farklı SBS türünün organik montmorillonit ile kullanımını incelemişlerdir. Doğrusal yapıya sahip SBS için bitüm ağırlığının %3, 4, 5, 6'sı, dallı yapı için ise %3,5, 4,5, 5,5'i karışım oranları tercih edilmiştir. XRD sonuçlarına göre doğrusal yapıdaki SBS'in dağılmış yapıda, dallı yapıdaki SBS'in aralanmış tabakalı yapıda dağılım gösterdiği saptanmıştır. Polimer modifiye bitümlere nanokil ilave edilmesi sonucunda, yumuşama noktası ve viskozite değerleri artmış, penetrasyon değeri düşmüştür. Düktilite ve elastik toparlanma iyileşmiş, depolama stabilitesinde gelişme gözlenmiştir.

Jasso ve diğer. (2012); çalışmalarında polimer olarak %3 oranında SBS, nanokil olarak %1, 2, 3 oranlarında montmorillonit (Cloisite Ca++) ve organik montmorillonit (Cloisite 20A) kullanmışlardır. Nanokiller için %3'ten düşük oranlarda kayıp modülü depolama modülünden daha büyük elde edilmiştir, böylece nanokil oranının artması ile elastikliğin artmasının doğru orantılı olduğundan söz edilebilir. Ayrıca %3 oranında güçlü içsel ağ elde edilmiştir.

Merusi ve diğer. (2012); bitüme lineer SBS kopolimeri ve organo modifiye montmorillonit (Cloisite 20A) karıştırarak bitüm/polimer/kil üçlü karışımı hazırlamışlardır. Karışımı oluştururken iki farklı işlem izlenmiştir. İlkinde bitüm içerisine Cloisite karıştırılmış, sonrasında bu karışıma polimer ilave edilmiştir. İkinci yöntemde ise, polimer ile Cloisite karıştırılarak nanokompozit malzeme elde edilmiş ve bu nanokompozit saf bitüme eklenmiştir. Karışımlar üzerinde dinamik, mekanik ve morfolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Kil ilavesi ile kompleks kayma modülünde artış elde edilirken, faz açısı değerinde bir miktar düşüş olmuştur. Ayrıca aynı birleşim içeriğine sahip olsalar da her iki karışım yönteminde kayma modülü ve faz açısı değerlerinde farklılık gözlenmiştir.

Nassar ve diğer. (2012); çalışmalarında bitümlü bağlayıcıyı kadmiyum sülfür/polimetilmetakrilat nanokompozit ile modifiye etmişler, fiziksel ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Cds-PMMA nanokompoziti %0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ve 1,0 oranlarında kullanılmıştır. Yumuşama noktası, viskozite ve yüzde gerilme değerlerinde artış, penetrasyon ve yüzde birim şekil değiştirme değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. %0,8 oranında ilave edilen nanokompozit ile en iyi karakter ortaya çıkmıştır.

Topal ve diğer. (2012); yaptıkları çalışmalarında mikroyapısal özellikler Qwin Plus Software analizi ile belirlenmiş ve reolojik özellikler tanımlanmıştır. Çalışmada kullanılan nanokompozitin polimer malzemesi EVA (Etil-Vinil-Asetat), nanomalzemesi ise Cloisite 20A'dır. EVA %3 ve %6 oranlarında, Cloisite %2 ve %4 oranlarında kullanılmıştır. EVA/CL modifiyesi ile yumuşama noktasında artış, penetrasyon değerlerinde ise azalma görülmüştür. XRD sonuçları ile kilin bir sıvının yüzey gerilimini azaltan madde gibi davranarak polimerin dağılımını kolaylaştırdığı doğrulanmıştır.

Yao ve diğer. (2012); montmorillonit nanokili ile modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcının reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Katkılar modifiye edilmemiş nanokil ve polimer modifiyeli nanokil olmak üzere iki farklı şekilde ve bitümlü bağlayıcı ağırlığının %2 ve %4 oranlarında kullanılmıştır. Nano modifiyeli asfaltın reolojik özellikleri dönel viskozimetre, dinamik kesme reometresi ve kırılganlık eğme reometresi deneyleri ile analiz edilmiştir. Kısa ve uzun dönem yaşlanma süreci dönel ince film halinde ısıtma deneyi ve basınçlı yaşlandırma kabı ile simüle edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, bitümlü bağlayıcıya modifiye edilmemiş nanokil (non-modified nanoclay-NMN) ilavesi sonucunda kontrol bitümlü bağlayıcıya göre viskozite ve kompleks kayma modülü dikkate değer ölçüde artmıştır, polimer modifiyeli nanokil (polymer modified nanoclay-PMN) ilavesi sonucunda ise kısmen bir azalma görülmüştür. Genel olarak bakıldığında ise, modifiye edilmemiş nanokil katkılı asfalta göre polimer modifiyeli nanokil katkısı tekerlek izi ve yorulma çatlağı dayanımını geliştirmiştir.

El-Shafie ve diğ. (2013); makro ve organik modifiye nanokillerin bitümlü bağlayıcının fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Makrokil ve modifiye nanokil bitümlü bağlayıcı içerisine %2'den %8'e kadar farklı oranlarda eklenmiştir. Modifiye bitümlü bağlayıcı özellikleri kinematik viskozite, yumuşama noktası ve penetrasyon değerleri ile karakterize edilerek, modifiye edilmemiş bitümlü bağlayıcı ile karşılaştırılmıştır. Yumuşama noktasında baz bağlayıcıya göre daha yüksek değerler, penetrasyonda kontrol bağlayıcıya göre %25 azalma elde edilmiştir. 135°C'de kinematik viskozitede ortalama %222, 150°C'deki kinematik viskozitede ise ortalama %145 oranında artış gerçekleşmiştir. Gerilme dayanımı kil tipi ve içeriğinin bir fonksiyonu olarak test edilmiştir. Nanokil modifiyeli bağlayıcının gerilme dayanımı makrokil modifiyeli ve modifiyesiz bağlayıcıya göre daha fazla gelişmiştir.

Jasso ve diğ. (2013); bir diğ. çalışmalarında SBS'i %2'den %5'e kadar, nanokil olarak da montmorilloniti %0,9'dan %3'e kadar farklı değerlerde kullanmışlardır. Ayrıca kükürt bazlı bir bileşik olan bir katkı kullanılmıştır, bu katkı da karışıma %0,010 - %0,120 aralığında farklı oranlarda katılmıştır. Daha önceki çalışmalara benzer olarak viskozite değerleri artmış, penetrasyon değerleri de azalmıştır. Karışımındaki bileşenlerin içeriğinin artması ile maksimum servis sıcaklığı artmış, yorulma çatlağı sıcaklıklarında düşük değerler elde edilmiştir.

Khattak ve diğ. (2013); yaptıkları çalışmada karbon nanofiberler (CNF) ile modifiye edilmiş sıcak karışım asfaltının mekanik karakteristikleri üzerinde durmuşlardır. Kerosene ve acetone olmak üzere iki farklı CNF kullanılmıştır. Yorulma ömrü ve kalıcı deformasyon direnci CNF modifikasyonu ile önemli düzeyde geliştirilmiş, daha yüksek sertlik ve dinamik modülü değerleri elde edilmiştir.

Liu ve diğ. (2013); organo montmorillonit (OMT) modifiyeli bitümün yapısı ve yaşlanma davranışlarını çalışmışlardır. İki farklı organik montmorillonit belirlenerek, yapıları X-ray kırınımı, floresan mikroskobu ve bilgisayarlı tomografi ile taranmıştır. OMT'ler bitüm ağırlığının %4'ü oranında ilave edilmiştir. Her iki OMT

de bitümlü matris içinde araya eklenmiş (intercalated structure) yapıdadır. OMT'lerin bu yapıda bulunması bitümün kısa dönem yaşlanma davranışı geliştirmiştir. Uzun dönem yaşlanma ile ilgili olarak ise, yapay yaşlandırma koşulları altında OMT parçacıklarının birikimi gerçekleşmiş ve sonuç olarak yaşlanma davranışında daha az bir gelişme gözlenmiştir.

Literatürdeki bu çalışmaların da ışığında, yapılan tez çalışmasında kullanılan malzemelerin karıştırma parametreleri belirlenmiş, fiziksel karıştırma ve eriyik harmanlama yöntemleri ile modifiye bitüm örnekleri üretilmiştir. Saf ve üretilen modifiye bitüm örnekleri geleneksel bitüm deneyleri, morfolojik inceleme ve reolojik deneylere tabi tutularak, performans gelişimleri değerlendirilmiştir.

BÖLÜM ALTI

SAF VE MODİFİYE BAĞLAYICILAR ÜZERİNDE UYGULANAN DENEY YÖNTEMLERİ

Bu bölümde, tez kapsamında modifiye bitümler üzerine yapılan deneysel çalışmalara ait yöntemler ve bu deneysel çalışmalarda kullanılan aletler hakkında ayrıntılı bilgiler verilecektir.

6.1 Geleneksel Bitüm Deneyleri

6.1.1 Penetrasyon Deneyi (ASTM D5, TS EN 1426)

Penetrasyon deneyi, bitümlü bağlayıcının sertlik veya kıvamını tayin etmek amacı ile yapılmaktadır. Deney, 25°C sıcaklıkta ve 5 saniye sürede 100 gram ağırlığındaki iğnenin bitümlü bağlayıcı numunesi içerisine batma değerinin ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Penetrasyonun birimi 10^{-1} mm'dir. Penetrasyon değeri kıvamla ters orantılıdır, penetrasyon arttıkça bitüm yumuşar (Keçeciler, Gümrükçüoğlu, Akkol, ve Gökçe, 1988).

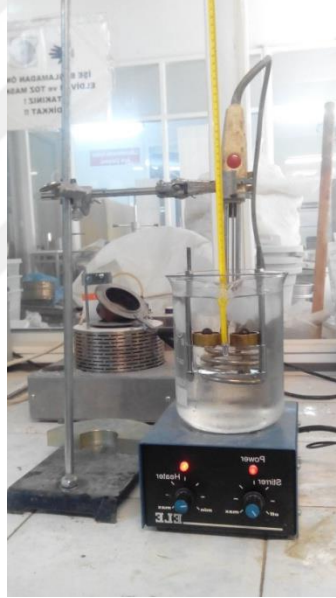


Şekil 6.1 Penetrasyon deney aleti

Deneyde kabın kenarından ve birbirinden 1'er cm uzaklıkta en az üç okuma yapılır ve deney sonunda okunan değerlerden, penetrasyon toleransından daha fazla fark bulunmayan yine en az üç deney sonucunun ortalaması alınarak penetrasyon değeri olarak belirlenir.

6.1.2 Yumuşama Noktası Deneyi (ASTM D36, TS EN 1427)

Bu deney bitümlü bağlayıcıların yumuşama sıcaklığını belirlemek amacı ile yapılmaktadır. Deneyde standart halka düzeneğine bitümlü bağlayıcı doldurulur ve üzerine standart bilyeler bırakılır. Deney 5°C sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilen bu düzeneğin dakikada 5°C ısıtılması ile gerçekleştirilir.



Şekil 6.2 Yumuşama noktası deneyi cihazı

Isınma sonucunda malzeme yumuşar ve düzeneğin tabanına değdiği anda termometrede okunan değer numunenin yumuşama noktası değeri olarak belirlenir.

6.1.3 Depolama Stabilitesi Deneyi (TS EN 13399)

Depolama stabilitesi deneyi, bitüm modifikasyonunda kullanılan katkıları ile bitüm arasındaki uyumluluğun bir ölçüsüdür. Deneyde 160 mm yüksekliğinde, 30–40 mm

apında standart alüminyum tp kullanılmaktadır. Standarda göre homojen hale gelinceye kadar karıştırılan modifiye bitüm standart tüpe 100–120 mm yüksekliğe kadar hava kabarcığı kalmayacak şekilde doldurulmaktadır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 Depolama stabilitesi bitüm dolu tp numunesi

Daha sonra tüpün ağızı hava geçirmeyecek şekilde kapatılmaktadır. Tüpler dik vaziyette 72 ± 1 saat süresince $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta bekletilmektedir. Srenin sonunda tüpler etüvden çıkarılarak dik vaziyette oda sıcaklığına kadar soğutulmasının ardından alüminyum tp yatay vaziyette üç eşit parçaya bölünmektedir (Şekil 6.4).

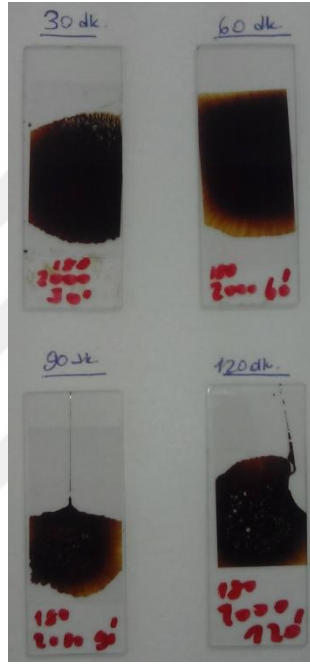


Şekil 6.4 üç eşit parçaya bölünmüş bitüm dolu tp numunesi

Ortadaki parça atılmakta alt ve st parçalar bağlayıcı deneylerine tabi tutulmaktadır. Karayolları Genel Müdürlüğü Modifiye Bitüm Teknik Şartnamesine göre alt ve st parçalar arasındaki yumuşama noktası farkı 5°C 'yi aşmamalıdır (KGM, 2009).

6.2 Morfolojik Yapı İncelemesi

Morfoloji, bitümlü bağlayıcı ile polimer arasındaki mikro doku özelliklerini tanımlamaktadır (Chen, Liao ve Shiah, 2002). Polimer modifiye bitüm katkılarının saf bitüm içindeki dağılımını, kalitesini ve morfolojik yapısını tespit etmek amacıyla katkılı bitüm üretimi yapıldıktan sonra ince kesit örnekleri alınarak (Şekil 6.5) trinoküler floresan optik mikroskopta inceleme yapılmıştır.



Şekil 6.5 İnce kesit örnekleri

Tez çalışmasında, floresan (yüksek basınçlı Xenon lamba yardımı ile üretilen) özelliğine sahip Leica DMEP mikroskop kullanılmıştır (Şekil 6.6). Bu mikroskoba ayrıca, 7,2Mp DFC 320 renkli kamera bağlantısı yapılmıştır. Kamera, mikroskoptan almış olduğu görüntüleri dijital hale çevirerek, istenilen görüntü dosyası formatında bilgisayar ortamında saklamaktadır.



Şekil 6.6 Fluoresan mikroskop

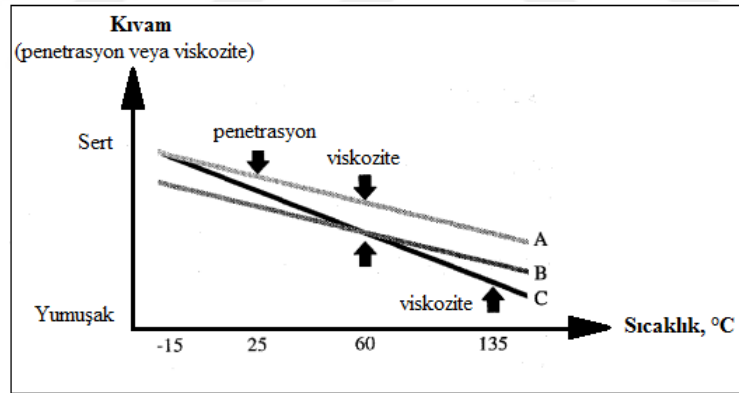
Fluoresan mikroskop ile morfolojik inceleme, floresan ışık etkisiyle saf bitümün bazı bileşenlerinin sönümlenmesi ve buna bağlı olarak polimerlerin genişlemesi prensibine dayanmaktadır (Airey, 2002). Polimer modifiye bitüm örnekleri mikroskopta zengin saf bitüm fazı, zengin polimer fazı ve ara faz olmak üzere üç farklı şekilde değerlendirilmektedir (Işıkyakar, 2009).

Ayrıca iki farklı karıştırma yöntemine göre üretilen modifiye bitümlü bağlayıcıların deney sonuçlarını daha iyi değerlendirebilmek amacı ile eriyik harmanlama yöntemi ile elde edilen nanokompozit malzemelerin de Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerinin alınmasının faydalı olacağı düşünülmüştür.

SEM, mikro ve nano boyuttaki malzemelerin yüzey, kesit veya kırık yüzeylerinin yüksek büyütmelerde ve çözünürlükte morfolojik, yapısal ve elementel görüntülerinin alınabildiği, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde edilmesi prensibi ile çalışan bir elektron mikroskobu türüdür.

6.3 Superpave Bağlayıcı Şartnamesi

Bitümlü bağlayıcıların sınıflandırılması dünyanın birçok ülkesinde olduğu gibi ülkemizde de penetrasyon değerlerine bağlı olarak yapılmaktadır. Bu değer 25°C sabit sıcaklıkta bitümün kıvamlılığına göre belirlenmektedir. 25°C’de ölçülen penetrasyon değerine göre belirlenen bitüm sınıfı bu sıcaklık değeri dışında, yüksek ve düşük sıcaklıklardaki bitüm davranışı ile ilgili yeterli bilgiye sahip olmamızı sağlayamamaktadır, kaldı ki kaplamanın maruz kaldığı yüksek ve düşük sıcaklıklar daha çok bozulmaya sebep olan sıcaklıklardır. Bunun yanında aynı sınıfa ait olan farklı bitüm örnekleri kaplamanın hizmet vereceği bölgede görülen farklı sıcaklıklarda farklı performans gösterebilirler. Şekil 6.7’de de üç farklı bağlayıcı türünün sıcaklık değişimi sonucunda kıvamlılıklarının değişimi görülmektedir. 25°C’de yapılan penetrasyon deneyinden elde edilen sonuçları karşılaştırıldığında bitümlerin sertlikleri A, C, B olarak sıralanırken, 135°C’de yapılan viskozite deney sonuçlarına göre sıralama A, B, C şeklinde olmaktadır (McGennis ve diğer., 1995).



Şekil 6.7 Farklı bitümlerin sıcaklığa göre viskozitelerindeki değişim (McGennis ve diğer., 1995)

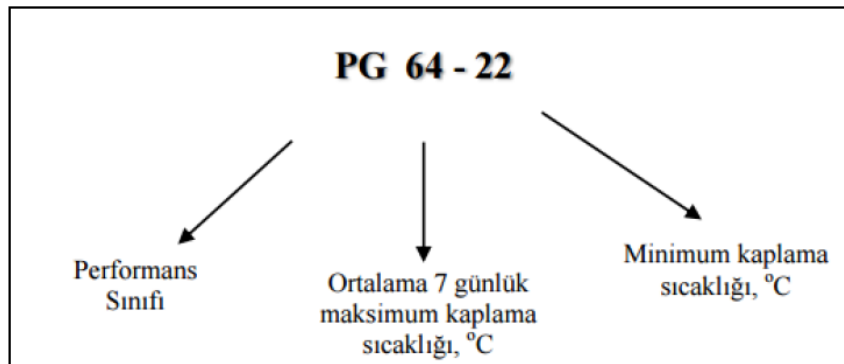
Yukarıda bahsedilen durumlardan, geleneksel yöntemlerle tasarımı yapılan karışımların performansını koruyamamasından ve laboratuvar şartlarının arazi şartlarıyla örtüşmemesinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Stratejik Karayolu Araştırma Programı (SHRP) tarafından performans esaslı Superpave (Üstün performanslı Asfalt Kaplama) bitümlü bağlayıcı sınıflandırma sistemi geliştirilmiştir. Superpave sisteminde, bitüm sınıfı hem modifiye hem de modifiye olmayan bitümlerin yüksek, orta ve düşük sıcaklıklarda maruz kalabileceği bütün sıcaklık

şartlarındaki performansına ve fiziksel özellikleri dışında mekanik ve reolojik özelliklerine bağlı olarak tespit edilmektedir. Bu sistemdeki performans esaslı bağlayıcı şartnamesi, kaplamada oluşan kalıcı deformasyon, düşük sıcaklık çatlakları ve yorulma çatlaklarını azaltarak bağlayıcı performansını en üst seviyeye çıkarmak ve ölçmek için tasarlanmıştır. Superpave yönteminde kullanılan deneyler ve amaçları Tablo 6.1’de görülmektedir.

Tablo 6.1 Superpave bağlayıcı deneyleri ve deneylerin amaçları (Geçkil, 2008)

Deney Adı	Deney Amacı	Performans Parametresi
Dönel Viskozite (RV)	Bağlayıcının akıcılık özelliğinin, karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarının belirlenmesi	Akışkanlık, işlenebilirlik
Dönel İnce Film Etüvü (RTFO)	Bağlayıcının kısa süreli yaşlanma özelliklerinin belirlenmesi	Hizmet öncesi oluşan yaşlanmanın tespiti
Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV)	Bağlayıcının uzun süreli yaşlanma özelliklerinin belirlenmesi	Hizmet ömrü boyunca oluşan yaşlanmanın tespiti
Dinamik Kesme Reometresi (DSR)	Bağlayıcının yüksek ve orta sıcaklık özelliklerinin belirlenmesi	Kalıcı deformasyon ve yorulma çatlağı direnci
Kiriş Eğme Reometresi (BBR)	Bağlayıcının düşük sıcaklık özelliklerinin belirlenmesi	Düşük sıcaklık çatlakları

Superpave yönteminde bitümler, farklı sıcaklık koşullarında gösterdikleri performanslara göre sınıflandırılmaktadır ve bu bitümlere Performans Sınıfı (Performance Grade) veya Performans Dereceli bitüm adı verilir. Performans sınıfı (PG) simgesini izleyen rakamlar, bağlayıcının hizmet vereceği yerdeki ortalama en yüksek ve ortalama en düşük kaplama sıcaklıklarını göstermektedir.



Şekil 6.8 Superpave performans sınıfı gösterimi

Şekil 6.8’de bir sınıflandırma örneği görülmektedir. Bu örnekteki gibi, yoldaki en yüksek ve en düşük kaplama sıcaklıklarına göre belirlenen performans sınıfı, aynı zamanda bu yolda kullanılacak bitümün yüksek sıcaklıklarda 64°C'ye, düşük sıcaklıklarda ise -22°C'ye kadar beklenen performansı göstermesi gerektiğini ifade etmektedir.

Superpave bitümlü bağlayıcı şartnamesine ait deneyler ve sağlanması beklenen şartname kriterleri Tablo 6.2’de sunulmuştur.



Tablo 6.2 Superpave performansa dayalı bitümlü bağlayıcı şartnamesi (AASHTO MP1) (Cominsky, Huber, Kennedy ve Anderson, 1994)

Performans Sınıfı	PG 46-			PG 52-							PG 58-					PG 64-					
	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	40
Ortalama 7 günlük maksimum kaplama tasarım sıcaklığı, °C	<46			<52							<58					<64					
Minimum kaplama tasarım sıcaklığı, °C	>-34	>-40	>-46	>-10	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40	>-46	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40	>-10	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40
Orijinal Bağlayıcı																					
Parlama noktası, T48, minimum, °C	230																				
Viskozite, ASTM D 4402, maksimum 3 Pa.s, Test sıcaklığı, °C	135																				
Dinamik kesme, TP5, G*/sinδ, minimum 1,00 kPa, 10 rad/s, Test sıcaklığı, °C	46			52							58					64					
Dönel İnce Film Etüvü Deneyi (RTFOT)																					
Ağırlık kaybı, maksimum, %	1,00																				
Dinamik kesme, TP5, G*/sinδ, minimum 2,20 kPa, 10 rad/s, Test sıcaklığı, °C	46			52							58					64					
Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV)																					
PAV deney sıcaklığı, °C	90			90							100					100					
Dinamik kesme, TP5, G*.sinδ, maksimum 5000 kPa, 10 rad/s, Test sıcaklığı, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13	31	28	25	22	19	16
Fiziksel sertleşme	Rapor																				
Sünme sertliği, TP1, S, maksimum, 300 MPa, m-değeri, minimum 0,300, Test sıcaklığı, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30
Direkt çekme, TP3, minimum, % 1,0, Test sıcaklığı, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30

Tablo 6.2 Superpave performansa dayalı bitümlü bağlayıcı şartnamesi (Devamı)

Performans Sınıfı	PG 70-						PG 76-					PG 82-				
	10	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	10	16	22	28	34
Ortalama 7 günlük maksimum kaplama tasarım sıcaklığı, °C	<70						<76					<82				
Minimum kaplama tasarım sıcaklığı, °C	>- 10	>- 16	>- 22	>- 28	>- 34	>- 40	>- 10	>- 16	>- 22	>- 28	>- 34	>- 10	>- 16	>- 22	>- 28	>- 34
Orijinal Bağlayıcı																
Parlama noktası, T48, minimum, °C	230															
Viskozite, ASTM D 4402, maksimum 3 Pa.s, Test sıcaklığı, °C	135															
Dinamik kesme, TP5, G*/sinδ, minimum 1,00 kPa, 10 rad/s, Test sıcaklığı, °C	70						76					82				
Dönel İnce Film Etüvü Deneyi (RTFOT)																
Ağırlık kaybı, maksimum, %	1,00															
Dinamik kesme, TP5, G*/sinδ, minimum 2,20 kPa, 10 rad/s, Test sıcaklığı, °C	70						76					82				
Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV)																
PAV deney sıcaklığı, °C	100 (110)						100 (110)					100 (110)				
Dinamik kesme, TP5, G*.sinδ, maksimum 5000 kPa, 10 rad/s, Test sıcaklığı, °C	34	31	28	25	22	19	37	34	31	28	25	40	37	34	31	28
Fiziksel sertleşme	Rapor															
Sünme sertliği, TP1, S, maksimum, 300 MPa, m-değeri, minimum 0,300, Test sıcaklığı, °C	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	0	-6	-12	-18	-24
Direkt çekme, TP3, minimum, % 1,0, Test sıcaklığı, °C	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	0	-6	-12	-18	-24

6.3.1 Dönel Viskozimetre Deneyi (ASTM D4402)

Dönel viskozimetre deneyi, bitümlü bağlayıcıların yüksek sıcaklıklardaki akışkanlık karakteristiklerinin belirlenmesinde yapılmaktadır. Brookfield gibi dönel silindirik mil viskozimetrelerinin kullanımı kapiler viskozimetrelere göre daha yaygındır. AASHTO TP48 standardına uygun olan Brookfield Viskozimetresi Şekil 6.9’da görüldüğü gibidir. Bağlayıcıların yüksek sıcaklık viskozite değerleri, pompalama ve karıştırma sırasında bağlayıcıların yeterince akışkan olduklarının tespiti amacıyla belirlenmektedir. Dönel viskozimetre deneyi yaşlandırılmamış saf ve modifiye edilmiş bağlayıcılar üzerinde uygulanmaktadır.

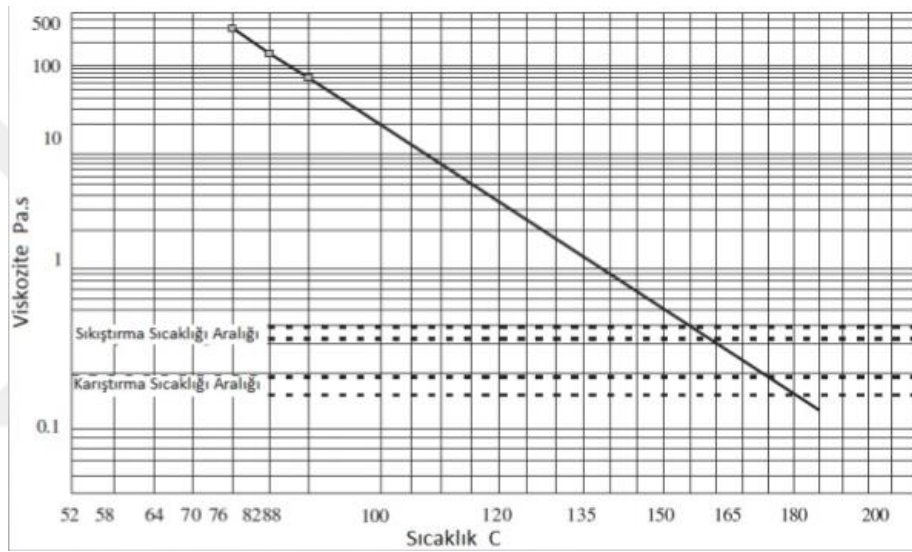


Şekil 6.9 Dönel viskozite deney cihazı

Viskozite değerini ölçen cihaz, Brookfield viskozimetre ve termosel olmak üzere iki ana parçadan meydana gelmektedir. Brookfield viskozimetre, bir motor, silindirik çubuk, kontrol tuşları ve dijital göstergeden oluşmaktadır. Motor, çubuğun kendi eksenini etrafında dönmesini sağlayan kuvveti üretmekte ve şartnameye göre 20 devir/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Termosel sistemi ise, ısı kontrollü taşıyıcı, numune kabı ve sıcaklığı kontrol altında tutan bir parçadan oluşmaktadır. Numune kabı paslanmaz çelik veya alüminyumdan yapılmıştır. Isı kontrollü taşıyıcı, numune kabını içine almakta olup ısıtıcı elemanlara sahiptir.

Deneyde, bağlayıcı içerisinde 20 rpm hızla dönen bir milin, dönmeye karşı gösterdiği direnç ile viskozite değerleri elde edilmektedir. Orijinal bağlayıcılar üzerinde uygulanan RV deneyinde 135°C’deki viskozite değerlerinin 3 Pa.s’yi (3000 cP) aşmaması istenmektedir. Dönel viskozimetre deneyi ile bitümlü bağlayıcıların viskozitesi 0.01 Pa.s ile 200 Pa.s arasında ölçülebilmektedir.

Viskozimetre ayrıca, karışım tasarımında kullanılacak karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıklarının tespitinde kullanılan sıcaklık-viskozite grafiğinin hazırlanmasına yardımcı olmaktadır (Şekil 6.10.).



Şekil 6.10 Bitümlü bağlayıcı için viskozite eğrisi

Deney için bağlayıcıdan yaklaşık olarak 30 gr. numune alınmakta ve sıcaklığı 150°C’den daha düşük olan etüvde ısıtılarak akışkan hale getirilmektedir. Bu malzemeden yaklaşık 10,5-11 gr. numune, bölmesine doldurulmakta, numune bölmesi sıcaklığı sabit değere ulaşmış sıcaklık kontrollü kaba yerleştirilmektedir. Numune 15 dakika sabit sıcaklıkta bekletildikten sonra deney yapılmaktadır. Yaklaşık olarak eşit viskozite değerlerine erişildikten itibaren üç adet okuma yapılmakta ve bu üç değerın ortalamasından, bağlayıcının viskozitesi elde edilmektedir.

6.3.2 Dönel İnce Film Etüvü Deneyi (ASTM D2872)

Bitümlü bağlayıcının karıştırma ve yapım sırasındaki kısa süreli yaşlanmasının temsil edilmesi RTFO (dönel ince film etüvü) testi ile laboratuvar ortamına taşınmaktadır (Şekil 6.11). Deneyde, ince bir film halinde hareket eden bitümlü bağlayıcıda, sıcaklık ve havanın etkisi ile uçucu maddelerin tespit edilmesi ve deneyden sonra yaşlandırılmış olan bitümün fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. TS EN 12607-1’de belirtilen bu deney, 163°C sıcaklığa sahip etüve yerleştirilir. Deneyde kullanılacak 8 adet şişenin her birinin içine 0,001 gram hassasiyetinde $35 \pm 0,5$ gram bitümlü bağlayıcı numunesi doldurulur. 45 dakika boyunca bu numuneler şişeler yatay olacak şekilde soğumaya bırakılır. 45 dakika sonunda numuneler, cihaza dikkatli bir şekilde yerleştirilir. Etüv sıcaklığı 163°C ye ulaştığında deney başlatılır. Düşey ekseninde dakikada 15 devir yapacak şekilde 85 dakika süreyle döndürülmektedir. Dönme esnasında deney aletinin tabanında bulunan bir hava üfleyici yardımıyla numune kaplarına, akışı 4000 ± 200 mL/dak. olacak şekilde hava verilmektedir.



Şekil 6. 11 Dönel İnce Film Etüvü (RTFO) Cihazı

Sıcaklığın etkisiyle bitüm, kapları tam olarak kaplayarak ince bir film tabakası oluşturmakta ve bu sayede yaşlanmanın meydana gelişi kolaylaştırılmaktadır. Deney öncesinde ve sonrasındaki numune kaplarının durumu Şekil 6.12’de görülmektedir.



Şekil 6. 12 Deney öncesi ve sonrasında şişelerin görünümü

Oda sıcaklığında soğutulan bitümlü bağlayıcı deney öncesi ve sonrası tartılarak, numunede oluşan ağırlık değişiminden kütle kaybı hesaplanmaktadır. Kütle kaybı 6.1 numaralı formül yardımı ile hesaplanır.

$$\text{Kütle kaybı (\%)} = \frac{\text{İlk kütle} - \text{son kütle}}{\text{İlk kütle}} \times 100 \quad (6.1)$$

Formülde hesaplanan değer kütle kaybı olarak anılsa da, yaşlandırma işlemi sırasında oluşan oksidasyondan dolayı bağlayıcının kütlesinde artış da meydana gelebilmektedir.

6.3.3 Reoloji Deneyleri

Bu bölümde saf ve farklı oranlarda, farklı katkı kombinasyonlarına sahip modifiye bitümlerin yüksek sıcaklıklardaki reolojik davranışlarını belirleyebilmek için deney yöntemleri uygulanmış ve uygulanan yöntemlerin işlemleri ile ilgili detaylı bilgi verilmiştir.

6.3.3.1 Yüksek Sıcaklıklarda Bitümlü Bağlayıcıların Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

Çalışma kapsamında üretilen tüm bitümlü bağlayıcı örnekleri için yüksek sıcaklıklardaki reolojik davranışlarını belirlemek amacıyla performans üst sınıfları, farklı sıcaklık ve farklı frekanslardaki dayanımları ve davranışları incelenmiştir.

6.3.3.1.1 Bitümlü Bağlayıcıların Performans Üst Sınıflarının Belirlenmesi.

Superpave şartnamesinde tekerlek izine karşı direnç ve yüksek sıcaklıklardaki sertliğin ölçüsünü temsil eden $G^*/\sin\delta$ “tekerlek izi faktörü” gerekli bir değer olarak kabul edilmektedir. Bu faktörde, G^* kompleks kesme modülü, δ ise faz açısıdır ve bu değerler DSR (dinamik kesme reometresi) deneyi ile tespit edilmektedir. Tekerlek izinin en aza inmesi için $G^*/\sin\delta$ değeri orijinal bitüm için en az 1,00 kPa, dönel film halinde ısıtma fırını (RTFO) ile yaşlandırılmış bitüm için ise en az 2,20 kPa olmalıdır (Pavement Interactive, 2011).

Bitümlü bağlayıcıların performans üst sınıflarını belirlerken, orijinal bitüm için deney, $G^*/\sin\delta$ ’nın 1,00 kPa ve RTFO ile kısa dönem yaşlandırılmış bitüm için ise 2,20 kPa değerini aşması sonucunda sonlanır. Deneyin sonlanması ile bu değerlerin altında ölçülen en son tekerlek izi faktörüne karşılık gelen sıcaklık değeri bitümün performans üst sınıfı olarak belirlenir.

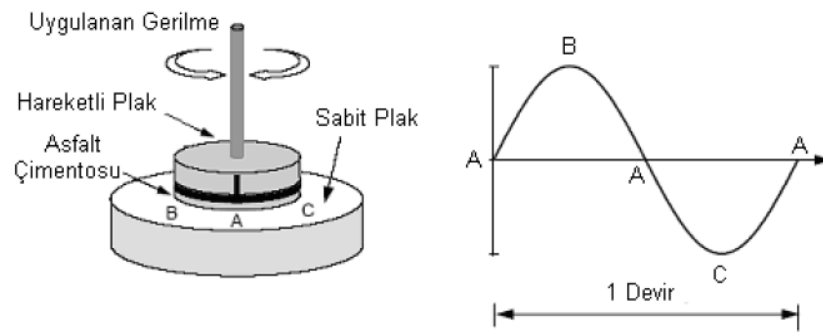
6.3.3.1.2. Bitümlü Bağlayıcıların Farklı Frekans ve Sıcaklıklardaki Reolojik Davranışlarının Belirlenmesi. Bitümlerin farklı frekans ve sıcaklık altındaki reolojik davranışlarını belirleyebilmek amacıyla, bitüm numunesi sabit bir plaka ile sola ve sağa salınım hareketi yapan bir plaka arasına sabit kalınlıkta yerleştirilerek belli bir ısı altında ve belirli bir hızda döndürülmeye çalışılır (Şekil 6.13).



Şekil 6.13 Dinamik kesme reometresi (DSR) cihazı ve deney ekipmanları

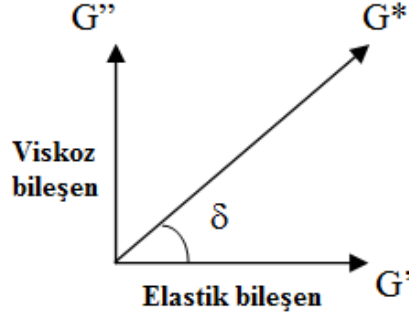
Tekerlek izi dayanım parametresini belirlemek için yapılan DSR deneyinde 25 mm'lik plakalar ve 1 mm numune kalınlığı kullanılırken, yorulma dayanımını belirlemek amacı ile yapılan deneylerde 8 mm'lik plaka ve 2 mm numune kalınlığı kullanılmaktadır.

Dinamik kesme reometresi deneyi, gerilme ve deformasyon kontrollü şekilde yapılabilmektedir. Bitümlü bağlayıcı cihaza yerleştirildikten sonra, hareketli üst plaka A noktasından B noktasına gitmekte geri dönerek A noktasına geldikten sonra C noktasına gitmektedir. Daha sonrada tekrar A noktasına ulaşmaktadır. Bu döngüye bir devir denilmekte ve deney boyunca tekrarlanmaktadır. Bu deneyde 10 radyan/saniye (1,59 Hz) sabit frekansta bağlayıcılara sinüzoidal gerilmeler uygulanmaktadır (Şekil 6.14).



Şekil 6.14. Dinamik kesme reometresi çalışma şekli (Zaniewski ve Pumphrey, 2004).

Deney süresince uygulanan kayma gerilmeleri ve oluşan kayma deformasyonları kullanılarak kompleks kayma modülü G^* ve faz açısı δ elde edilmektedir. Kayma modülüne bağlı olarak faz açısının değişimi grafiksel olarak Şekil 6.15'te gösterilmiştir.



Şekil 6.15 Kompleks kayma modülünün bileşenleri

Kompleks kayma modülü, kayıp modül (G'') ve depolama modülünün (G') bileşenlerinden oluşmaktadır. Elastik bileşeni ifade eden depolama modülü her bir yükleme devri boyunca numunede saklanan enerji miktarını göstermektedir. Viskoz bileşeni ifade eden kayıp modül ise her bir yükleme devri boyunca numunedeki kayıp enerji miktarını göstermektedir. Faz açısı 0° olduğunda numune tamamen elastik davranış göstereceğinden kompleks kayma modülü depolama modülüne, faz açısı 90° olduğunda ise viskoz davranıştan dolayı kompleks kayma modülü kayıp modüle eşit olacaktır. Bu sebep ile şekilde de görüldüğü gibi viskoelastik özellik G^* ve faz açısı δ 'ya bağlı olduğundan, bu iki parametre birlikte göz önünde bulundurularak bitümün viskoelastik özelliği yorumlanmalıdır.

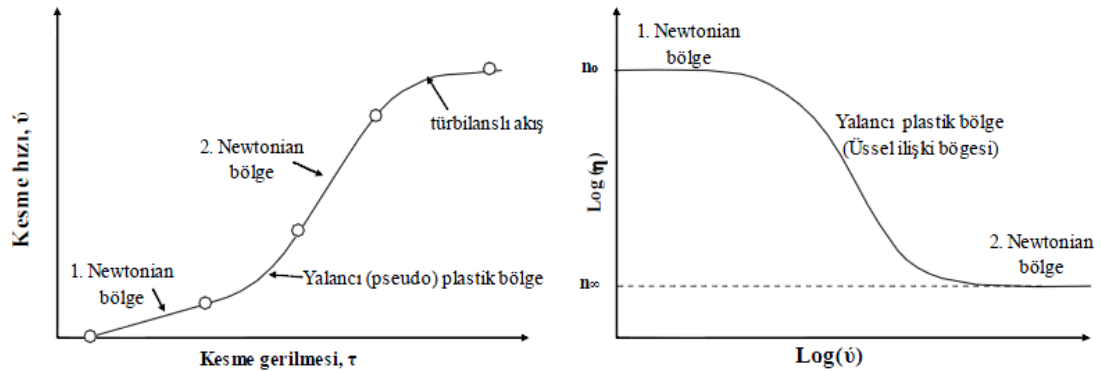
Bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi dayanımını belirlemek amacı ile yapılan DSR deneylerinde kompleks kayma modülü ve faz açısı kullanılarak tekerlek izi $G^*/\sin \delta$ ifadesi ile belirlenmektedir. Yorulma dayanımı da $G^*.\sin \delta$ ile ifade edilmektedir. AASHTO TP5-98 standardına göre yapılan bu deney için tekerlek izi oluşumuna ve yorulmaya karşı dayanım şartname sınır değerleri Tablo 6.3'te görülmektedir.

Tablo 6.3 DSR deneyinde kullanılan bağlayıcı türüne göre şartname sınır değerleri (McGennis ve diğer., 1995)

Bağlayıcı Türü	Deneyin Amacı	Şartname Sınır Değerleri
Orijinal	Tekerlek izi oluşumuna karşı dayanım	Minimum 1000 Pa
RTFOT ile yaşlandırılmış	Tekerlek izi oluşumuna karşı dayanım	Minimum 2200 Pa
PAV ile yaşlandırılmış	Yorulmaya karşı dayanım	Maksimum 5000 kPa

6.3.3.2 Sıfır Kesme Viskozitesi (ZSV)

Orijinal ve modifiye bitümler çoğunlukla Newtonyen olmayan akışkan özelliği gösterirler. Newtonyen olmayan akışkanlarda kesme hızına bağlı olarak, hızlı ve yavaş yükleme şartları için farklı viskozite değerleri elde edilmektedir. Tüm akışkanlar çok küçük ve çok büyük kesme hızlarında sabit viskozite değerine ulaşırlar (Güngör ve Sağlık, 2012). Bu bölgeler 1. Newtonyen bölge ve 2. Newtonyen bölge olarak isimlendirilir (Şekil 5.16).



Şekil 6.16 Bitümlü bağlayıcıların viskozitesinin kesme hızına göre değişimi (Zhang ve diğer., 2009)

Viskozite değerinin en yüksek değeri aldığı 1. Newtonyen bölgedeki asimtotik viskozite değeri, sıfır kesme viskozitesi (zero shear viscosity, ZSV) olarak adlandırılmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bitümlü bağlayıcının DSR deneyi ile 10 rad/s (1,59 Hz) frekanslı yükleme şartlarında elde edilen $G^*/\sin \delta$ değeri ile arazi ve laboratuvar da elde edilen kalıcı deformasyon değeri arasında zayıf korelasyon olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle de daha iyi korelasyon değeri verecek reolojik özelliklerin araştırılması gereği ortaya çıkmıştır. Bu ihtiyaca sünme deneyi sonucu elde edilen sıfır kesme viskozitesi karşılık vermiş, özellikle modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıların kalıcı deformasyon özelliklerinin tespitinde daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Biro, Gandhi ve Amirkhanian, 2009; De Visscher, Soenen, Vanelstraete ve Redelius 2004; Güngör ve Sağlık, 2009)

Çalışmada ZSV değerleri DSR cihazındaki sünme testi seçeneğinin uygulanması ile belirlenmiştir. Bu test seçeneğinde numuneye sabit bir kesme gerilmesi uygulanmaktadır. Gerilmenin yeterli zaman uzunluğunda uygulanması sonucu bitümlü bağlayıcıda meydana gelen ve bağlayıcının kararlı durum akışına karşılık gelen deformasyon sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu durumdaki viskozite değeri kararlı durum viskozitesi ya da ZSV olarak adlandırılmaktadır.

Numunelerin ZSV değerleri Avrupa Standardına (CEN/TS 15325, 2008) uygun olarak 60°C sıcaklıkta sünme testi uygulanarak bulunmuştur. Bu sıcaklık değerinin seçilmesinin nedeni 60°C’de Hamburg Tekerlek İzi Testi ile en iyi korelasyonu ($R^2=0,91$) göstermesidir (Anderson, Planche, Martin ve Shenoy, 2001). Test için kullanılan aparat özellikleri 25 mm paralel plaka ve iki plaka arası 1 mm boşluktur. Numuneye uygulanan gerilme değeri saf bitüm örnekleri için 10 Pa, modifiye bitüm örnekleri için ise 30 Pa’dır ve deney 30 dakika süresince devam ettirilir. Deney sonucu zaman-sünme ve zaman-sünme uyumluluğu grafikleri oluşmaktadır. Kararlı duruma ulaştığında zaman-sünme uyumluluğu eğrisi doğruya yakın bir hale gelir. Yük kaldırılmadan son 15 dakika (900 saniye) içindeki zaman-sünme uyumluluğu eğrisini ortalama eğimi $\Delta t/\Delta J$ kararlı haldeki viskozite değeri yani sıfır kesme viskozitesi aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanır.

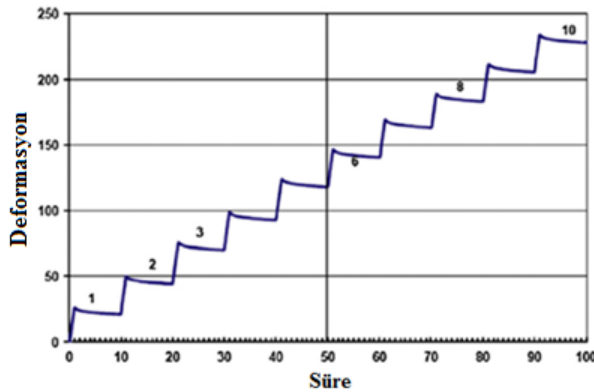
$$\eta_i = \Delta t / \Delta J = 900 / (J_{\text{son}} - J_{\text{son-15 dakika}}) \quad (6.2)$$

Denklemdaki $J_{\text{son-15 dakika}}$ değeri, sondan 15 dakika önceki sünme uyumluluğunu ifade etmektedir.

6.3.3.3 Çoklu Gerilme Sünme-Toparlanma (MSCR) Deneyi

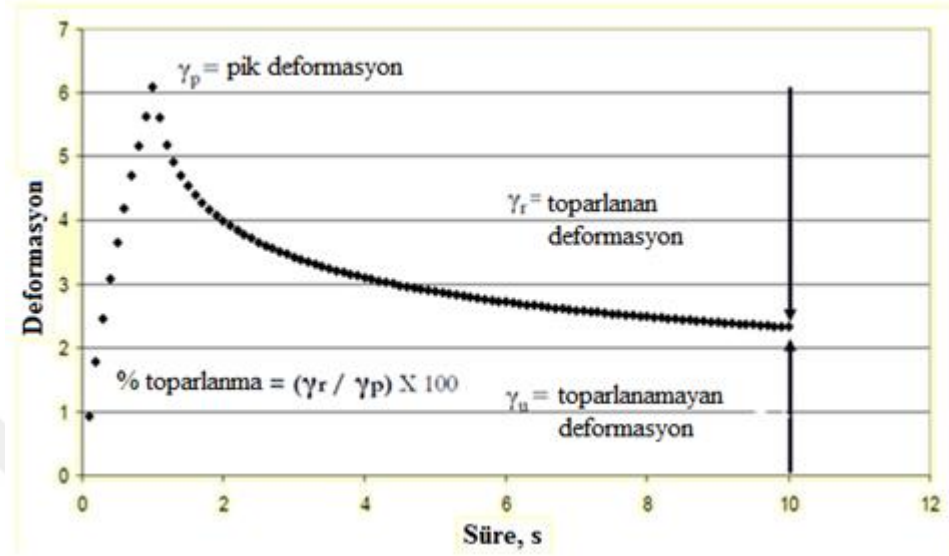
MSCR, saf ve modifiye bitümlü bağlayıcılar üzerinde yapılan sünme ve toparlanma işlemine dayalı olarak geliştirilmiş, bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi performansını inceleyen yeni bir deney yöntemidir. Bu test yönteminin en önemli faydası elastik toparlanma, sertlik-uzayabilirlik (toughness), yapışma-çekme mukavemeti (tenacity) ve süneklilik (force ductility) gibi polimer modifiyeli bitümlü bağlayıcılar için özel olarak tasarlanmış deneylerin gerekliliğini ortadan kaldırmasıdır (FHWA, 2011).

MSCR testi AASHTO TP-70'de belirtilen işleme göre dinamik kesme reometresinde 25 mm çap ve 1 mm boşluklu paralel plaka kullanılarak uygulanmaktadır. Deney yöntemi, RTFO ile yaşlandırılmış bitüm numunesine sabit gerilme değerinde her bir saniyede tekrarlanan kesme yükü uygulanmasını gerektirir. Bitümlü bağlayıcı sırasıyla 1 ve 9 saniyelik yükleme-gevşeme döngülerinde, 100 ve 3200 Pa gerilme düzeylerinde sünmeye maruz bırakılır. Her gerilme düzeyi 10 yükleme döngüsünden oluşmakta ve her döngüde bitümlü bağlayıcı en yüksek birim şekil değiştirme değerine ulaşmakta, daha sonra yükün kaldırılması ile tekrar yük uygulanmadan önce geri toparlanma gerçekleşmektedir (Şekil 6.17).



Şekil 6.17 Modifiye bitümlü bağlayıcının yükleme-toparlanma döngüsü sonucu göstermiş olduğu tepki (DuBois, Mehta ve Nolan, 2014)

Döngü süresince deformasyon analizi elastik deformasyon (recoverable) ve kalıcı deformasyon (non-recoverable) olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 6.18).



Şekil 6.18 Elastik - kalıcı deformasyon gösterimi ve geri toparlanma yüzdesinin belirlenmesi (FHWA, 2011)

Kalıcı sünme uygunluğu (J_{nr}) ve geri toparlanma yüzdesi (%rec) test sonuçlarından hesaplanan ve bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi duyarlılığını değerlendiren iki temel parametredir. İki gerilme düzeyindeki J_{nr} değerleri arasındaki fark yüzde olarak ifade edilir (J_{nr} , diff) ve bitümün gerilme duyarlılığını belirlemek için hesaplanır. Ayrıca sonuçlar 3200 Pa yükleme durumunda, bu yöntem kullanılarak ölçülen kalıcı sünme uygunluğu (J_{nr}) değerinin gerçek saha performansı ile oldukça iyi korelasyon sağlandığını göstermiştir (Saboo ve Kumar, 2015).

Başlangıçtaki ve her sünme döngüsü sonundaki sünme birim şekil değiştirmesi sırasıyla ϵ_0 ve ϵ_c olarak ifade edilmiştir. Her toparlanma döngüsü sonundaki birim şekil değiştirme ise ϵ_r ile gösterilmiştir. Aşağıda bulunmakta olan hesaplamalar ile MSCR testinden elde edilen sonuçlar analiz edilmektedir (ASTM D7405-08, 2008). Hesaplamalar 1'den 10'a kadar her sünme ve toparlanma döngüsüne ($N=1-10$) karşılık gelecek şekilde yapılmıştır.

$$\epsilon_1 = \epsilon_c - \epsilon_0 \quad (6.3)$$

$$\varepsilon_{10} = \varepsilon_r - \varepsilon_o \quad (6.4)$$

Ortalama toparlanma yüzdesi şöyle hesaplanmaktadır,

$$R_{(\sigma)} = \text{sum}(\varepsilon_r(\sigma, N)) / 10 \quad (6.5)$$

$$\varepsilon_r(\sigma, N) = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10}) \cdot 100}{\varepsilon_1} \quad (6.6)$$

Benzer şekilde ortalama toparlanamayan sünme uygunluğu yüzdesi denklemde görüldüğü gibi hesaplanır,

$$J_{nR}(\sigma) = \text{sum}(J_{nR}(\sigma, N)) / 10 \quad (6.7)$$

$$J_{nR}(\sigma, N) = \varepsilon_{10} / \sigma \quad (6.8)$$

Bu hesaplamalar her gerilme seviyesi için (0,1 kPa ve 3,2 kPa) yapılır.

BÖLÜM YEDİ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

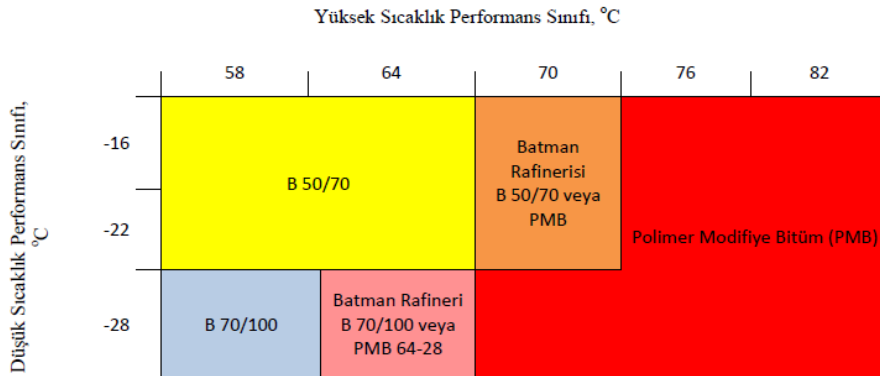
Bu bölümde, öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri ile ilgili bilgi verilecektir. Sonrasında, bu malzemelerle saf bitümlü bağlayıcının modifiye edilmesinde kullanılacak olan üretim koşullarının belirlenmesi ve örneklerin hazırlanması çalışmaları üzerinde durulacaktır. Bir sonraki aşamada ise saf ve modifiye bağlayıcılar üzerinde uygulanan deneyler ve elde edilen sonuçlar irdelenmiştir. Sonuçlara göre modifiye bitümlü bağlayıcıların geleneksel, morfolojik ve reolojik özellikleri tespit edilmiştir.

7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Bu bölümde, modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin hazırlanmasında kullanılan, saf bitüm, polimer ve nanokil katkıların özellikleri verilmiştir.

7.1.1 Bitümlü Bağlayıcı

Tez kapsamında uygulanan deneysel çalışmalarda kullanmak üzere seçilen 50/70 penetrasyona sahip bitüm Tüpraş İzmir/Aliağa Rafinerisinden temin edilmiştir. Bitümün 50/70 penetrasyon sınıfı olarak seçilmesinin nedeni bölgemiz için Karayolları Genel Müdürlüğü tarafından uygun görülen bitümlü sıcak karışım (BSK) kaplamalı yollar için bitüm performans sınıflarının PG 58-16, PG 64-16 ve PG 64-22 olarak belirlenmesidir (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. BSK kaplamalı yollar için bitüm performans sınıfları (Sağlık, Orhan ve Güngör, 2012)

Saf bitümlü bağlayıcı üzerinde bağlayıcının özelliklerini tespit etmek amacıyla penetrasyon, yumuşama noktası, viskozite, yanma ve parlama, dönel ince film etüvü deneti, dönel ince film etüvü deneyi sonrası penetrasyon ve yumuşama noktası deneyleri uygulanmıştır. Deney sonuçları Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1 Saf bitüm üzerine yapılan deney sonuçları

Deney	Standart	Sonuçlar	Şartname Limitleri
Penetrasyon (25°C; 0,1 mm)	ASTM D5 EN 1426	65	50-70
Yumuşama noktası (°C)	ASTM D36 EN 1427	53,7	46-54
Viskozite (135°C, mPa s)	ASTM D4402	425	-
Viskozite (165°C, mPa s)	ASTM D4402	112,5	-
Dönel ince film etüvü deneyi (RTFOT) (163°C, 85 dk.)	ASTM D2872		
Kütle değişimi (%)		0,16	0,5 (maks.)
Kalıcı penetrasyon (%)	ASTM D5 EN 1426	82	50 (min.)
Dönel ince film etüvü deneyi sonrası yumuşama noktası (°C)	ASTM D36 EN 1427	58,3	48 (min.)
Parlama noktası (°C)	ASTM D92 EN ISO 2592	334	230 (min.)

Tablo 7.1’de görüldüğü üzere deney sonuçları Karayolları Teknik Şartnamesi (KTŞ) limitlerine uygun olarak elde edilmiştir.

7.1.2 Polimer Katkı

Tez çalışmasında polimer katkı olarak elastomer sınıfına ait Kraton® D 1101 Stiren-Butadien-Stiren (SBS) kullanılmıştır (Şekil 7.2). Bunun nedeni ülkemizde 2005 yılından itibaren Karayolları Genel Müdürlüğü’nün sorumluluk sahasındaki yollarda aşınma tabakası olarak SBS esaslı polimer modifiye bitüm kullanımını ile şartnamenin hazırlanması ve SBS’in en yaygın kullanıma sahip polimerlerden olmasıdır.



Şekil 7.2 Toz formunda Kraton® D 1101 polimeri

SBS bitümlü bağlayıcının esnekliğini arttıran bir blok kopolimeridir ve sahip genel özellikler Tablo 7.2’de yer almaktadır. Polimer türü olarak da elastomerler sınıfına aittir. Ayrıca bitüme ilave edilmesi ile fiziksel, mekanik ve reolojik özelliklerinin önemli bir şekilde gelişmesinden dolayı SBS, polimer katkı malzemeleri arasında en çok kullanılan katkı olma özelliğine sahiptir (Yıldırım, 2007; Yılmaz ve Kök, 2008).

Tablo 7.2 Kraton® D 1101 (SBS) polimerinin genel özellikleri

Fiziksel özellikler	Standart	Birimler	Sonuçlar
Kopmada uzama	ISO 37	%	880
Gerilme direnci	ISO 37	Mpa	33
Özgül ağırlık	ISO 2781		0,94
Sertlik (shore A, 30 sn)	ISO 868	Sertlik (shore A, 30 sn)	72
%300 Modülü	ISO 37	MPa	2,9
Eriyik akış oranı, 200°C/5kg	ISO 1133	g/10 min.	<1
Kütle yoğunluğu	ASTM D 1895 method B	kg/dm ³	0,4

Bugüne kadar yapılan çalışmalar sonucunda da, karışıma SBS ilave edilmesi ile yaşanmaya karşı direncin artarak, düşük sıcaklıklarda çatlama, yüksek sıcaklıklarda görülen tekerlek izi oluşumu ve yorulmaya karşı direncin arttığı gözlemlenmiştir

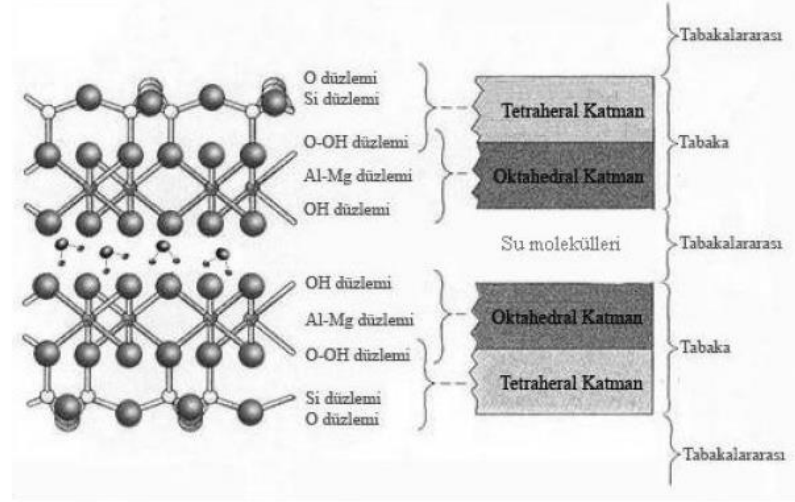
(Topal ve Şengöz, 2008; Topal, Yılmaz, Kok, Kuloğlu ve Şengöz, 2011; Yılmaz ve Kök, 2008). Düşük sıcaklıklarda esnekliği arttırmasına karşı, yüksek sıcaklıklarda mukavemet ve penetrasyon direncinde azalma olduğu gözlenmiştir (Becker ve diğ., 2001).

Tez kapsamında yapılacak deneysel çalışmalar için daha kolay homojen bir karışım elde edilebilecek, nanomalzemelerle daha uyumlu olacağı düşünülen, literatürde de daha yaygın ve geçerli olan Kraton firmasına ait D 1101 kodlu toz formunda SBS, firmanın Türkiye temsilciliğini yapan Termopol A.Ş.'den temin edilmiştir.

7.1.3 Nanomalzeme Katkılar

7.1.3.1 Halloysit

Serpentin-kaolin grubunda bulunan halloysit, çift katmanlı tabakalardan oluşan bir kil mineralidir. Silika tetrahedronlarının tepeleri ile alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleri ile birbirine bağlanması sonucunda kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen birim katmanı meydana gelmiştir (Durmuş, Kaşgöz ve Macosko, 2007). Kalınlığı 0,7 nm olan çok sayıdaki birim katmanın üst üste gelmesiyle kaolinit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanmasıyla da kaolinit minerali ortaya çıkmıştır. Kaolinit katmanları arasına su moleküllerinin girmesiyle de katman kalınlığı 1,0 nm olan halloysit minerali meydana gelmiştir (Şekil 7.3) (Eser, 2010).



Şekil 7.3 Halloysitin yapısı (Eser, 2010)

Türkiye’de Kuzey Anadolu’da, özellikle Çanakkale ve Balıkesir’de halloysit yatakları bulunmaktadır. Yılda 5 bin ton halloysit çıkarılmakta ve büyük bölümü ihraç edilmektedir. Türkiye’deki halloysitin yüksek saflıkta olmasından dolayı çeşitli işlemlerden geçmemiş olması, dünyadaki diğer rezervlerden elde edilen halloysite göre üstün özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır (Uygun, 1999).

Halloysit doğada tüp şeklinde veya küre şeklinde bulunabilmektedir. En sık karşılaşılan türü, tüp şeklindeki halloysitlerdir ve bu şekilleri nedeniyle son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuşlardır. Halloysit nanotüpler, adsorban olarak, mekanik ve termal özelliklerinin yeterli düzeyde olması sebebiyle polimer katkısı olarak, katalizör olarak, ileri teknoloji seramiklerin kullanıldığı elektronik devrelerde, radyasyon absorplayıcı gibi alanlarda, sıvı ve gaz karışımların ayrılmasında ve su saflaştırılması gibi alanlarda moleküler elek olarak kullanılmaktadır (Zhang, Wang ve Liu, 2008).

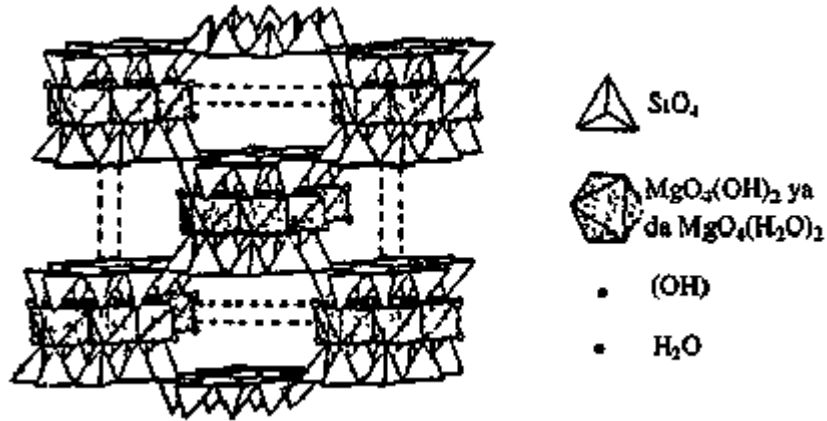


Şekil 7.4 Halloysit kilinin fiziksel görünümü

Tez çalışmasında nanomalzeme olarak kullanılan ve Şekil 7.4'te fiziksel görünümü verilmiş olan doğal kil halloysit Eczacıbaşı Esan firmasından temin edilmiştir.

7.1.3.2 Sepiyolit

Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikatten ibaret olan doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucunda oluşan lifsi bir yapıya sahiptir ve yapısında lif boyunca devam eden kanal boşlukları bulunmaktadır (Şekil 7.5) (Erkan, 2008, Zengin, 2010).



Şekil 7.5 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Sabah ve Çelik, 1999)

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Sepiyolit ve Paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar

diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve stabil süspansiyonlar oluşturabilirler (Alvarez, 1984).

Elektron mikroskobu altında yapılan incelemelerde, sepiyolit in iğne şeklindeki parçacıklarının aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot yığınlarına benzer geniş lif kümeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun viskozitesini artırırılar. Bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan (Newtonyen olmayan) davranış sergilerler (Alvarez, 1984).



Şekil 7.6 Sepiyolit kilinin fiziksel görünümü

Tez çalışmasında nanomalzeme olarak kullanılan ve Şekil 7.6’da fiziksel görünümü verilmiş olan doğal kil sepiyolit Eczacıbaşı Esan firmasından temin edilmiştir.

7.1.4 Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Hazırlanması

Bu bölümde katkı türleri için uygun üretim koşulları belirlenmiş, belirlenen koşullara göre saf bitümlü bağlayıcı modifiye edilerek, uygulanacak deneyler için hazırlanmıştır.

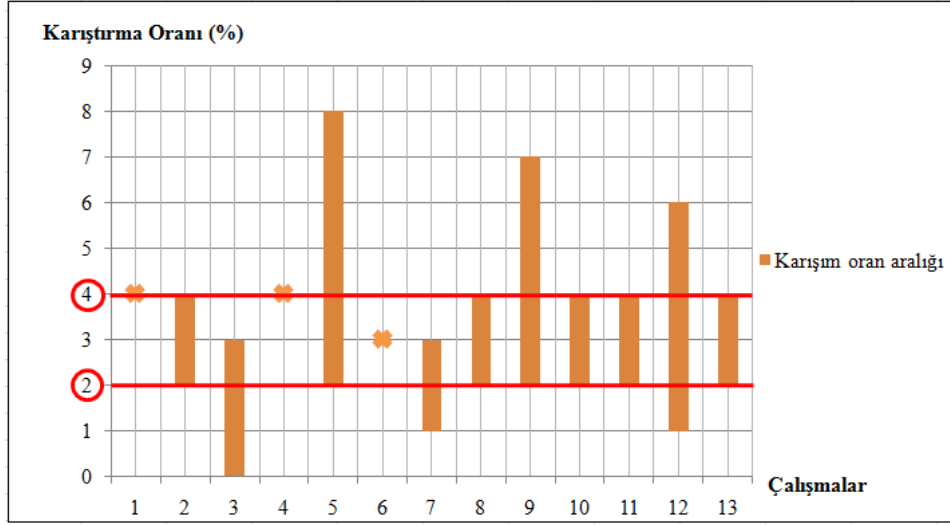
7.1.4.1 Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örnekleri İçin Uygun Üretim Koşullarının Belirlenmesi

Bitümlü bağlayıcıya katkı malzemelerinin eklenmesinde kullanılan karışım sıcaklığı, hızı, süresi ve katkı oranları gibi parametreler önem taşımaktadır. Bu nedenle tez kapsamında gerçekleştirilecek deneysel çalışmalara başlamadan önce bu parametreler belirlenmeye çalışılmıştır.

Parametrelerden ilk olarak karışım sıcaklığı, polimer katkısı üretici firma görüşü ve literatür bilgileri dikkate alınarak 180°C olarak belirlenmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan SBS oranları incelendiğinde yaygın olarak %3-6 (Golestani ve diğer., 2012), %2-5 (Jasso ve diğer., 2013) ve %3-7 (Sureshkumar ve diğer., 2010) değerleri kullanıldığı görülmüştür. Bu oranlara istinaden SBS'in %3, %4 ve %5 olmak üzere bu üç oran değerinde yoğunlukla kullanıldığı saptanmış, tez çalışmasında da polimer katkı oranının alt ve üst sınır olan %3 ve %5 değerlerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca uygun homojenliğin sağlandığı yüzdelerin bu değerlerde olduğu da görüntü analiz çalışmaları ile belirlenmiştir (Şengöz, Topal ve Işıkyakar, 2009; Topal ve diğer., 2011).

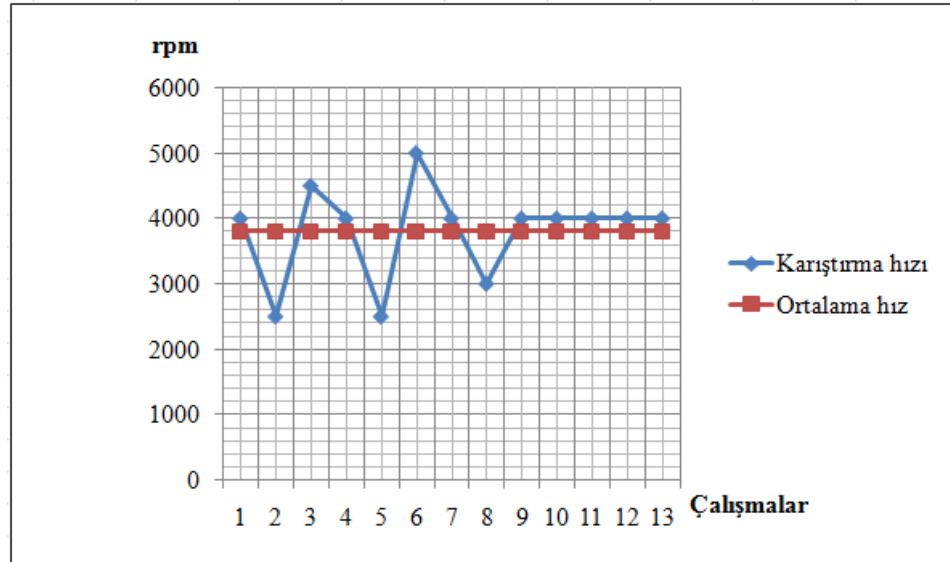
Benzer şekilde nanokiller ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiş ve kullanılan oran değerleri Şekil 7.7'de belirtilmiştir.



Şekil 7.7 Nanokillerin yapılan çalışmalardaki kullanım oranları

Grafikten de görüldüğü üzere nanokiller için yaygın kullanım oranları %2 ve %4 değerleri arasında bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda kullanılan oranlar dikkate alınarak, nanokillerin %2 ve %4 oranlarında kullanılmasına karar verilmiştir.

Karıştırma hızının belirlenmesinde de daha önce yapılmış olan çalışmalarda kullanılan hızlar göz önüne alınarak bir grafik oluşturulmuştur (Şekil 7.8).



Şekil 7.8 Yapılan çalışmalarda kullanılan karıştırma hızları

Şekil 7.8'deki karıştırma hızları değerlendirildiğinde, 4000 rpm devir hızının sıklıkla kullanıldığı görülmüştür, ortalama hız ise 3800 rpm olarak belirlenmiştir. Bu devir değerleri dikkate alınarak 4000 rpm karıştırma hızının kullanılmasına karar verilmiştir.

Böyle karıştırma parametreleri, sıcaklık için 180°C, SBS oranları için %3 ve %5, nanokil oranları için %2 ve %4, hız için ise 4000 rpm olarak belirlenmiştir. Modifiye bitümlerin üretimi için katkıların hangi sürelerde karıştırılacakları ise Brookfield viskozimetre cihazı ile yapılan ölçümler ile belirlenmiştir.

Karıştırma sürelerini belirleyebilmek için 4000 rpm hızda, farklı sürelerde modifiye bitüm örnekleri üretilmiştir. Öncelikle sadece polimer katkı olması durumu dikkate alınmış ve karıştırma oranının üst sınırı seçilmiştir. Karıştırma süresi %5 SBS için 30 dakikadan başlatılmış, 30 dakika süre aralıkları ile 120 dakikaya kadar çıkılmış ve 30, 60, 90, 120 dakika olmak üzere her süreden viskozite ölçümü için örnek alınmıştır. Viskozite deney sonuçları incelendiğinde (Tablo 7.3) 30 ve 60 dakika karıştırma sürelerinde yaklaşık olarak viskozitelerin aynı olduğu fakat sürenin artması ve yüksek devir etkisi ile 90 ve 120 dakikalık karışımlarda viskozitede artış olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 7.3 4000 rpm hızda üretilmiş %5 SBS (toz form) içeren modifiye bitümlü bağlayıcının viskozite değerleri

Karıştırma süresi (dk.)	Viskozite (cP - 165°C)
30	500,0
60	512,5 – 525,0
90	650,0
120	850,0

Karıştırma hızının artması homojen bir karışım elde etmede önemli bir etken olsa da, bitümün yaşlanmasına sebep olması nedeni ile reolojik özelliklerin değişmesine yol açabilmektedir (Perez-Lepe, Martinez-Boza, Gallegas, Gonzales, Munoz ve Santamari, 2003). Bu durum da homojen bir karışım elde edilse de bitümün sertleşmesine yol açmaktadır. Bu nedenle sonuçlar göz önüne alındığında, bitüm

özelliklerinin değişmesine sebep olmamak için karıştırma hızı düşürülerek deneyler 2000 rpm için tekrar yapılmıştır (Tablo 7.4).

Tablo 7.4 2000 rpm hızda üretilmiş %5 SBS (toz form) içeren modifiye bitümlü bağlayıcının viskozite değerleri

Karıştırma süresi (dk.)	Viskozite (cP - 165°C)
30	450,0
60	425,0 – 437,5
90	437,5
120	462,5 – 475,0

2000 rpm karıştırma hızında yapılan üretim sonucunda alınan modifiye bitüm örneklerinin viskozite değerleri tüm süreler için neredeyse birbiri ile örtüşmüş ancak artan süre ile birlikte 120 dakikalık numunenin viskozite değerinde bir miktar artış meydana gelmiştir. Böylece karıştırma hızının 2000 rpm değerinde seçilmesinin daha uygun olduğuna karar verilmiştir.

Karıştırma sürelerinin belirlenmesinde ise farklı sürelerdeki viskozite deney sonuçlarının değerlerinin karşılaştırılmasından yararlanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen viskozite değerlerinin birbirine yakın olması ve sürenin artmasının bitümün yaşlanmasına sebep olması nedeni ile reolojik özelliklerin değişmesine yol açacağından daha düşük karıştırma sürelerinde viskozite değerlerinin ölçülmesine ve floresan mikroskobu ile görüntü analizi yapılmasına karar verilmiştir.

Öncelikle %5 SBS katkısı için 15 dakika karıştırma süresinden başlanmış, 15 dakika aralıklarla 15, 30, 45 ve 60. dakikalarda viskozite örnekleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.5'te görülmektedir.

Tablo 7.5 2000 rpm karıştırma hızında üretilmiş %5 SBS (toz form) içeren modifiye bitümlü bağlayıcının viskozite değerleri

Karıştırma Süresi (dk)	Viskozite (165°C, cP)
15	450,0 – 462,5
30	462,5 – 475,0
45	462,5
60	487,5

Modifiye bitüm üretimi yapılırken her süre için ince kesit örnekleri alınmış, daha düşük sürelerde de SBS’lerin bağ oluşturduğu fluoresan mikroskobu ile yapılan incelemelerde gözlemlenmiştir. SBS modifiyeli bitüm örneklerine daha sonra nanomalzeme ilavesi yapılacağından ve bu sürede de SBS için karıştırma süresi devam edeceğinden, 15 dakikalık karıştırma süresi seçilmiş, bir sonraki adımda ise aynı işlem nanomalzemelere uygulanarak bu katkıları için uygun karıştırma süresi tespit edilmiştir. PMB’lere (polimer modifiyeli bitüm) nanomalzeme ilavesi sonucu elde edilen viskozite değerleri Tablo 7.6, 7.7, 7.8 ve 7.9’da yer almaktadır. Karıştırma süreleri 15 dakika üzerine eklenen süreler olduğu için tablolarda “+süre değeri” olarak ifade edilmiştir.

Tablo 7.6 %3 SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcıya %2 ve %4 Halloysit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri

Modifiye Bağlayıcı Türü	Karıştırma Süresi (dk)	Viskozite (165°C, cP)
%3 SBS + %2 Halloysit	+30	300,0
	+45	300,0 – 321,5
	+60	312,5
%3 SBS + %4 Halloysit	+30	321,5
	+45	325,0
	+60	325,0

Tablo 7.7 %3 SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcıya %2 ve %4 Sepiyolit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri

Modifiye Bağlayıcı Türü	Karıştırma Süresi (dk)	Viskozite (165°C, cP)
%3 SBS + %2 Sepiyolit	+30	350,0
	+45	350,0 – 362,5
	+60	362,5
%3 SBS + %4 Sepiyolit	+30	362,5 – 375
	+45	375,0
	+60	375,0

Tablo 7.8 %5 SBS modifiyeli bitüme %2 ve %4 Halloysit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri

Modifiye Bağlayıcı Türü	Karıştırma Süresi (dk)	Viskozite (165°C, cP)
%5 SBS + %2 Halloysit	+30	500,0
	+45	512,5
	+60	512,5
%5 SBS + %4 Halloysit	+30	550,0
	+45	550,0 – 562,5
	+60	562,5

Tablo 7.9 %5 SBS modifiyeli bitüme %2 ve %4 Sepiyolit katkısı sonucu elde edilen viskozite değerleri

Modifiye Bağlayıcı Türü	Karıştırma Süresi (dk)	Viskozite (165°C, cP)
%5 SBS + %2 Sepiyolit	+30	500,0
	+45	500,0
	+60	512,5
%5 SBS + %4 Sepiyolit	+30	512,5
	+45	512,5 – 525,0
	+60	525,0

Nanomalzeme eklenen PMB örneklerinin viskozite sonuçları değerlendirildiğinde aralarında anlamlı bir fark olmadığı, tüm süre değerlerinin uygun olduğu görülmektedir. Sürenin uzun tutulması yaşlanmaya yol açması nedeni ile istenmemektedir fakat nanokillerin bitüme karışması SBS gibi erimediği için daha

zor olmaktadır. Tüm bu etkenler göz önünde bulundurulduğunda karıştırma süresinin toplamda 60 dakika yapacak olan +45 dakika karıştırma süresi tercih edilmiştir.

Bu parametreler dışında tez çalışması kapsamında karıştırma yöntemi olarak da iki yöntem belirlenmiştir. İlk yöntem yüksek devirli laboratuvar mikseri ile gerçekleştirilen fiziksel karışım yöntemi, ikinci yöntem de öncelikle ekstrüder ile polimer ve nanokillerin tek bir malzeme haline gelmesini sağlayarak, bu malzemenin yüksek devirli laboratuvar mikseri ile bitüme karıştırıldığı eriyik harmanlama yöntemi olarak belirlenmiştir.

Eriyik harmanlama yöntemi ile nanokil katkılı polimer nanokompozitlerin üretimi için bir masterbatch firması olan Budin Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi'nde gerçekleştirilmiştir. Üretim burada bulunan ve ar-ge amacı ile kullanılan çift vidalı bir ekstrüderde gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9 Çift vidalı ekstrüder cihazı

Öncelikle sıcaklık ve hız parametrelerini belirleyebilmek ve SBS'in ekstrüderdeki davranışını gözlemleyebilmek için polimer katkı tek başına cihaza koyulmuştur. 170-180°C sıcaklık değerlerinde erimeye başladığı tane formunu koruduğu gözlenmiştir. Bu nedenle sıcaklık değerleri yükseltilmiş, bu kez de yine tam olarak erimeden

malzemenin yanarak renginin değiştiği ve sertleştiği gözlenmiştir. Bir deneme de killi karışım halinde yapılmış, yine aynı durum gözlenmiştir. Malzemenin davranışını anlayabilmek için bir deneme de iki rulolu değirmende (two roll mill) yapılmış, sonuç ekstrüderdeki durumla örtüşmüş ve bu polimer ve kil karışımının ekstrüderden çekilmesinin pek mümkün olmadığı görülmüştür. Bunun üzerine polimer-kil karışımına bir de karışımın çekilmesini kolaylaştıracadı tahmin edilen Finawax-O (Oleamide) adında parafın esaslı polimer katkısı ilave edilmiştir. Katkının karakteristik özellikleri Tablo 7.10’da verilmiştir.

Tablo 7.10 Oleamide karakteristik özellikleri

Görünüş	Taneli
Renk	2,0 Maks.
Amit İçeriği	%98,0 Min.
İyot Değer	80-95
Asit Değer	1,0 Maks.
Erime Noktası (°C)	73±5°C
Nem	0,5 Maks.

Karışıma eklenen polimer katkısı ile SBS’in yağlandırılması sağlanmıştır. Bu yeni karışımla deneme yapıldığında malzeme çıkışının düzeldeği ve artık ekstrüderden çekilebilir hale geldiği gözlenmiştir (şekil 7.10). Bunun üzerine sepiyolit için 1000/50/125, 1000/100/125 ve 1000/150/125 gr. (polimer/nanokil/polimer katkısı), halloysit için 1000/50/125 gr. oranlarındaki ayrı ayrı hazırlanmıştır. Halloysit için 1000/100/125 ve 1000/150/125 gr. oranlarındaki karışımlar ekstrüderden çekilemediği için üretilenemiştir. Ekstrüder bölümlerinin sıcaklık değerleri vida kısmında 181-187°C derece aralığında, çıkış sıcaklığı ise 205°C olarak ayarlanmıştır (şekil 7.11).



Şekil 7.10 Ekstrüderden çekilebilir hale gelen malzeme çıkışı



Şekil 7.11 Ekstrüder bölümleri sıcaklık değerleri

Ekstrüderin besleme bölmesine koyulan karışım vida kısmından geçerek, çıkış kısmından su banyosuna aktarılarak kabloya benzer bir şekilde şerit halinde elde edilmiştir (Şekil 7.12).



Şekil 7.12 Karışımın ekstrüderden çekildikten sonraki hali

Elde edilen uzun şeritler öğütülmek üzere bıçaklı öğütücüye koyulmuş fakat malzeme parçalara bölünse de çok esnek olması sebebiyle istenildiği kadar küçültülememiştir.

Üretilen nanokompozit malzemelerin bitümlü bağlayıcı içerisinde daha iyi ve kolay karışabilmesi amacı ile paketlerdeki malzemeler Manisa Celal Bayar Üniversitesi'nde bulunan bilyalı öğütücüde öğütülmüştür (Şekil 7.13).



Şekil 7.13 Bilyalı öğütücü

Malzemenin çok esnek olmasından kaynaklı öğütme işlemi 1500 rpm hızda 5 dakikalık periyotlarda birkaç kez tekrarlanmıştır ancak öğütücünün haznesi ve çelik aparatları ısındıkça işlem kolaylaşmış ve bir kez yapılması yeterli gelmiştir. Öğütme sonrası tane boyutlarının küçülmüş hali aşağıdaki şekilde görülmektedir (Şekil 7.14).



Şekil 7.14 Öğütülen malzeme

Fakat tane boyutlarındaki küçülme homojen olmayıp, malzemenin bir kısmının sürtünme ve sıcaklık ile topaklandığı görülmüştür. Bu nedenle tane boyutunu

standartlaştırmak için öğütülen malzemeler elekten geçirilmiş, eleme işleminde sırasıyla 1 mm elek açıklığına sahip 18 numaralı ve 0,425 mm elek açıklığına sahip 40 numaralı elekler kullanılmıştır. Böylece öğütülen malzemenin fiziksel karışımda kullanılan polimerin tane boyutuyla aynı olması sağlanmıştır (Şekil 7.15).



Şekil 7.15 Öğütülen malzemenin elekten geçirilmesi

Ekstrüderden çekilen ve öğütülüp elekten geçirilerek tane boyutu küçültülen nanokompozitler için karıştırma süresinin belirlenmesinde tekrar viskozite ölçümü yapılmamış, süre tek bir katkı olması dolayısıyla 15 ve 45 dakikanın toplamı 60 dakika olarak tayin edilmiştir. Diğer karışım parametreleri de fiziksel yöntem ile karıştırılan katkılarla aynı özelliklerde seçilmiştir.

Böylece modifiye işlemini gerçekleştirmek için gerekli olan tüm parametreler belirlenmiş olup, Tablo 7.11’de nihai karıştırma parametreleri olaraközet bir şekilde sunulmuştur.

Tablo 7.11 Nihai karıştırma parametreleri

Karıştırma Parametresi	Parametre Değeri
Sıcaklık (°C)	180±5°C
Oran (%) (SBS)	3, 5
Oran (%) (Nanokil)	2, 4
Hız (rpm)	2000
Süre (dakika)	60
Yöntem	Fiziksel karıştırma, eriyik harmanlama

7.2 Saf ve Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örneklerine Uygulanan Deneyler

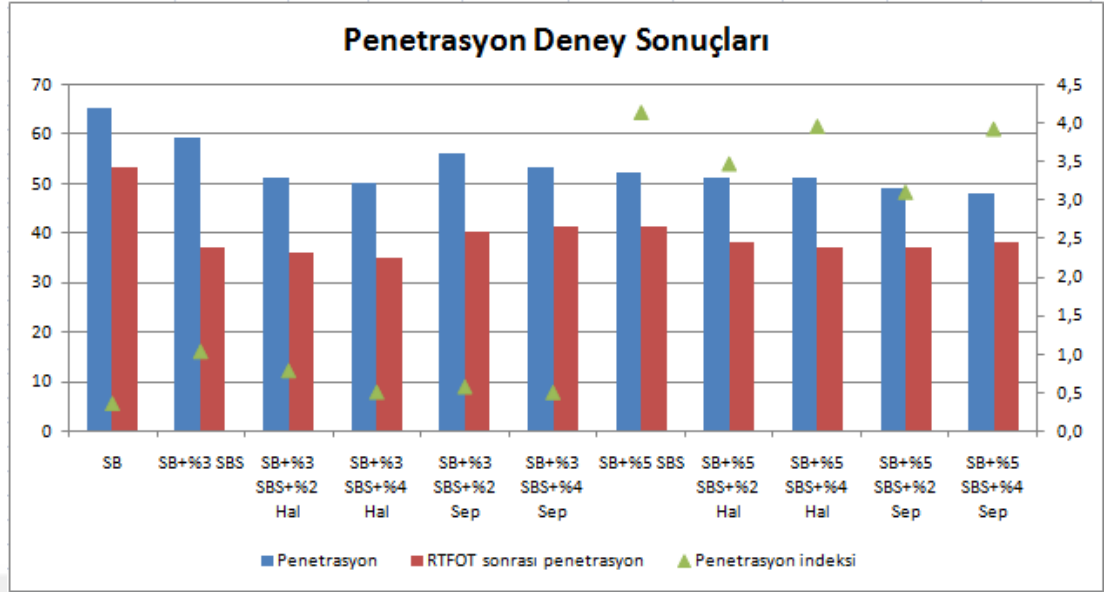
7.2.1 Geleneksel Bitüm Deneyleri

Uygulanan deneylerin sonuçları Tablo 7.12 ve Tablo 7.14 olmak üzere iki ayrı tabloda karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Tablo 7.12’de fiziksel karışım yöntemiyle elde edilen modifiye bitümlü bağlayıcıların deney sonuçları, Tablo 7.14’te ise eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiş nanokompozit katkı ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcıların deney sonuçları bulunmaktadır. Tablolarda saf bitüm “SB”, Stiren butadien stiren “SBS”, Halloysit “Hal”, Sepiyolit “Sep”, Halloysit içerikli nanokompozit “NKHal” ve Sepiyolit içerikli nanokompozit “NKSep” harfleri ile ifade edilmiştir. NKHal ve NKSep ifadelerinin yanlarındaki 50, 100 ve 150 değerleri ise nanokillerin kompozit içerisindeki miktarlarını belirtmektedir.

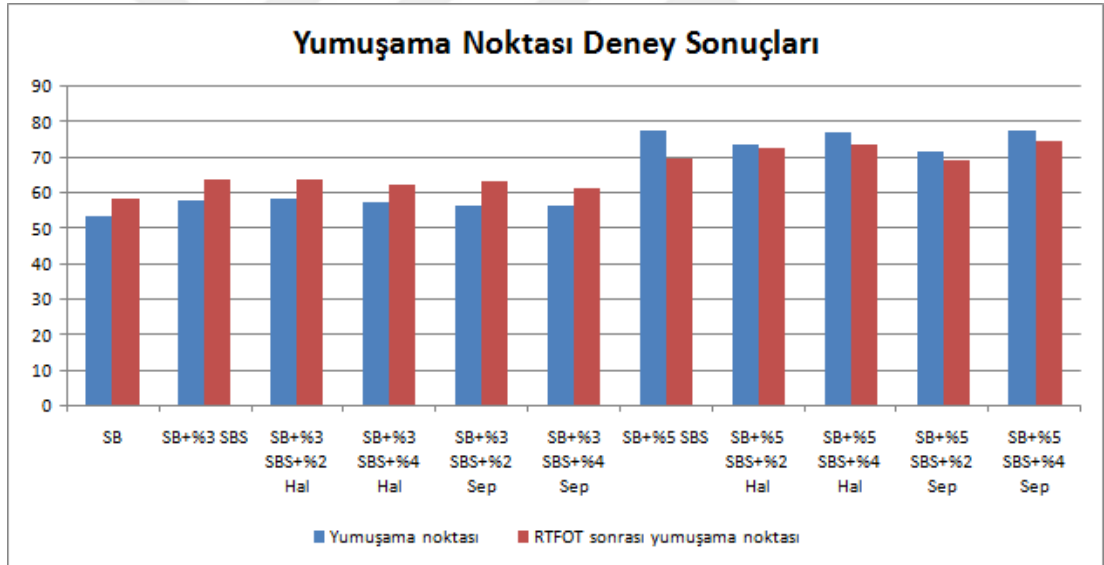
Tablo 7.12 Saf bitüm, polimer modifiyeli bitüm (PMB) ve fiziksel karışım yöntemi ile nanomalzeme eklenen PMB örnekleri üzerinde uygulanan geleneksel bitüm deneyleri sonuçları

Test	Standart	SB	SB+%3 SBS	SB+%3 SBS+%2 Hal	SB+%3 SBS+%4 Hal	SB+%3 SBS+%2 Sep	SB+%3 SBS+%4 Sep	SB+%5 SBS	SB+%5 SBS+%2 Hal	SB+%5 SBS+%4 Hal	SB+%5 SBS+%2 Sep	SB+%5 SBS+%4 Sep
Penetrasyon (25°C, 0.1 mm.)	ASTM D 5-06	65	59	51	50	56	53	52	51	51	49	48
Yumuşama noktası (°C)	ASTM D 36-06	53,7	57,9	58,5	57,4	56,4	56,7	77,9	73,7	77,0	72,0	77,9
Viskozite (135°C, cP)	ASTM D 4402-06	425	850	912,5	925	850	925	1563	1638	1700	1638	1725
Viskozite (165°C, cP)	ASTM D 4402-06	112,5	275	312,5	325	362,5	375	462,5	512,5	562,5	500	525
Penetrasyon İndeksi (PI)		0,35	1,03	0,77	0,50	0,57	0,49	4,14	3,47	3,96	3,10	3,92
Dönel İnce Film Fırını ile yaşlandırıldıktan sonra (RTFOT - ASTM D 2872-12)												
Kütle değişimi (%)		0,160	0,068	0,085	0,074	0,073	0,064	0,090	0,060	0,062	0,054	0,052
Penetrasyon (25°C, 0.1 mm.)	ASTM D 5-06	53	37	36	35	40	41	41	38	37	37	38
Kalıcı penetrasyon		82	63	71	70	71	77	79	75	73	76	79
Yumuşama noktası (°C)	ASTM D 36-06	58,3	64,1	63,7	62,5	63,3	61,3	70	72,9	73,8	69,2	74,8
Yumuşama noktasındaki artış/düşüş (°C)		4,6	6,2	5,2	5,1	6,9	4,6	-7,9	-0,8	-3,2	-2,8	-3,1
Depolama Stabilitesi Deneyi												
Yumuşama noktası (°C) Üst bölme	ASTM D 36-06	-	63,8	62,4	58,6	61,1	58,2	89,6	88,5	83,9	86,6	85,8
Yumuşama noktası (°C) Alt bölme	ASTM D 36-06	-	56,2	60,8	57,5	60,5	58,5	62,1	61,2	68,8	74,8	64,8
Fark (°C)		-	7,6	1,6	1,1	0,6	-0,3	27,5	27,3	15,1	11,8	21

Tablo 7.12’de görülmekte olan geleneksel bitüm deney sonuçları Şekil 7.16’dan Şekil 7.19’a kadar grafik halinde sunulmuştur.



Şekil 7.16 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların penetrasyon deney sonuçları ve penetrasyon indeksi değerleri



Şekil 7.17 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların yumuşama noktası deney sonuçları

Fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlanan polimer ve nanokil katkılı bitümlere ait Tablo 7.12’de sonuçları görülen ve Şekil 7.16’da grafik olarak sunulan penetrasyon deney sonuçları incelendiğinde, saf bitüme göre tüm katkılı bitüm numunelerinin penetrasyon değerlerinin azaldığı görülmektedir. Penetrasyon değerlerindeki azalma katkı ilave edilmesiyle bitümün sertleştiğini göstermektedir. Saf bitüme polimer katkı eklenmesi penetrasyonu düşürmüş, bunun yanında polimer katkı oranının

artmasıyla daha fazla bir düşüş gözlenmiştir. Polimer modifiyeli bitümlere nanokil ilave edilmesi sonucunda da penetrasyon değerinde bir miktar daha düşüş meydana gelmiştir. Modifiye bitümdeki polimer oranı sabit tutulup, iki farklı nanokil ve bu nanokillerin farklı oranlarının etkisi incelenmiştir. %3 SBS oranına sahip bitüm numunelerinde Halloysit katkısının Sepiyolit katkısına göre daha düşük penetrasyon değerleri verdiği görülmüştür. Aynı nanokil katkıları kendi içinde değerlendirildiğinde hem Halloysit hem de Sepiyolit için oranın artmasıyla penetrasyon değerleri düşmüştür. Bu düşüş Sepiyolit için daha fazla iken, Halloysit için daha az olmuştur. %5 SBS oranına sahip bitüm numunelerinde ise durum tam tersi olmuş ve Sepiyolit katkısının Halloysit katkısına göre daha düşük penetrasyon değerleri verdiği görülmüştür. Yine nanokil katkılarının kendi aralarında değerlendirilmesiyle Halloysit katkı oranının artmasının penetrasyon değerini değiştirmeyip sabit kaldığı, Sepiyolit katkısı için ise oranın artmasıyla penetrasyon değeri düşmüştür. Ancak buradaki düşüş %3 oranında SBS katkılı bitüm numunesine göre daha az olmuştur.

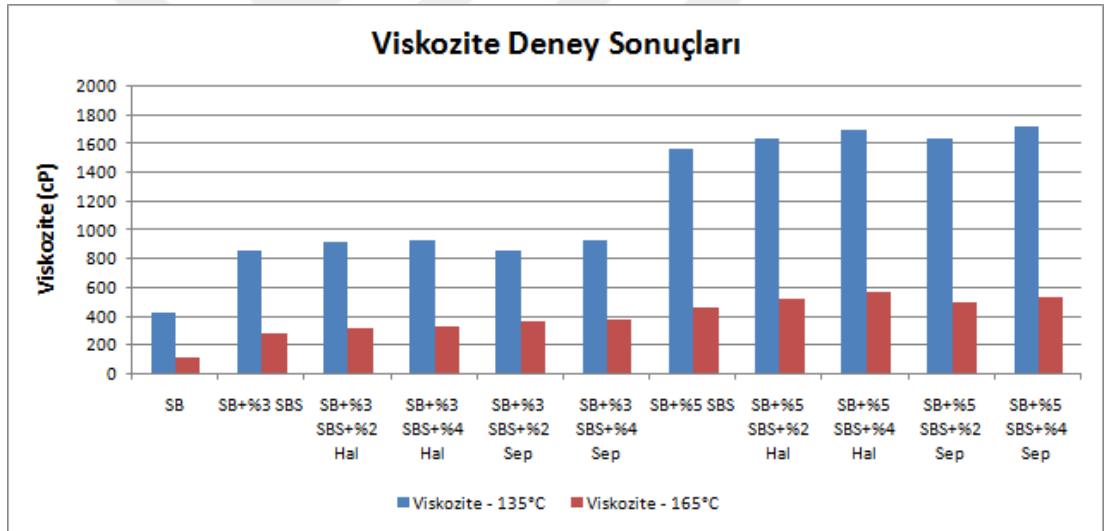
Şekil 7.17’de de grafiği bulunan yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcı numunelerinin yumuşama noktası deney sonuçları incelendiğinde, beklenildiği üzere saf bitüme göre tüm katkılı bitümlerin yumuşama noktası değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bunun sebebi katkıların bitümlü bağlayıcının kıvamını arttırarak daha yoğun hale getirmesi ve elastikiyet kazandırmasıdır. %3 SBS katkılı bitüm örneğinin yumuşama noktası değeri %3 SBS + %2 Halloysit modifiyeli bitüm örneği dışında Halloysit ve Sepiyolit katkılı numunelerden daha yüksektir. Bunun sebebinin nanokillerin polimer matrisinde homojen dağılması sonucunda bitümün yapısındaki uçucu maddelerin bitüm fazından ayrılmasını zorlaştırması olduğu düşünülmektedir, böylece yapısında daha fazla uçucu madde bulunan numunelerin yumuşama noktası değerlerinin daha düşük çıkması beklenen bir durumdur. %5 SBS katkılı bitüm örneği ile nanokil ilave edilmiş numuneler kıyaslandığında yine nanokil ilavesinin yumuşama noktasını düşürdüğü görülmektedir. Her iki nanokil için de %2 oranında, %4’e göre daha düşük yumuşama noktası değerleri elde edilmiştir.

Kısa dönem yaşlandırmadan sonraki penetrasyon değerleri incelendiğinde orijinal bitüm örneklerindeki duruma benzer şekilde katkılı bitüm numuneleri saf bitüme göre daha düşük penetrasyon değerlerine sahip olmuşlardır, bu da bitüm örneklerinin daha sert hale geldiğinin bir göstergesidir. Kısa dönem yaşlanma, sıcak karışımın depolanma, plente taşınma, plente karıştırılma, şantiyeye taşınma, serilme ve sıkıştırılma işlemleri sırasında oluşan bitüm yaşlanmasını temsil etmektedir. Yaşlanma öncesi polimer oranının artması ile penetrasyon değeri düşerken burada tersi bir durum yaşanarak %3 SBS katkılı bitüm örneğinin penetrasyon değeri %5 SBS katkılı modifiye bitüme göre daha düşük çıkmıştır. %3 SBS oranına sahip bitüm numunelerinde Halloysit katkısının Sepiyolit katkısına göre daha düşük penetrasyon değerleri verdiği görülmüş ayrıca yalnızca bu numunelerde olmak üzere Sepiyolit katkılı numunelerin penetrasyon değerleri sadece %3 SBS katkılı bitüm örneğine göre daha yüksek çıkmıştır. Aynı nanokil türleri kendi içlerinde değerlendirildiğinde Halloysit oranının artması penetrasyonu düşürürken, Sepiyolit için oranın artması penetrasyon değerinin de artmasına yol açmıştır. %5 SBS oranına sahip bitüm numunelerinde ise nanokil oranının artması Halloysit için penetrasyon değerinde düşüş, Sepiyolit için ise artış meydana getirmiştir.

Kısa dönem yaşlandırma sonrası yumuşama noktası değerleri incelendiğinde yine modifiye bitümlerin tamamının saf bitüme göre daha yüksek yumuşama noktası değerlerine sahip olduğu görülmektedir. %3 polimer katkılı modifiye bitümler incelendiğinde, sadece SBS modifiyeli bitümün yumuşama noktası değeri, yapısındaki uçucu maddeleri koruyamadığı için, nanokil içeren numunelere göre daha yüksek çıkmıştır. Hem polimer hem de nanokil modifiyeli numunelerin yaşlanma sonucunda yumuşama noktası değerleri artsa da, sadece SBS modifiyeli bitüm örneğine göre daha yumuşak kalmışlardır. Nanokil modifiyeli numuneler kendi aralarında değerlendirildiğinde her iki oran için Halloysit ilavesi Sepiyolit ilaveli bitümlere göre daha yüksek değerler vermiş ve her iki nanokil için de katkı oranının artmasıyla yumuşama noktası değeri düşmüştür. Bu da nanokil oranı ile yumuşama noktası değerinin ters ilişkili olduğunu göstermektedir. %5 SBS katkılı gruptaki yumuşama noktası değerlerinde ise tam ters bir durum söz konusudur. Bu kez sadece polimer modifiyeli bitüm numunesinin yumuşama noktası değeri nanokil

ilave edilen numunelere göre daha düşük kalmıştır. Bunun sebebi olarak, artan polimer oranı için nanokil oranının düşük kalmış olabileceği düşünülmektedir. Hem polimer hem de nanokil modifiyeli grup içerisinde sadece %5 SBS + %2 Sepiyolit modifiyeli numunenin yumuşama noktası değeri düşük çıkmıştır. Her iki nanokil türü için katkı yüzdesinin artması yumuşama noktası değerini arttırmaktadır.

Penetrasyon indeksi değeri bitümlü bağlayıcının sıcaklığa karşı duyarlılıklarını ifade etmekte ve aralarında ters orantı bulunmaktadır. Penetrasyon indeksinin artması, sıcaklığa karşı duyarlılığın azalmasının bir göstergesidir. Tüm modifiye bitüm örneklerinin penetrasyon indeksleri saf bitüme göre artmış, dolayısıyla sıcaklığa karşı duyarlılıkları azalmıştır. En fazla artış %5 SBS modifiyeli bitüm örneğinde elde edilmiştir.



Şekil 7.18 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlerin 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki viskozite deney sonuçları

Bitümlü bağlayıcı numunelerinin akma karşı göstermiş oldukları direnç 135°C ve 165°C sıcaklıklarda Brookfield viskozimetre cihazı ile ölçülmüştür. Deney sonuçlarında da görüldüğü üzere; yüksek sıcaklıklarda bitüm numuneleri daha akışkan hale geldiğinden viskozite değerleri daha düşük çıkmıştır. 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki viskozite değerleri incelendiğinde ise tüm modifiye bitüm numunelerinin saf bitüm numunesine göre viskozite değerlerinde artmış meydana gelmektedir. Bu artış, %3 oranında SBS ilavesinde yaklaşık iki kat, %5 oranında

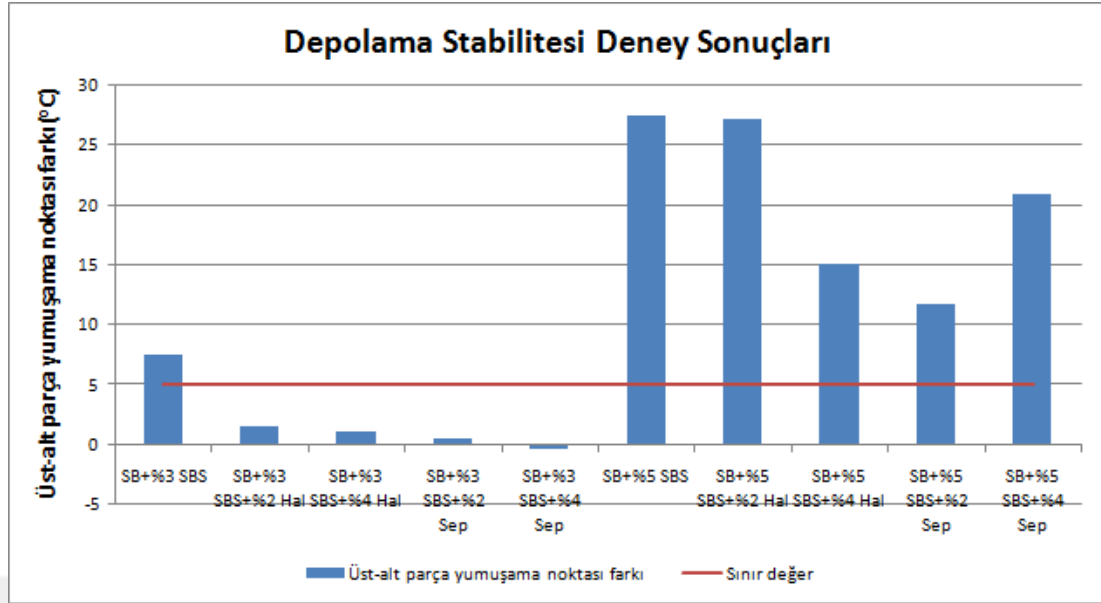
SBS ilavesinde ise yaklaşık dört katına çıkmaktadır. Polimer modifiyeli bitüme nanokil ilave edilmesi de yine viskozite değerlerinde artış meydana getirmiştir. İki farklı polimer yüzdesine göre de aynı nanokil içeriğindeki bitüm numunelerinde benzer viskozite değerleri elde edilmiştir. %3 SBS ve nanokil modifiyeli numuneler arasında en yüksek viskozite değerine her iki sıcaklık için de %3 SBS + %4 Sepiyolit, %5 SBS ve nanokil modifiyeli numuneler arasında ise en yüksek viskozite değerlerine 135°C sıcaklıkta %5 SBS + %4 Sepiyolit, 165°C sıcaklıkta ise %5 SBS + %4 Halloysit bitüm numunelerinde ulaşılmıştır. Viskozite artışına 135°C sıcaklık için şartnamede 3000 cP değerine kadar müsaade edilmektedir. Bunun sebebi viskozitenin çok yüksek olmasının bitümün işlenebilirliğine olumsuz etki yapmasıdır. Ancak deney sonuçları incelendiğinde bu olumsuz durumun hiçbir numune için geçerli olmadığı, viskozite değerlerinin bu sınırın altında kaldığı görülmektedir.

Viskozite değerlerindeki artış miktarı aynı zamanda modifiye bitümlü bağlayıcı viskozite değerinin, saf bağlayıcının viskozite değerine bölünmesi ile elde edilen modifikasyon indeksleri ile de değerlendirilebilmektedir. Modifikasyon indeksi değerleri 135°C ve 165°C sıcaklıklarda ayrı ayrı hesaplanmış ve Tablo 7.13'te sunulmuştur.

Tablo 7.13 Fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki modifikasyon indeksi değerleri

Bağlayıcı Türü	Viskozite (cP)		$\eta_{\text{modifiye}}/\eta_{\text{saf}}$	
	135°C	165°C	135°C	165°C
SB	425	112,5	1	1
SB+%3 SBS	850	275	2	2,44
SB+%3 SBS+%2 Hal	925	312,5	2,18	2,78
SB+%3 SBS+%4 Hal	912,5	325	2,15	2,89
SB+%3 SBS+%2 Sep	850	362,5	2	3,22
SB+%3 SBS+%4 Sep	925	375	2,18	3,33
SB+%5 SBS	1563	462,5	3,68	4,11
SB+%5 SBS+%2 Hal	1638	512,5	3,85	4,56
SB+%5 SBS+%4 Hal	1700	562,5	4	5,00
SB+%5 SBS+%2 Sep	1638	500	3,85	4,44
SB+%5 SBS+%4 Sep	1725	525	4,06	4,67

Hesaplanan modifikasyon indeksi değerleri incelendiğinde; polimer ve nano katkılı tüm bitümlü bağlayıcıların viskozite değerlerinin saf bitüme göre en az iki kat artmış olduğu görülmektedir. En yüksek modifikasyon indeksi değerine sahip katkının 135°C için SB+ %5 SBS+%4 Sep, 165°C için ise SB+%5 SBS+%4 Hal olduğu görülmektedir. Yine indeksler karşılaştırıldığında, polimer katkısı ile artan viskozitelerin, nano katkı ilavesi ile daha da arttığı, nano katkı yüzdesinin artması ile modifikasyon indeksi değerlerinde yine artış sağlandığı görülmektedir.



Şekil 7.19 Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokiller katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların depolama stabilitesi deney sonuçları

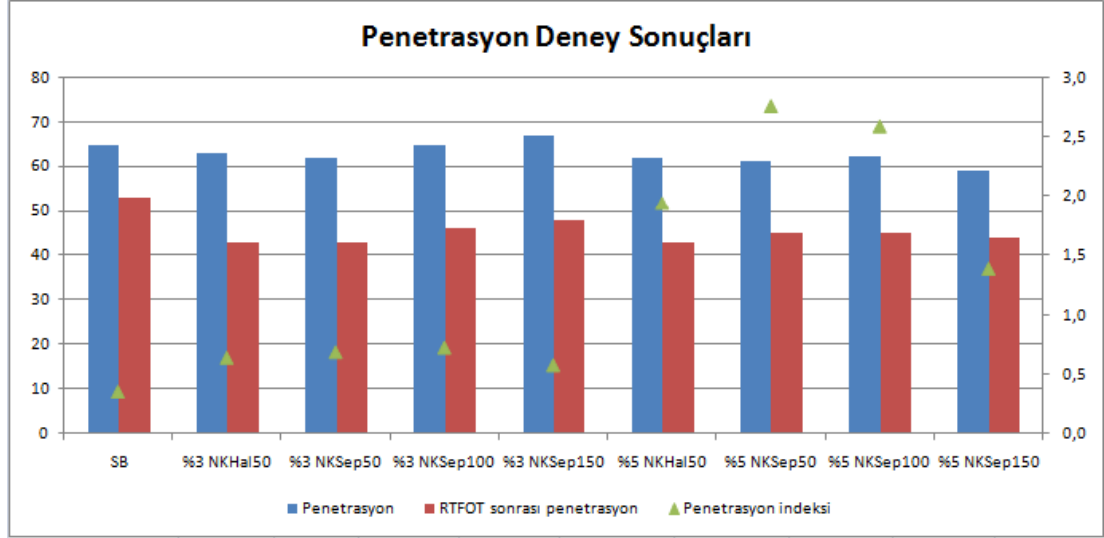
Değerlendirilmesi gerekli bir diğer gösterge ise modifiye bitümlü bağlayıcılar için geçerli olan depolama stabilitesi değerleridir. Nanomalzemelerin polimer modifiye bitümlerde kullanımının gündeme gelmesine yol açan durum, sadece polimer modifiyeli bitümlerin depolama stabilitesi değerlerinin yüksek çıkması yani polimer ve bitümün yoğunluk farkından dolayı aralarında uyumsuzluk meydana gelmesidir. Böylece bitüm modifiye edildikten sonra depolama koşullarında bu uyumsuzluktan dolayı polimerin bitümden ayrışması söz konusu olmakta, bu da istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında da bitüm fazındaki polimer matrisinde dağılan nanomalzemelerin bu ayrışmayı önlediği ve depolama stabilitesi değerlerini iyileştirdiği görülmüştür. Modifiye bitümlerin deney sonuçları incelendiğinde de aynı etkinin meydana geldiği görülmüştür. SBS modifiyeli bitümlere nanokiller ilave edilmesi ile depolama stabilitesi değerleri iyileşmektedir (Şekil 7.19). Depolama stabilitesi değerleri ne kadar düşük olursa o kadar iyidir ve ayrıca şartnamede üst ve alt parça arasındaki yumuşama noktası farkının 5°C'yi aşmaması istenmektedir. %3 SBS içeriğine sahip numunelerde sadece SBS modifiyeli bitüm örneğinin depolama stabilitesi sınır değer üzerinde çıkmış, nanokillerin karışıma ilave edilmesiyle birlikte depolama stabilitesi değerleri sınır değer olan 5°C'nin altına düşmüştür. Sepiyolit katkılı örnekler Halloysit katkılı numunelere göre daha düşük depolama stabilitesi değerlerine sahip olmaktadır. %5

SBS içeriğine sahip modifiye bitümler incelendiğinde ise tüm numunelerin sınır değerini aştığı görülmektedir. Bunun sebebi, polimer yüzdesinin artmasıdır. Polimer yüzdesi arttıkça depolama stabilitesi değerleri yükselmektedir. Ancak yine nanokil ilavesi ile depolama stabilitesi değerleri sınır değerinin altına inmesi de daha düşük değerler elde edilebilmektedir. Bu grup içerisinde en düşük değerler %5 SBS + %4 Hal ve %5 SBS + %2 Sep modifiyeli bitümlü bağlayıcı numunelerinde görülmektedir.

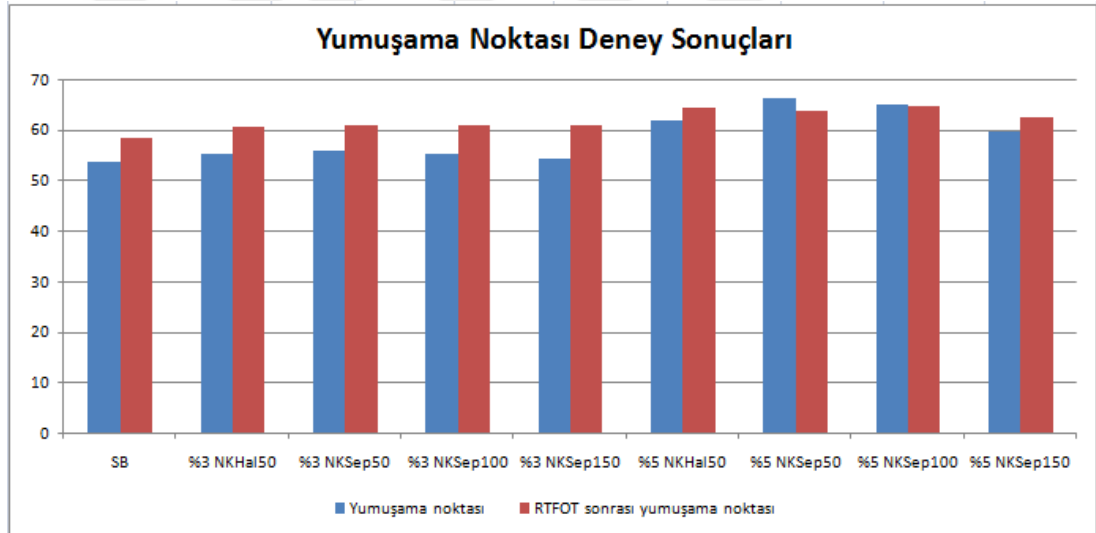
Tablo 7.14 Saf bitüm ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiş nanokompozit katkılı bitümlü bağlayıcı örnekleri üzerinde uygulanan geleneksel bitüm deneyleri sonuçları

Test	Standart	SB	%3 NKHal50	%3 NKSep50	%3 NKSep100	%3 NKSep150	%5 NKHal50	%5 NKSep50	%5 NKSep100	%5 NKSep150
Penetrasyon (25°C, 0.1 mm.)	ASTM D 5-06	65	63	62	65	67	62	61	62	59
Yumuşama noktası (°C)	ASTM D 36-06	53,7	55,3	55,7	55,3	54,3	61,7	66,3	65,1	59,6
Viskozite (135°C, cP)	ASTM D 4402-06	425	712,5	737,5	700	687,5	1050	1200	1125	1025
Viskozite (165°C, cP)	ASTM D 4402-06	112,5	262,5	225	212,5	200	387,5	375	362,5	325
Penetrasyon İndeksi (PI)		0,35	0,63	0,68	0,72	0,57	1,94	2,75	2,58	1,38
Dönel İnce Film Fırını ile yaşlandırıldıktan sonra (RTFOT - ASTM D 2872-12)										
Kütle değişimi (%)		0,160	0,079	0,074	0,075	0,069	0,080	0,081	0,077	0,074
Penetrasyon (25°C, 0.1 mm.)	ASTM D 5-06	53	43	43	46	48	43	45	45	44
Kalıcı penetrasyon		82	68	69	71	72	69	74	73	75
Yumuşama noktası (°C)	ASTM D 36-06	58,3	60,6	60,8	60,7	60,7	64,2	63,7	64,7	62,3
Yumuşama noktasındaki artış/düşüş (°C)		4,6	5,3	5,1	5,4	6,4	2,5	-2,6	-0,4	2,7
Depolama Stabilitesi Deneyi										
Yumuşama noktası (°C) Üst bölme	ASTM D 36-06	-	65,8	59,3	61,1	56,5	95,0	97,4	97,8	90,1
Yumuşama noktası (°C) Alt bölme	ASTM D 36-06	-	55,0	56,5	56,5	55,1	57,2	58,0	59,4	60,5
Fark (°C)		-	10,8	2,8	4,6	1,4	37,8	39,4	38,4	29,6

Tablo 7.14'te görülmekte olan geleneksel bitüm deney sonuçları Şekil 7.20'den Şekil 7.23'e kadar grafik halinde sunulmuştur.



Şekil 7.20 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların penetrasyon deney sonuçları ve penetrasyon indeksi değerleri



Şekil 7.21 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yumuşama noktası deney sonuçları

Tablo 7.14'te sunulan, Şekil 7.20'de grafik olarak gösterilen saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiş nanokompozit katkıli yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcı örneklerinin penetrasyon değerleri incelendiğinde, sadece %3 NKSep150 katkıli bitümün penetrasyon değeri saf bitümden yüksek, %3 NKSep100 katkıli bitümün penetrasyon değeri saf bitüme eşit çıkmıştır. Diğer tüm modifiye bitümlerin penetrasyon değerleri ise daha düşüktür. Ayrıca nanokompozit katkı oranının artmasıyla penetrasyon değerlerinin düştüğü görülmektedir. Tüm modifiye bitümler

arasında en düşük penetrasyon değerine %5 NKSep150 katkılı bitüm numunesinde ulaşılmaktadır.

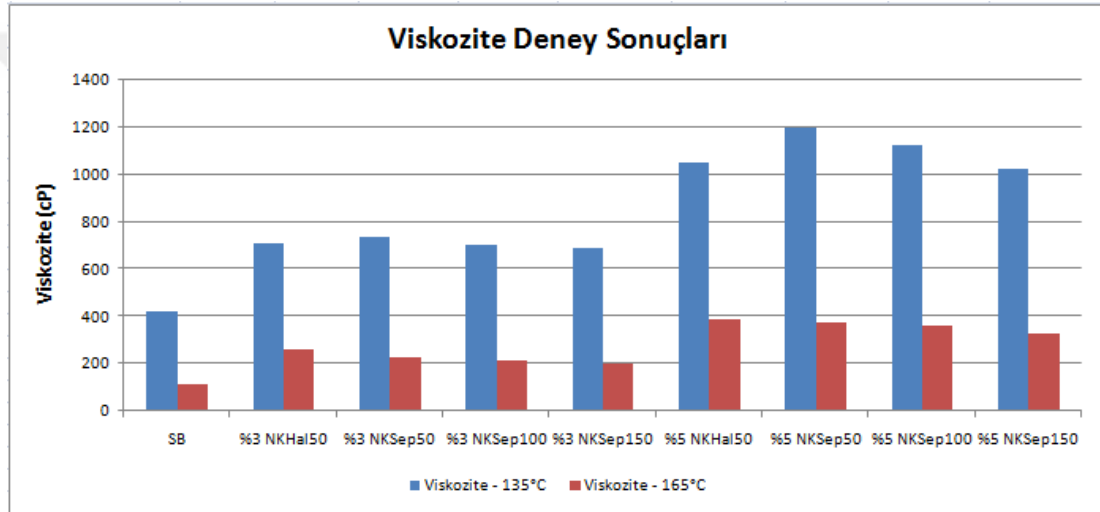
Yumuşama noktası deney sonuçları incelendiğinde; yaşlandırılmamış numunelerin tamamında yumuşama noktası değerleri saf bitümden yüksek çıkmaktadır. Beklenildiği üzere oranın artmasıyla yumuşama noktası deney sonuçları da artış göstermektedir (Şekil 7.21). %3 katkılı modifiye bitüm örneklerinin yumuşama noktası deney sonuçları incelendiğinde; en yüksek yumuşama noktası değeri %3 NKSep50 katkılı bitüm örneğinde görülürken, en düşük değer ise %3 NKSep150 katkılı bitümlü bağlayıcı örneğinde görülmüştür %5 oranında katkı modifiyeli gruba bakıldığında ise yine aynı şekilde en yüksek değeri %5 NKSep50 katkılı bitümlü bağlayıcı örneği, en düşük değeri %5 NKSep150 katkılı bitümlü bağlayıcı örneği almıştır.

Kısa dönem yaşlandırma sonrasında penetrasyon değerleri incelendiğinde; yine en yüksek penetrasyon değerine %3 NKSep150 bitüm numunesinde ulaşılmıştır. Bu durum bu katkılar ile modifiye edilmiş bitüm numunelerinin diğerlerine göre daha yumuşak olduğunu göstermektedir ki, kütle değişimi değerlerine bakıldığında da bu numune en düşük kütle değişimi değerine sahiptir. Böylece penetrasyonun yüksek çıkması, bitümün yapısındaki uçucu maddeleri kaybetmemesi ya da diğer bitümlü bağlayıcı örneklerine göre en az miktarda kaybetmesi ile açıklanabilir. En düşük penetrasyon değerleri %3 NKHal50, %3 NKSep50 ve %5 NKHal50 numunelerinde gözlemlenmiştir. Orijinal ve yaşlandırılmış numunelere ait deney sonuçlarına bakıldığında; her ikisi için de katkı oranının artması ile Sepiyolit içerikli katkılar daha fazla penetrasyon düşüşüne neden olmaktadır.

Kısa dönem yaşlandırma sonrası yumuşama noktası deney sonuçları incelendiğinde %3 oranında katkı modifiyeli grup için yine yaşlandırılmamış örnekler ile en yüksek ve en düşük değerlerde aynı sonuç geçerli olmuştur. Farklı olarak, bu deney sonuçları arasındaki sıcaklık farkları çok küçük gözlemlenmiştir. %5 oranında katkı modifiyeli grup incelendiğinde, en yüksek yumuşama noktası değerine sahip modifiye bitüm örneği değişerek %5 NKSep100 olmuş, en düşük

değer için değişme olmayıp yine %5 NKSep150 modifiye bitüm örneği bu değere sahip olmuştur.

Tüm bitümlü bağlayıcı modifiye bitüm örnekleri saf bitüm ile karşılaştırıldığında; penetrasyon indeksi değerlerinde artış meydana gelmiş ve bu artış katkı yüzdesinin artması ile doğru orantı göstermiştir. %3 katkı oranlarında en yüksek değere %3 NKSep100, ardından %3 NKSep50 sahip olurken, en düşük değere %3 NKSep150 sahip olmuştur. %5 katkı oranlarında ise, en yüksek değeri %5 NKSep50 katkılı bitüm, en düşük değeri ise %5 NKSep150 katkılı bitüm örneği almıştır.



Şekil 7.22 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki viskozite deney sonuçları

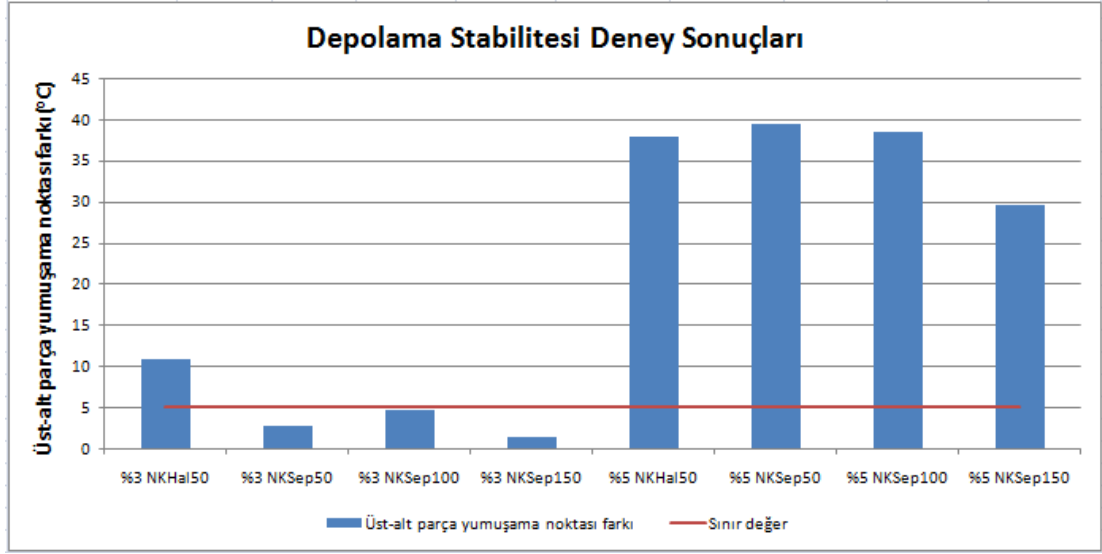
Katkılı bitüm numunelerinin 135°C ve 165°C sıcaklıklardaki viskozite sonuçları incelenmiş ve Şekil 7.22’de grafik üzerinde sunulmuştur. 135°C’deki deney sonuçlarına göre; tüm modifiye bitümlerin viskozite değeri saf bitümden yüksek çıkmış ve modifiye katkı oranının da artması ile viskozite değerleri yaklaşık 1,5 kat artmıştır. %3 katkı oranında en yüksek viskozite değerine %3 NKSep50, ardından %3 NKHal50 katkılı bitüm, en düşük değere ise %3 NKSep150 katkılı bitüm sahip olmuştur. %5 katkı oranında ise en yüksek viskozite değeri elde edilmiştir. 165°C’deki viskozite sonuçlarına bakıldığında ise, hem %3 katkı oranı hem de %5 katkı oranında Halloysit içeren katkılı bitüm numuneleri en yüksek viskozite değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Sepiyolit içerikli katkıların sahip oldukları

nanokil miktarının artmasıyla viskozitesinin düştüğü görülmektedir. Bunun sebebinin nanokil miktarının artmasıyla polimer matrisinde dağılması zorlaşarak topaklaşması olduğu düşünülmektedir. Tablo 7.15'te bu kez eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı bitümlü bağlayıcıların modifikasyon indeksleri hesaplanmıştır.

Tablo 7.15 Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların 135 °C ve 165°C sıcaklıklardaki modifikasyon indeksi değerleri

Bağlayıcı Türü	Viskozite (cP)		$\eta_{\text{modifiye}}/\eta_{\text{saf}}$	
	135°C	165°C	135°C	165°C
SB	425	112,5	1	1
%3 NKHal50	712,5	262,5	1,68	2,33
%3 NKSep50	737,5	225	1,74	2,00
%3 NKSep100	700	212,5	1,65	1,89
%3 NKSep150	687,5	200	1,62	1,78
%5 NKHal50	1050	387,5	2,47	3,44
%5 NKSep50	1200	375	2,82	3,33
%5 NKSep100	1125	362,5	2,65	3,22
%5 NKSep150	1025	325	2,41	2,89

Bu katkıların tümü için de modifikasyon indeksi değerleri saf bitüme göre daha yüksek çıkmıştır. Ancak viskozite artışları Tablo 7.13'teki değerlere göre daha düşük kalmıştır. Bu kez nano katkı oranının düşük olduğu bağlayıcılarda modifikasyon indekslerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin, artan nanokil miktarı ile polimer fazı içerisinde dağılımının ters ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.23 Yaşlanma öncesi ve sonrası eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlerin depolama stabilitesi deney sonuçları

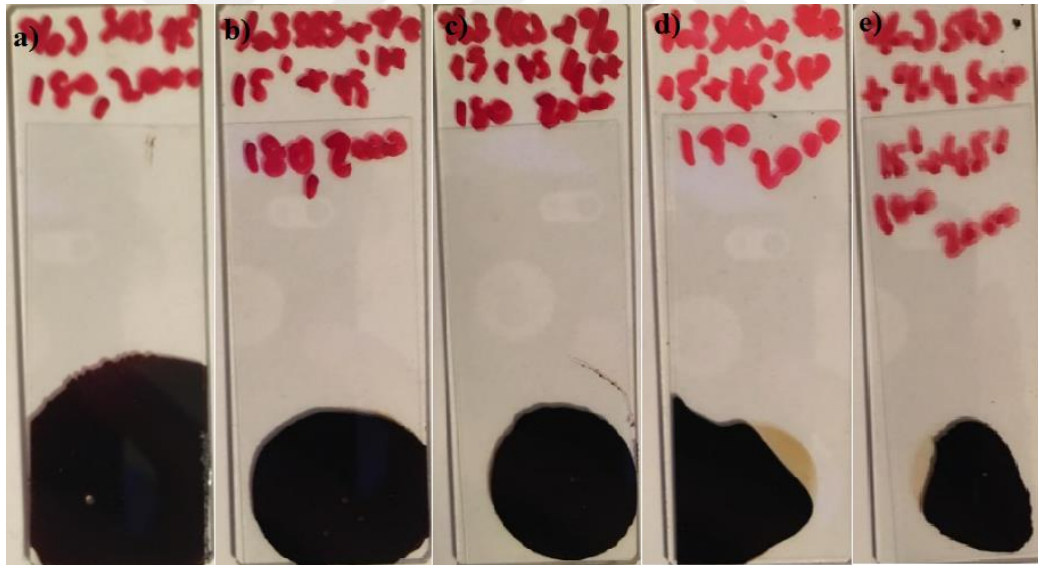
Tablo 7.14'teki modifiye bitümlü bağlayıcıların depolama stabilitesi sonuçları değerlendirilerek Şekil 7.23'teki grafik oluşturulmuş, Tablo 7.12'deki modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinde olduğu gibi katkı oranının artması dolayısıyla polimer oranının artmasının depolama stabilitesi sonuçlarını olumsuz etkilemiş olduğu görülmüştür. %3 oranındaki katkılar kendi aralarında kıyaslandığında, sepiyolit içerikli katkılarının daha düşük depolama stabilitesi sonucu verdiği ve sonuçların sınır değer olan 5°C'nin altında kaldığı görülmüştür. En yüksek değeri veren ve sınır değeri aşan %3 NKHal50 katkılı bitüm olurken, en düşük değeri veren %3 NKSep150 olmuştur. %5 oranındaki katkılar kıyaslandığında ise depolama stabilitesi değerlerinin sınır değerinin oldukça üstünde olduğu görülmektedir. Deney sonuçları hemen hemen tüm katkılar için yaklaşık değerlerde çıkarken, sadece %5 NKSep150 katkılı bitüm örneğine ait sonuç oldukça farklı olarak en düşük değerde çıkmıştır.

7.2.2 Modifiye Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Fluoresan Mikroskobu ile Görüntülerinin Değerlendirilmesi

Tüm katkılı bitümlü bağlayıcı numunelerinin üretimi sonunda karışımlardan ince kesit örnekleri alınmıştır. Alınan ince kesit örnekleri fluoresan mikroskobunda

incelenerek katkıların bitümlü bağlayıcı fazı içerisindeki dağılımları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

Lam ve lamel arasında bitümlü bağlayıcının yeterli miktarda yayılması mikroskopta incelenebilirliğinin sağlanması açısından önem taşımaktadır. Bitümlü bağlayıcının yeterli incelikte yayılması ile sağlıklı görüntüler elde edilebilmiştir. Sadece polimer katkısı içeren bitümlü bağlayıcılar için yayılması açısından bir sorun yaşanmamış ancak halloysit ve sepiyolitın ilave edildiği modifiye bitümlü bağlayıcı ince kesit örneklerinde belirlenen sürede yeterli yayılma görülmemiş, bu nedenle daha uzun süre etüvde tutulmuş ve belli aralıklarda gözlenerek etüvden alınmıştır. Etüvde bekletme süresi arttırılan örnekler yaklaşık olarak bir saate yakın süre etüvde bekletilmiş, buna rağmen sadece SBS içeren bitüm ince kesit örneği kadar yayılma gözlemlenememiştir (Şekil 7.24).

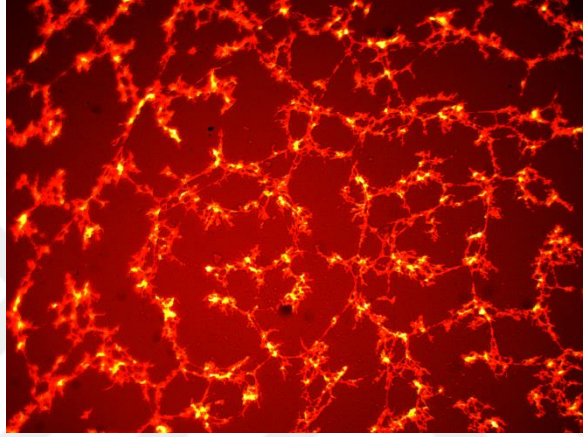


Şekil 7.24 Farklı katkıların ince kesit örnekleri a) Sadece SBS, b) SBS + %2 Halloysit, c) SBS + %4 Halloysit, d) SBS + %2 Sepiyolit, e) SBS + %4 Sepiyolit

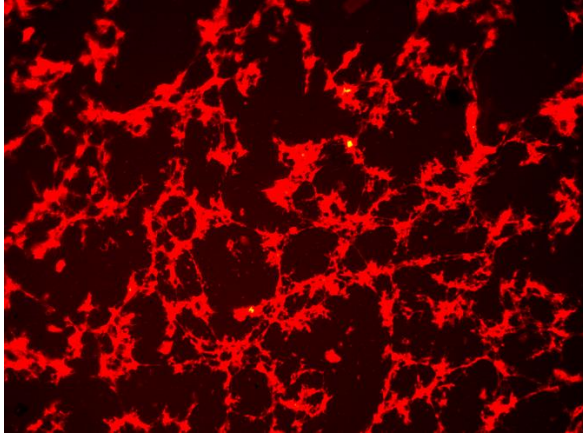
Nanokil ilavesinin yayılmayı azalttığı Şekil 7.24'te görülmektedir. Ayrıca nanokil oranının artması da yayılmanın azalmasına neden olmuştur. Özellikle sepiyolit ilavesi ile bu azalma daha belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu nedenle sepiyolit içerikli bazı katkılı bitümlü bağlayıcıların ince kesit örneklerinden mikroskop görüntüsü almak mümkün olmamıştır. Bu durum aynı zamanda nanokil içeren bitüm

karışımlarının viskozite değerlerinin sadece polimer katkısı içeren bitümlü bağlayıcılara göre daha yüksek viskozite değerlerine sahip olması ile paralellik göstermektedir. Viskozitenin artmasıyla modifiye bitümün lam ve lamel arasında yayılması ters orantılı bir ilişkiye sahiptir.

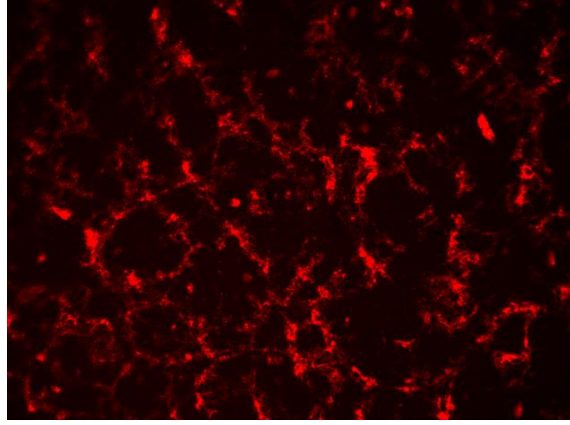
Aşağıda katkılarla modifiye edilen tüm bitüm örneklerine ait mikroskop görüntüleri bulunmaktadır.



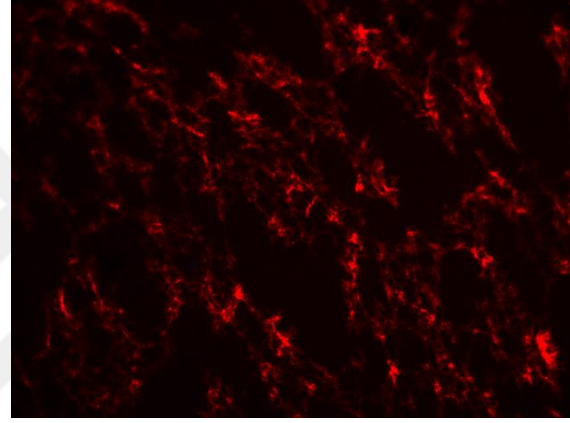
Şekil 7.25 %3 SBS modifiye bitüm örneği (10x)



Şekil 7.26 %3 SBS + %2 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)

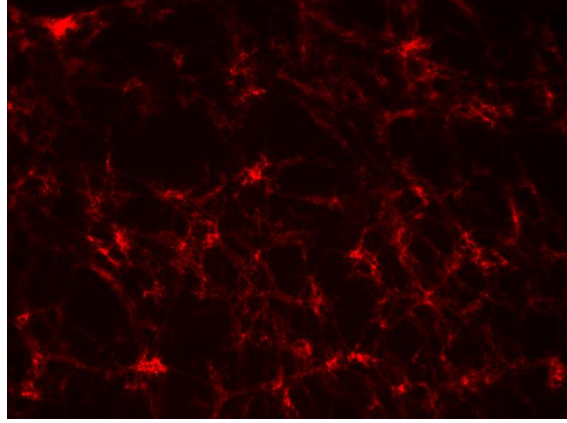


Şekil 7.27 %3 SBS + %4 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)

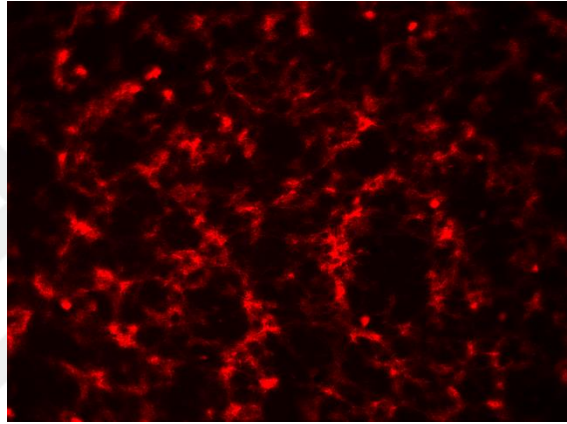


Şekil 7.28 %3 SBS + %2 Sepiyolit modifiye bitüm örneği (10x)

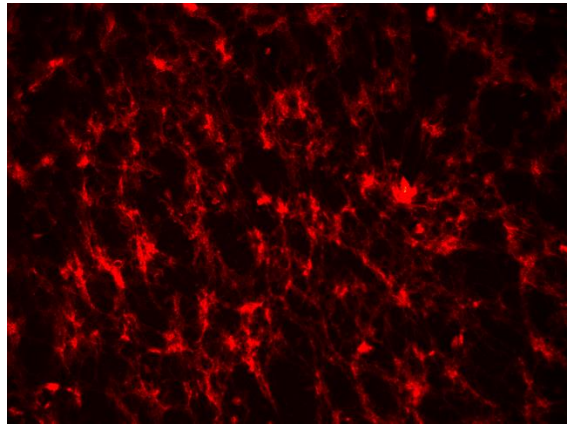
Fiziksel karışım ile üretilen %3 oranlı modifiye bitümlü bağlayıcılardan sadece polimer modifiyeli örnek (Şekil 7.25) incelendiğinde polimerlerin bitüm fazına yayıldığı ancak ince bağ yapıları oluşturduğu görülmektedir. Nanokillerin ilave edilmesi ile bu bağların hacim kazanarak güçlendiği ve bitüm fazı içerisinde daha fazla alana yayıldığı görülmektedir (Şekil 7.26, 7.27 ve 7.28). Katkı oranları arasında %3 SBS + %4 Sepiyolit modifiyeli bitüme ait mikroskop görüntüsü elde edilememiştir. Bunun sebebi, yukarıda da bahsedildiği üzere sepiyolit katkılı modifiye bitümlerin yayılma miktarında azalma olması ve yeteri kadar incelmeyen bitüm tabakasından dolayı karanlık bir görüntü elde edilerek, polimer ve nanokillerin görüntüde ayırt edilememesidir.



Şekil 7.29 %5 SBS modifiye bitüm örneği (10x)



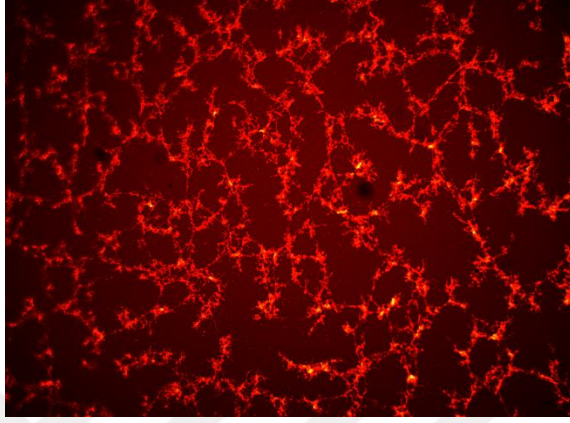
Şekil 7.30 %5 SBS + %2 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)



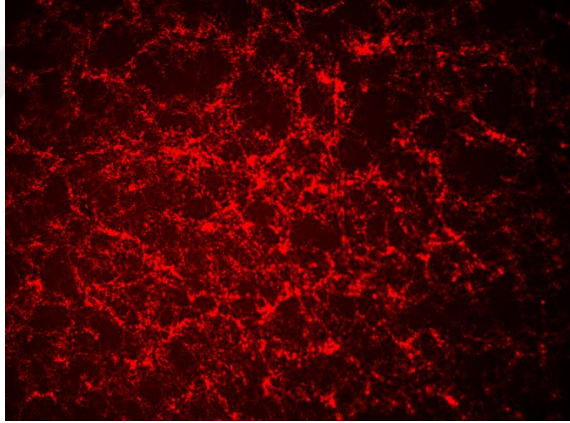
Şekil 7.31 %5 SBS + %4 Halloysit modifiye bitüm örneği (10x)

%5 polimer katkı oranlı bitüm örnekleri incelendiğinde, daha yoğun bağların oluştuğu ancak nanokillerin polimer modifiye bitüme eklenmesi ile katkıların bitüm fazındaki yayılımının ve kapladığı alanların arttığı görülmektedir (Şekil 7.29, 7.30 ve

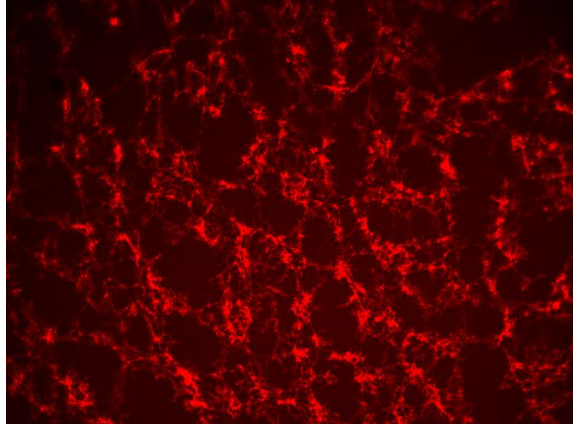
7.31). Yine bu katkılar için de sepiyolitli örneklerden görüntü almada sorun yaşanmış, bu kez hem %2, hem de %4 oranında sepiyolit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinden görüntü alınamamıştır. Böylece sepiyolit katkıli örneklerden alınan görüntüler viskozite artışlarını desteklemektedir.



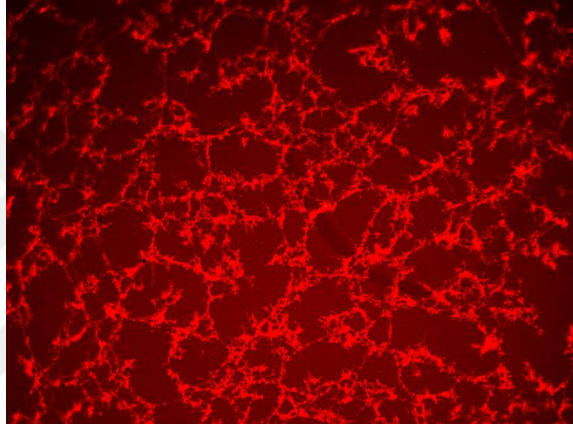
Şekil 7.32 %3 NKHal50 modifiye bitüm örneği (10x)



Şekil 7.33 %3 NKSep50 modifiye bitüm örneği (10x)

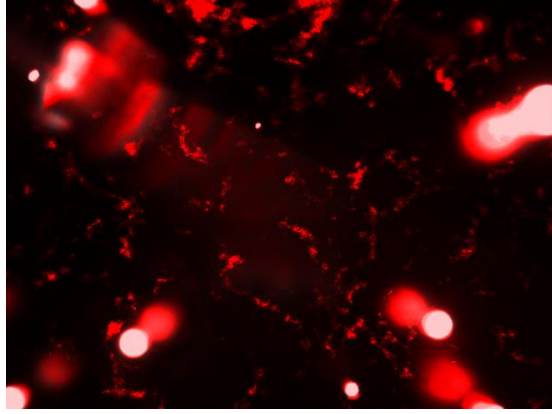


Şekil 7.34 %3 NKSep100 modifiye bitüm örneği (10x)

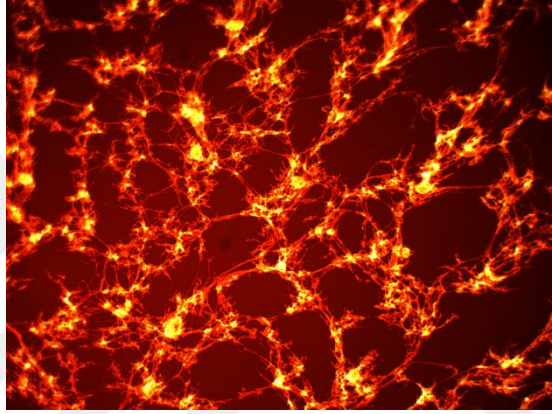


Şekil 7.35 %3 NKSep150 modifiye bitüm örneği (10x)

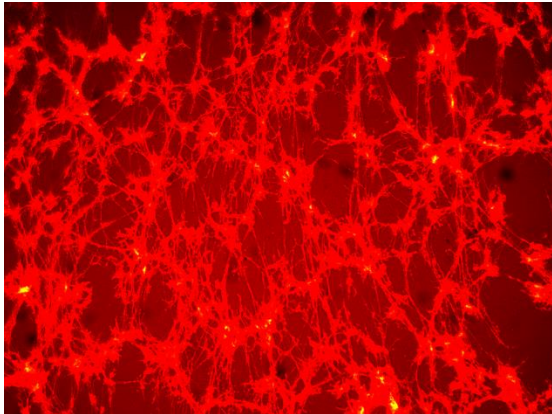
Şekil 7.32, 7.33, 7.34 ve 7.35'te ekstrüderden çekilerek saf bitüme %3 oranında katılan nanokompozitler ile üretilen numunelerin görüntüleri yer almaktadır. Bu katkıların da bitüm fazında yayıldığı fakat fiziksel karışım ile üretilen örnekler gibi hacimli bağlar kuramadıkları görülmektedir. Sepiyolit içerikli katkılar incelendiğinde nanokil miktarının artması ile bağların zayıfladığı söylenebilir, bu da geleneksel bitüm deneylerindeki viskozite değerlerindeki düşüşü açıklamaktadır.



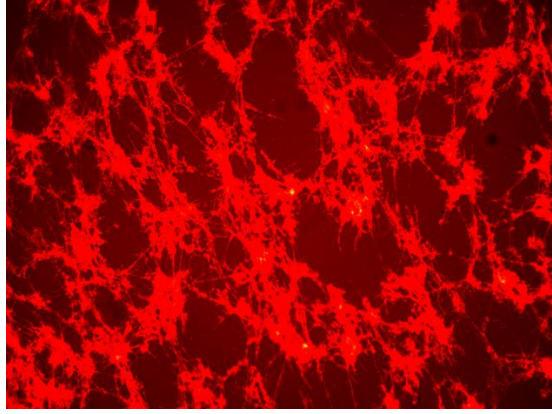
Şekil 7.36 %5 NKHal50 modifiye bitüm örneği (10x)



Şekil 7.37 %5 NKSep50 modifiye bitüm örneği (10x)



Şekil 7.38 %5 NKSep100 modifiye bitüm örneği (10x)



Şekil 7.39 %5 NKSep150 modifiye bitüm örneği (10x)

Şekil 7.36, 7.37, 7.38 ve 7.39’da ekstrüderden çekilerek saf bitüme %5 oranında katılan nankompozitler ile üretilen numunlerin görüntüleri yer almaktadır. %3 oranlı katkılara benzer şekilde, bu katkıların da bitüm fazında yayıldığı fakat fiziksel karışım ile üretilen örnekler gibi hacimli bağlar kuramadıkları görülmektedir. %5 NKHal50 modifiye bitümlü bağlayıcının ince kesit örneğinde etüvde beklemesi sonucu boşluklar oluşmuş, buradan mikroskop ışığı geçerek görüntünün bozulmasına sebep olmuştur. Fakat buna rağmen katkının %3 oranına göre daha kuvvetli bağlar oluşturulduğu görülebilmektedir. Yine sepiyolit içerikli katkılar incelendiğinde nanokil miktarının artması ile bağların zayıfladığı söylenebilir, bu da geleneksel bitüm deneylerindeki viskozite değerlerindeki düşüşü açıklamaktadır.

7.2.3 Reoloji Deneyleri

7.2.3.1 Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Performans Üst Sınıflarının Belirlenmesi

Performans derecelendirme sistemine göre kritik üst sıcaklığı belirlemek için saf ve modifiye bitümlü bağlayıcıların yaşlandırılmamış ve RTFOT ile yaşlandırılmış numuneleri 10 rad/s (1,59 Hz) frekansta salınım yapan kesme kuvvetine maruz bırakılmaktadır. Sıcaklık devri yaşlandırılmamış numuneler için 52°C, yaşlandırılmış numuneler için ise 64°C’den başlayarak 6°C artışlar ile devam etmektedir. PG sisteminde kullanılan kritik üst sıcaklık değeri Tablo 7.13’teki $G^*/\sin\delta$ değerlerine göre sınır değerlere (minimum 1000 Pa ve 2200 Pa) uygun şekilde belirlenir. Yapılan

deney sonuçlarından elde edilen $G^*/\sin\delta$ değerleri ve bu değerlere göre belirlenen üst kritik sıcaklık değerleri Tablo 7.16 ve Tablo 7.17’de verilmiştir.

Tablo 7.16 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların üst kritik sıcaklık değerleri

Bağlayıcı Türü	Sıcaklık	Yaşlandırılmamış Bağlayıcı		RTFOT ile Yaşlandırılmış Bağlayıcı		PG Sınıfı
		$G^*/\sin\delta$ (Pa)	$G^*/\sin\delta$ Şartname Limiti (Pa)	$G^*/\sin\delta$ (Pa)	$G^*/\sin\delta$ Şartname Limiti (Pa)	
Saf bitüm	52	8502	min. 1000	-	min. 2200	64-X
	58	3688				
	64	1622		4080		
	70	853,9		1905		
%3 SBS	52	17160		-		70-X
	58	8109				
	64	3887		7482		
	70	1784		3611		
	76	931,8		2111		
%3 SBS + %2 Halloysit	52	18330		-		70-X
	58	8296				
	64	3963		8858		
	70	1834		4335		
	76	892,4		2160		
%3 SBS + %4 Halloysit	52	20680		-		70-X
	58	9707				
	64	4445		8703		
	70	2034		4158		
	76	1059		2107		
	82	562,1		-		
%3 SBS + %2 Sepiyolit	52	17120		-		70-X
	58	7996				
	64	3825		7669		
	70	1877		3536		
	76	986		1730		
%3 SBS + %4 Sepiyolit	52	15890		-		70-X
	58	7356				
	64	3330		8742		
	70	1601		4225		
	76	965,8		2027		

Tablo 7.16 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların üst kritik sıcaklık değerleri (Devamı)

Bağlayıcı Türü	Sıcaklık	Yaşlandırılmamış Bağlayıcı		RTFOT ile Yaşlandırılmış Bağlayıcı		PG Sınıfı
		G*/sinδ (Pa)	G*/sinδ Şartname Limiti (Pa)	G*/sinδ (Pa)	G*/sinδ Şartname Limiti (Pa)	
%5 SBS	52	23310	min. 1000	-	min. 2200	76-X
	58	11510		13180		
	64	5942		6361		
	70	3103		3225		
	76	1776		1710		
	82	1184		-		
	88	769,1		-		
%5 SBS + %2 Halloysit	52	25820		-		76-X
	58	13780		13460		
	64	7242		6595		
	70	3774		3322		
	76	2018		1767		
	82	1101		-		
	88	612,8		-		
%5 SBS + %4 Halloysit	52	22470		-		76-X
	58	11730		1,09E+04		
	64	6084		5124		
	70	3417		2613		
	76	2115		1464		
	82	1353		-		
	88	909,9		-		
%5 SBS + %2 Sepiyolit	52	25090		-		76-X
	58	13480		12260		
	64	7193		6408		
	70	3974		3240		
	76	2331		1719		
	82	1410		-		
	88	904,6		-		
%5 SBS + %4 Sepiyolit	52	22630		-		76-X
	58	11840		14048,2		
	64	6124		6892,02		
	70	3711		3444		
	76	2180		1804,57		
	82	1410		-		
	88	938,2		-		

Tablo 7.16'daki yaşılandırılmamış ve yaşılandırılmış bitüm örneklerinin $G^*/\sin\delta$ değerleri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla $G^*/\sin\delta$ değerlerinin düştüğü görülmüştür. Elde edilen bu sonuç bitümlerin, sıcaklığın artmasıyla tekerlek izi oluşumuna karşı direncinin düştüğünü göstermektedir (Whiteoak ve Read, 2003).

Saf ve modifiye edilmiş bitümlerin performans sınıfları incelendiğinde, en yüksek PG üst sınıfına sahip olan bitüm örnekleri 76°C ile %5 SBS, %5 SBS + %2 Halloysit, %5 SBS + %4 Halloysit, %5 SBS + %2 Sepiyolit ve %5 SBS + %4 Sepiyolit, en düşük PG üst sınıfına sahip olan bitüm örneği beklenildiği üzere 64°C ile saf bitüm olmuştur. Bunlar dışında kalan %3 SBS içeren tüm modifiye bitümlü bağlayıcıların PG üst sınıfları ise 70°C olarak tespit edilmiştir. Böylece PG üst sınıfı en yüksek yani 76°C çıkan bitüm örnekleri yüksek sıcaklığa karşı en dayanıklı olan bitümlü bağlayıcılardır. Polimer modifiye bitüm nanokil ilave edilmesi sonucunda, %5 SBS + %4 Halloysit modifiye bitüm dışında, sadece SBS katkılı bitümlü bağlayıcıya göre aynı sıcaklıktaki $G^*/\sin\delta$ değerlerinde artış meydana gelmiştir.

Tablo 7.17 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkı modifiye bitümlü bağlayıcıların üst kritik sıcaklık değerleri

Bağlayıcı Türü	Sıcaklık	Yaşlandırılmamış Bağlayıcı		RTFOT ile Yaşlandırılmış Bağlayıcı		PG Sınıfı
		G*/sinδ (Pa)	G*/sinδ Şartname Limiti (Pa)	G*/sin δ (Pa)	G*/sinδ Şartname Limiti (Pa)	
Saf bitüm	52	8502	min. 1000	-	min. 2200	64-X
	58	3688		4080		
	64	1622		1905		
	70	853,9		-		
%3 NKHal50	52	14530		6620		70-X
	58	7035		3256		
	64	3159		1613		
	70	1461		-		
	76	713,6		6030		
%3 NKSep50	52	12070		3292		70-X
	58	5684		1699		
	64	2605		-		
	70	1191		5969		
	76	610,3		2730		
%3 NKSep100	52	13510		1308		70-X
	58	6240		-		
	64	2882		5988		
	70	1404		2837		
	76	687,5		1364		
%3 NKSep150	52	10780		-		70-X
	58	4805		5988		
	64	2158		2837		
	70	1018		1364		
	76	508,1		-		

Tablo 7.17 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların üst kritik sıcaklık değerleri (Devamı)

Bağlayıcı Türü	Sıcaklık	Yaşlandırılmamış Bağlayıcı		RTFOT ile Yaşlandırılmış Bağlayıcı		PG Sınıfı
		G*/sinδ (Pa)	G*/sinδ Şartname Limiti (Pa)	G*/sinδ (Pa)	G*/sinδ Şartname Limiti (Pa)	
%5 NKHal50	52	18370	min. 1000	-	min. 2200	70-X
	58	9885				
	64	5101		7623		
	70	2591		4192		
	76	1373		2149		
	82	768,4		-		
%5 NKSep50	52	20630		-		76-X
	58	10830				
	64	5448		9958		
	70	2893		4655		
	76	1492		2256		
	82	796,2		1124		
%5 NKSep100	52	17320		-		70-X
	58	8895				
	64	4300		6639		
	70	2095		3045		
	76	1067		1512		
	82	590,1		-		
%5 NKSep150	52	15150		-		70-X
	58	7924				
	64	3774		7913		
	70	1850		3818		
	76	996		1909		

Tablo 7.17’deki yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcı örneklerinin G*/sinδ değerleri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla yine G*/sinδ değerlerinin düştüğü görülmüştür. Eriyik harmanlama yöntemiyle üretilen katkılarla modifiye edilen bitümlü bağlayıcı örneklerinin tümü için PG üst sınıfı değeri bir sınıf artarak 70°C’ye ulaşmıştır. Kendi aralarında değerlendirme yapıldığında %3 katkı oranı için 70°C sıcaklıkta en yüksek G*/sinδ değerini %3 NKSep50 katkıli bitümlü bağlayıcı örneği vermiş, bir sonraki en yüksek değer %3 NKHal50’ye ait olmuştur. %3

NKSep100 ve %3 NKSep150 modifiye bitümlü bağlayıcılar daha düşük tekerlek izi parametresi değerine sahip olmuşlardır. %5 katkı oranına sahip grup incelendiğinde ise en yüksek $G^*/\sin\delta$ değerine %5 NKSep150 sahip olmuş, bu modifiye bitümlü bağlayıcıyı sırasıyla %5 NKSep50, %5 NKHal50 ve %5 NKSep100 modifiye bitümlü bağlayıcılar takip etmiştir.

7.2.3.2 Farklı Frekans ve Sıcaklık Aralıklarında Bitümlü bağlayıcı Örneklerinin Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

Yaşlandırılmamış saf ve katkılı bitümlü bağlayıcı numuneleri düşük (0,01 Hz) ve yüksek (10 Hz) frekans seviyelerinde, 40°C'den başlayıp 10°C artarak 80°C'ye kadar çıkan beş farklı sıcaklık değerinde deneye tabi tutulmuştur. Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların düşük ve yüksek frekans değerlerindeki tekerlek izi parametresinin ($G^*/\sin\delta$) değişimi, yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcılar için Tablo 7.18 ve yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcılar için Tablo 7.19'da sunulmakta, Şekil 7.40'tan Şekil 7.43'e kadar grafik üzerinde gösterilmektedir.

Tablo 7.18 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri

Yaşlandırılmamış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
Saf bitüm	0,01	40	87,86	502,3	10	40	77,11	140900
		50	89,52	88,56		50	79,81	69830
		60	89,53	17,22		60	84	17070
		70	82,88	2,936		70	86,38	4483
		80	79,98	1,307		80	87,56	1443
%3 SBS	0,01	40	84,87	1114	10	40	70,07	191700
		50	87,51	198,8		50	71,75	95770
		60	88,21	41,11		60	74,22	27510
		70	85,29	12,68		70	78,07	10070
		80	82,12	4,12		80	82,01	3521
%3 SBS + %2 Halloysit	0,01	40	85,02	1141	10	40	69,13	235400
		50	87,89	196,7		50	71,45	100000
		60	88,36	47,13		60	74,65	28510
		70	75,18	12,24		70	78,91	9605
		80	69,9	5,709		80	82,33	3458
%3 SBS + %4 Halloysit	0,01	40	82,94	1270	10	40	69,56	218400
		50	84,33	255,7		50	71,16	115500
		60	82,86	59,85		60	74,31	33700
		70	80,47	16,99		70	78,16	10950
		80	56,14	10,5		80	80,25	3920
%3 SBS + %2 Sepiyolit	0,01	40	80,9	1245	10	40	69,51	212500
		50	82,55	253,4		50	71,49	105100
		60	81,21	62,07		60	74,33	30770
		70	77,2	18,61		70	87,2	9669
		80	72,26	7,584		80	79,13	3586
%3 SBS + %4 Sepiyolit	0,01	40	84,54	1163	10	40	69,7	211300
		50	87,62	203,8		50	71,71	100600
		60	87,98	42,68		60	74,45	29130
		70	82,75	13,22		70	78,47	10300
		80	76,41	5,083		80	83,91	3391

Tablo 7.18 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri (Devamı)

Yaşlandırılmamış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
%5 SBS	0,01	40	68,76	3025	10	40	64,78	232600
		50	65,56	786,4		50	65,92	125500
		60	58,69	276,5		60	65,62	38770
		70	45,39	163,4		70	65,91	14000
		80	48,06	96,44		80	67,89	6831
%5 SBS + %2 Halloysit	0,01	40	69,63	3620	10	40	64,96	297100
		50	77,75	738,6		50	66,08	139700
		60	76,44	174,9		60	65,2	42520
		70	75,09	61,51		70	64,53	16770
		80	68,05	27,19		80	72,99	6812
%5 SBS + %4 Halloysit	0,01	40	65,77	2912	10	40	64,72	246000
		50	60,34	837,5		50	66,31	120800
		60	49,07	379,1		60	66,53	37350
		70	39,03	253		70	66,61	13470
		80	45,67	131,2		80	67,41	6250
%5 SBS + %2 Sepiyolit	0,01	40	64,92	3302	10	40	65,43	234100
		50	67,46	845,9		50	67,66	126700
		60	61,31	276,8		60	65,24	38710
		70	56,04	118,2		70	63,83	14320
		80	58,51	52,86		80	64,97	5989
%5 SBS + %4 Sepiyolit	0,01	40	64,21	3059	10	40	64,76	246000
		50	54,63	966,3		50	66,38	123000
		60	41,6	492,2		60	66,44	38200
		70	37,39	308,5		70	66,52	13900
		80	44,66	151,1		80	66,6	6372

Tablo 7.19 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri

RTFOT ile Yaşlandırılmış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
Saf bitüm	0,01	40	85,64	1505	10	40	68,18	339000
		50	88,52	234		50	73,62	143300
		60	89,95	42,23		60	79,74	34230
		70	87,17	9,263		70	83,5	9288
		80	82,69	3,3		80	85,99	3547
%3 SBS	0,01	40	79,12	4113	10	40	61,4	500100
		50	84,82	711		50	65,83	238100
		60	87,09	141,3		60	70,17	69830
		70	86,95	33		70	73,41	22010
		80	87,74	10,6		80	77,68	7560
%3 SBS + %2 Halloysit	0,01	40	78,53	4232	10	40	59,42	633800
		50	84,17	740,6		50	66,07	242600
		60	86,51	142,2		60	69,88	67050
		70	84,85	33,9		70	73,45	20630
		80	84,56	9,439		80	77,81	6940
%3 SBS + %4 Halloysit	0,01	40	78,24	4581	10	40	60,79	556600
		50	84,74	736,1		50	65,7	247700
		60	87,26	133,8		60	70,02	65430
		70	87,93	30,5		70	74,04	19740
		80	84,02	9,176		80	78,72	6564
%3 SBS + %2 Sepiyolit	0,01	40	79,2	3638	10	40	61,65	501900
		50	84,88	607,9		50	66,92	209500
		60	86,46	127,2		60	70,91	56100
		70	84,86	31,06		70	73,88	19170
		80	86,76	8,324		80	78,97	6678
%3 SBS + %4 Sepiyolit	0,01	40	79,63	3853	10	40	62,21	475200
		50	84,82	675,7		50	66,24	232900
		60	86,2	136,1		60	70,48	66970
		70	84,14	32,73		70	74,18	21680
		80	85,11	9,965		80	79,17	6695

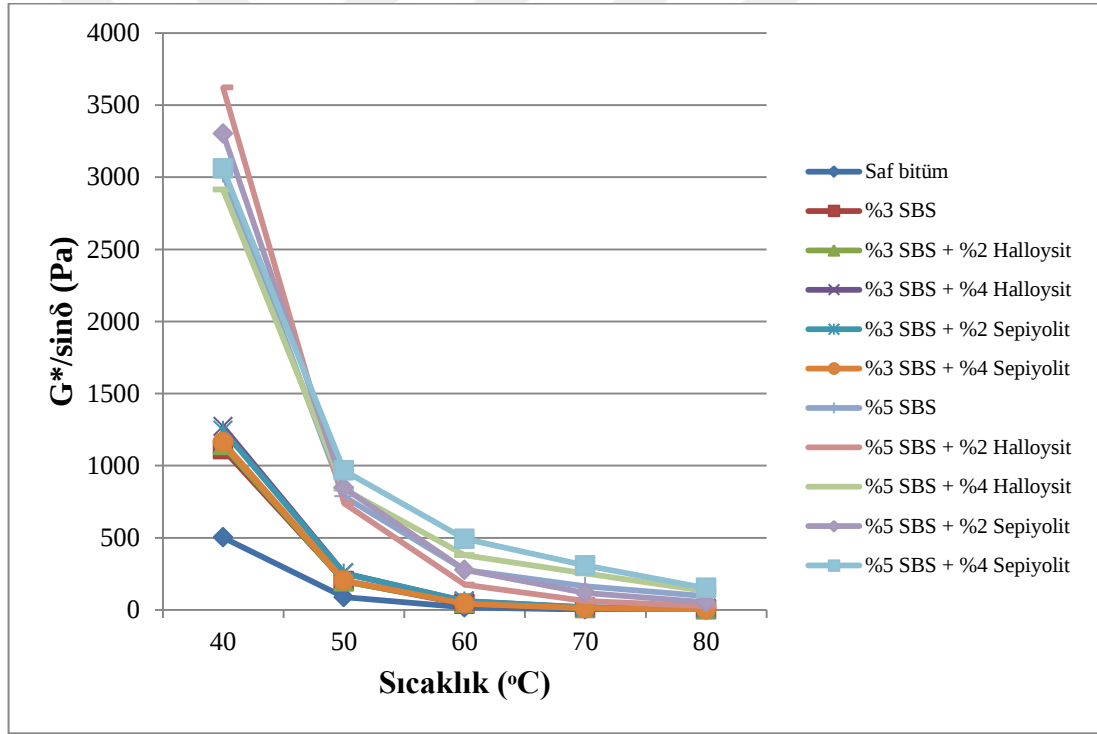
Tablo 7.19 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri (Devamı)

RTFOT ile Yaşlandırılmış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
%5 SBS	0,01	40	74,75	6130	10	40	58,38	517000
		50	81,74	1077		50	61,89	253000
		60	83,59	211,2		60	64,66	74600
		70	83,46	58,41		70	67,9	26000
		80	81,48	18,22		80	73,17	10500
%5 SBS + %2 Halloysit	0,01	40	72,35	6657	10	40	57,54	605000
		50	77,56	1201		50	62,08	261000
		60	76,97	250,1		60	64,98	75200
		70	72,86	70,47		70	68,25	24400
		80	68,25	27,44		80	70,64	8949
%5 SBS + %4 Halloysit	0,01	40	71,49	6704	10	40	57,12	649300
		50	75,53	1265		50	62,28	262000
		60	74,38	286,5		60	65,03	76980
		70	66,75	89,85		70	68,32	25040
		80	63,92	36,75		80	72,64	9164
%5 SBS + %2 Sepiyolit	0,01	40	72,92	6472	10	40	58,1	544000
		50	78,4	1228		50	61,81	267000
		60	77,13	264		60	64,96	77700
		70	72,29	83,81		70	67,44	28900
		80	68,1	32		80	71,52	10900
%5 SBS + %4 Sepiyolit	0,01	40	71,25	6997	10	40	57,34	594000
		50	76,98	1304		50	61,94	268000
		60	77,04	281,5		60	64,53	78800
		70	71,43	87,38		70	67,18	28800
		80	69,4	32,17		80	71,74	10400

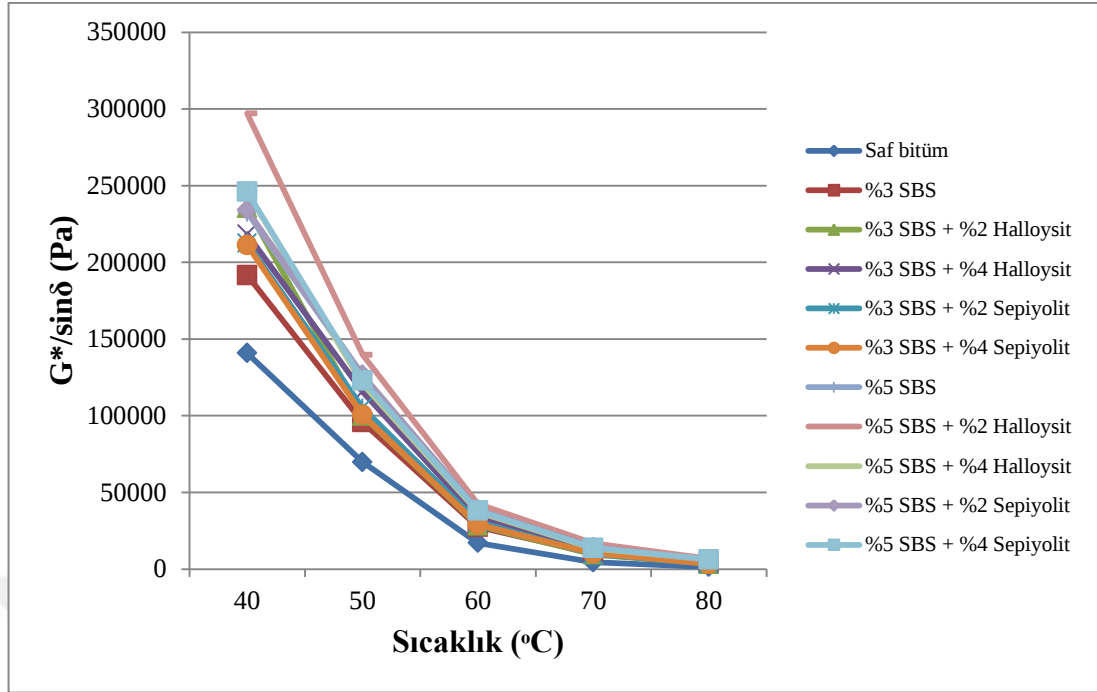
Tablo 7.18 ve Tablo 7.19 incelendiğinde saf ve tüm modifiye bitümlü bağlayıcı örnekleri için, iki farklı frekans ve beş farklı sıcaklık değeri göz önüne alındığında RTFOT ile yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcıların G*/sinδ değerlerinde yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcıların değerlerine göre artış gözlenmiştir. Bunun

nedeni yaşlandırma ile yapısındaki uçucu maddeleri kaybeden bitümlü bağlayıcının daha sert bir yapıya sahip olmasıdır.

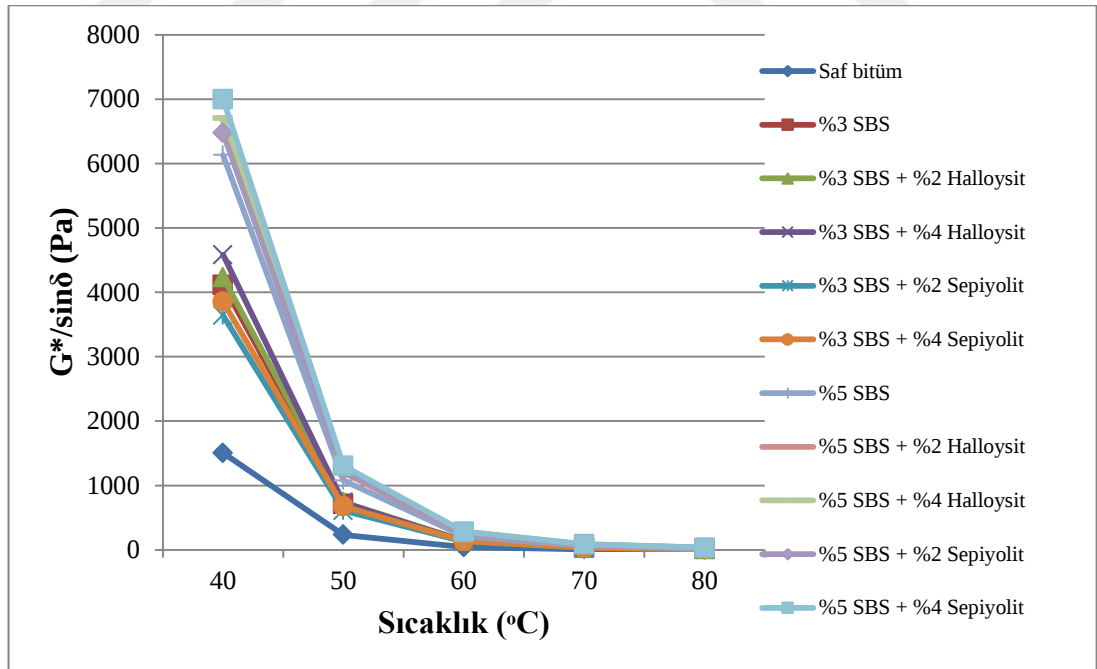
Şekil 7.40, 7.41, 7.42 ve 7.43 incelendiğinde, yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcı örnekleri için her iki frekansta sıcaklığın azalması sonucunda tekerlek izi parametresi $G^*/\sin\delta$ değerinin arttığı görülmüştür. $G^*/\sin\delta$ değerlerinde meydana gelen bu artış, bitümlü bağlayıcının daha esnek bir davranış sergilediğinin bir göstergesidir. Ayrıca frekans değerinin artmasıyla da yani yüksek frekans değerinde yine $G^*/\sin\delta$ değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bunun açıklaması da yine bitümlü bağlayıcının yüksek frekans yani hızlı trafik yüklemesinde daha elastik davranmasıdır.



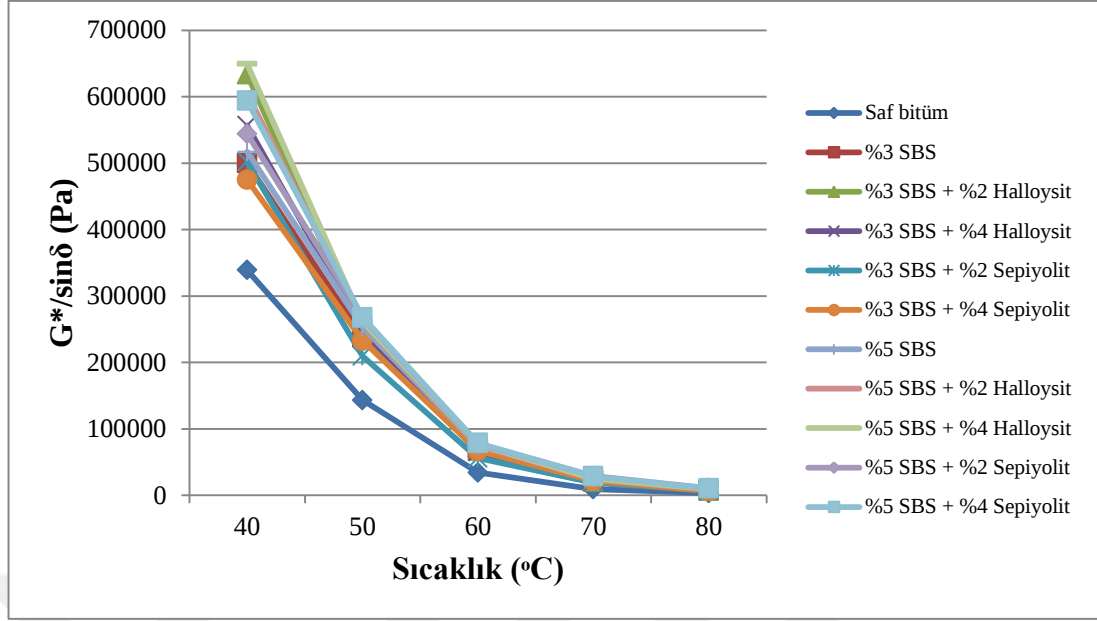
Şekil 7.40 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi



Şekil 7.41 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi



Şekil 7.42 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi



Şekil 7.43 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi

İki farklı frekans ve beş farklı sıcaklık değerinde, yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların örneklerinin tekerlek izi parametresi değeri saf bitüme göre belirgin bir şekilde artmıştır. Saf bitüme SBS ilave edilmesi sonucu iyileşen $G^*/\sin\delta$ değeri, polimer modifiyeli bitümlü bağlayıcılara nanokil ilave edilmesiyle bir miktar daha artarak daha dayanımlı hale gelmiştir. Bu durum %5 SBS içeren katkıli bitümlü bağlayıcı örneklerinde daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir.

Yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcı örnekleri içinde hem düşük frekansta (0,01 Hz) hem de yüksek frekansta (10 Hz) en yüksek tekerlek izi parametresine sahip bitümlü bağlayıcı örneği %5 SBS + %2 Halloysit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcı olmuştur. Yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcı örnekleri arasında ise düşük frekansta en yüksek tekerlek izi parametresine %5 SBS + %4 Sepiyolit katkıli bitümlü bağlayıcı sahip olurken, yüksek frekansta en yüksek tekerlek izi parametresine %5 SBS + %4 Halloysit katkıli bitümlü bağlayıcı sahip olmuştur. Böylece bu bitümlü bağlayıcı örnekleri yaşlanmaya maruz kalmaları sonucunda da kalıcı tekerlek izi deformasyonuna karşı en dayanıklı olanlardır.

ZSV ve MSCR analizleri sonuçları ile kıyas yapmak üzere, yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcı örneklerinin 60°C'deki $G^*/\sin\delta$ değerleri incelenmiş, bu değerler Tablo 7.19'da koyu renk ile gösterilmiştir. İnceleme sonucunda 60°C'de uzun yükleme sürelerinde (düşük frekans değerinde = 0,01 Hz) en yüksek tekerlek izi parametresi değerini %5 SBS + %4 Halloysit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcı örneği vermiş, saf bitüme göre parametre değerinde yaklaşık 7 kat, sadece SBS modifiyeli bitüme göre yaklaşık 1,4 kat artış meydana gelmiştir.

Yine yaşlandırılmamış ve RTFO ile yaşlandırılmış saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli bitümlü bağlayıcı numuneleri düşük (0,01 Hz) ve yüksek (10 Hz) frekans seviyelerinde, 40°C'den başlayıp 10°C artarak 80°C'ye kadar çıkan beş farklı sıcaklık değerinde deneye tabi tutulmuştur. Numunelerin düşük ve yüksek frekans değerlerindeki tekerlek izi parametresinin ($G^*/\sin\delta$) değişimi Tablo 7.20 ve Tablo 7.21'de sunulmakta, Şekil 7.44'ten Şekil 7.47'ye kadar grafik üzerinde gösterilmektedir.

Tablo 7.20 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri

Yaşlandırılmamış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
Saf bitüm	0,01	40	87,86	502,3	10	40	77,11	140900
		50	89,52	88,56		50	79,81	69830
		60	89,53	17,22		60	84	17070
		70	82,88	2,936		70	86,38	4483
		80	79,98	1,307		80	87,56	1443
%3 NKHal50	0,01	40	86,5	747,6	10	40	72,3	140600
		50	87,99	145,6		50	68,91	90810
		60	88,21	35,85		60	76,15	25150
		70	89,91	7,898		70	80,83	8005
		80	79,4	3,216		80	83,89	2789
%3 NKSep50	0,01	40	85,68	830,5	10	40	71,54	163300
		50	88,17	149,6		50	73,15	80730
		60	87,92	32,22		60	75,71	22860
		70	84,88	8,851		70	80,49	6841
		80	75,23	2,679		80	84,12	2510
%3 NKSep100	0,01	40	84,24	933,1	10	40	70,49	215800
		50	84,97	168,5		50	72,87	89840
		60	80,62	30,08		60	75,76	25130
		70	82,71	8,628		70	80,34	7622
		80	50,03	3,774		80	83,48	2438
%3 NKSep150	0,01	40	85,52	734,1	10	40	71,77	179800
		50	85,74	127,2		50	73,95	73510
		60	83,04	28,52		60	77,91	19950
		70	84,05	8,483		70	82,04	5772
		80	63,17	2,135		80	84,66	1908

Tablo 7.20 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri (Devamı)

Yaşlandırılmamış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
%5 NKHal50	0,01	40	77,97	1813	10	40	68,23	191800
		50	82,34	379,2		50	68,72	103600
		60	81,43	90,05		60	67,65	33020
		70	74,5	30,11		70	68,56	12430
		80	64,14	14,85		80	74,04	5003
%5 NKSep50	0,01	40	76,43	1753	10	40	67,96	162400
		50	78,11	353,5		50	68,27	90320
		60	75,13	96,65		60	67,17	27750
		70	63,11	38,89		70	67,37	11260
		80	62,13	20,24		80	72,65	4477
%5 NKSep100	0,01	40	76,47	1989	10	40	66,65	250000
		50	79,45	417,8		50	68,32	107400
		60	74,7	106,3		60	67,62	34260
		70	61,33	38,14		70	69,07	12600
		80	65,05	16,85		80	73,42	4901
%5 NKSep150	0,01	40	79,42	1453	10	40	68,91	171100
		50	82,5	267,1		50	69,67	83460
		60	80,98	67,31		60	70,8	26650
		70	73,85	23,7		70	72,44	11430
		80	71,01	8,697		80	80,21	4254

Tablo 7.21 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri

RTFOT ile Yaşlandırılmış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
Saf bitüm	0,01	40	85,64	1505	10	40	68,18	339000
		50	88,52	234		50	73,62	143300
		60	89,95	42,23		60	79,74	34230
		70	87,17	9,263		70	83,5	9288
		80	82,69	3,3		80	85,99	3547
%3 NKHal50	0,01	40	81	2792	10	40	64,88	344600
		50	86,16	468		50	68,12	178600
		60	86,9	100,2		60	71,77	52610
		70	85,57	24,53		70	74,85	16530
		80	77,45	8,609		80	79,35	6027
%3 NKSep50	0,01	40	80,29	2579	10	40	63,98	403800
		50	85,56	413,6		50	68,7	157200
		60	86,5	77,75		60	71,42	43640
		70	87,88	20,37		70	74,88	15100
		80	81,2	6,661		80	79,88	4219
%3 NKSep100	0,01	40	81,05	2709	10	40	62,57	348700
		50	85,69	445,6		50	68,24	171400
		60	85,77	82,43		60	71,81	45060
		70	89,77	18,92		70	75,88	13780
		80	81,54	7,487		80	80,06	5065
%3 NKSep150	0,01	40	79,78	3045	10	40	62,77	471900
		50	85,29	498		50	68,44	186600
		60	87,26	97,1		60	72,14	52380
		70	89,38	27,93		70	75,6	16300
		80	71,19	8,179		80	80,2	5153

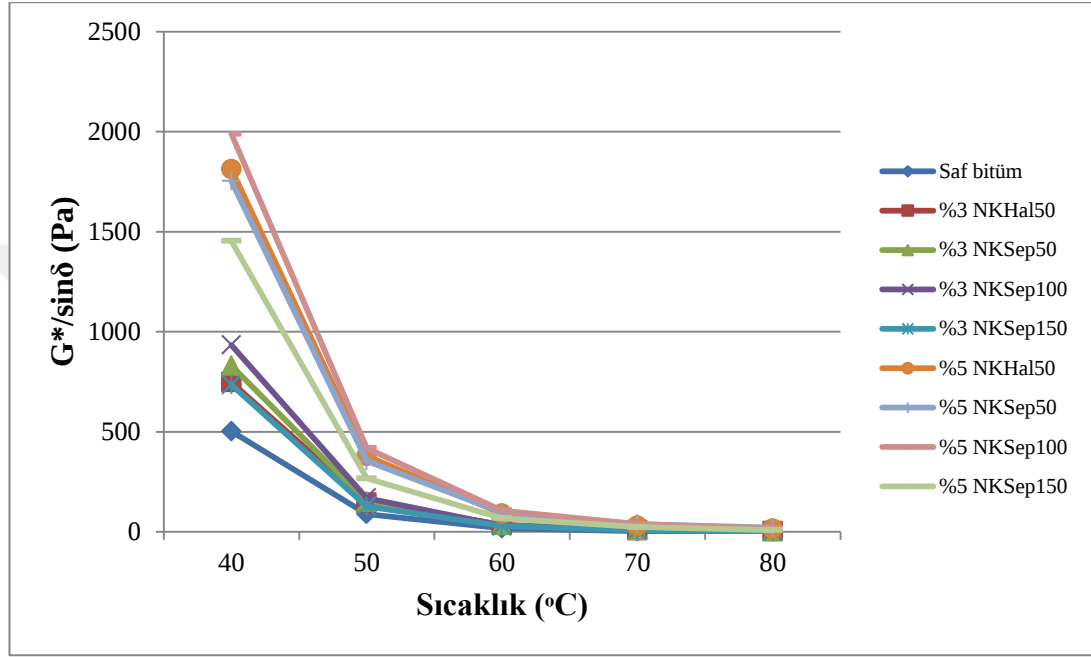
Tablo 7.21 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların farklı sıcaklık ve frekanslarda tekerlek izi parametresi değerleri (Devamı)

RTFOT ile Yaşlandırılmış Bitümlü Bağlayıcılar								
Bağlayıcı Türü	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)	Frekans (Hz)	Sıcaklık	Faz açısı (δ)	G*/sinδ (Pa)
%5 NKHal50	0,01	40	76,08	4285	10	40	60,95	474400
		50	84,37	707,2		50	65,23	193800
		60	86,72	132,2		60	67,56	55230
		70	84,99	39,06		70	69,48	21820
		80	83,68	12,65		80	75,03	7942
%5 NKSep50	0,01	40	74,95	4887	10	40	60,24	503900
		50	83,09	866,5		50	64,56	214600
		60	87,14	169,2		60	66,16	66200
		70	82,47	42,95		70	68,31	22290
		80	73,43	12,56		80	74,06	7881
%5 NKSep100	0,01	40	77,69	4233	10	40	61,42	454500
		50	85,26	710		50	65,06	203900
		60	88,08	140,3		60	68,22	49740
		70	87,81	33,62		70	69,99	19710
		80	84,05	10,23		80	75,86	7154
%5 NKSep150	0,01	40	77,96	4119	10	40	61,99	437900
		50	84,47	742,8		50	65,2	214700
		60	86,36	146,5		60	69	57530
		70	83,53	33,75		70	71,23	21260
		80	80,32	8,035		80	76,63	7558

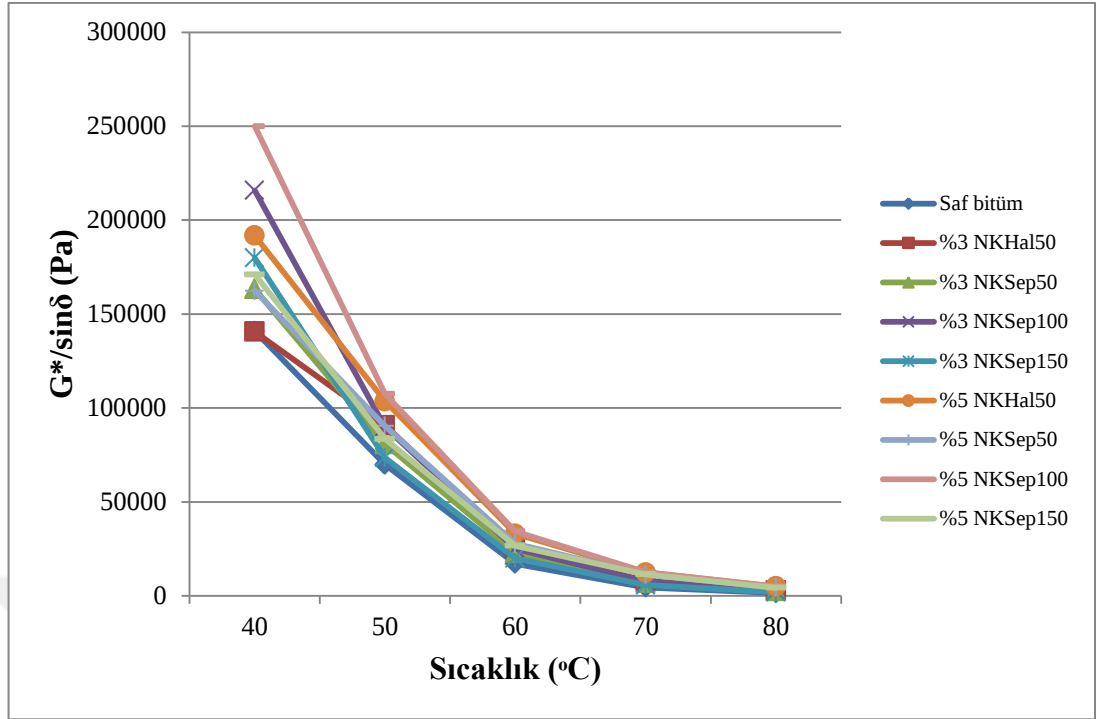
Tablo 7.20 ve Tablo 7.21 incelendiğinde saf ve tüm modifiye bitümlü bağlayıcı örnekleri için, iki farklı frekans ve beş farklı sıcaklık değeri göz önüne alındığında RTFOT ile yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcıların G*/sinδ değerlerinde yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcıların değerlerine göre yine artış gözlenmiştir.

Şekil 7.44, 7.45, 7.46 ve 7.47 incelendiğinde, yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcı örnekleri için her iki frekansta sıcaklığın azalması sonucunda tekerlek izi parametresi G*/sinδ değerinin arttığı görülmüştür. G*/sinδ

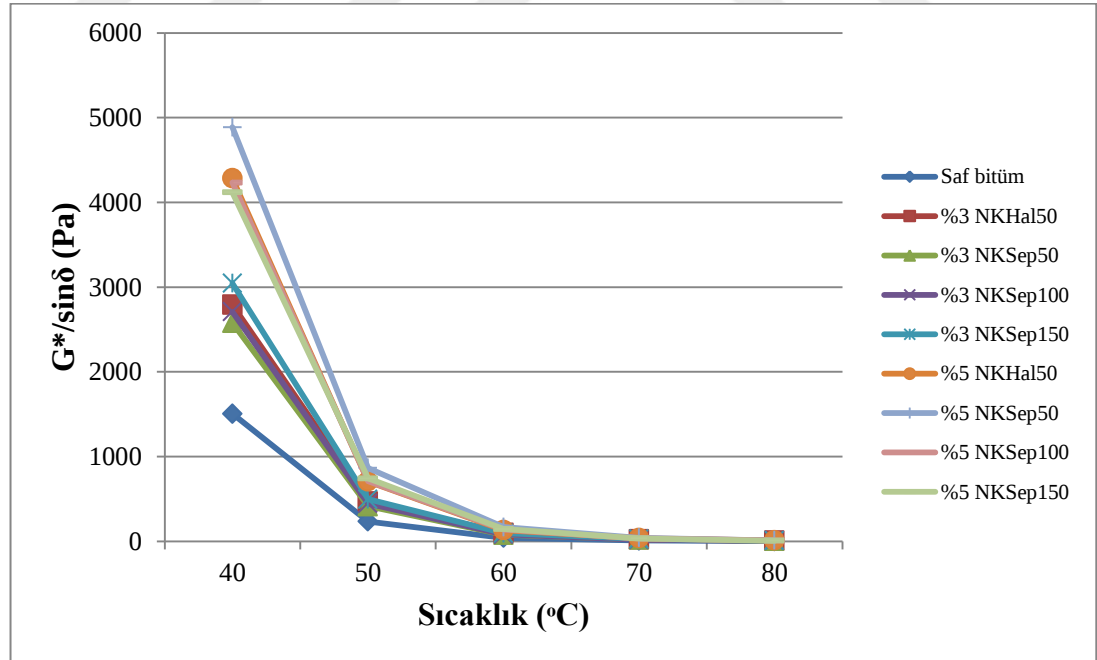
değerlerinde meydana gelen bu artış, bitümlü bağlayıcının daha esnek bir davranış sergilediğinin bir göstergesidir. Ayrıca frekans değerinin artmasıyla da yani yüksek frekans değerinde yine $G^*/\sin\delta$ değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bunun açıklaması da yine bitümlü bağlayıcının yüksek frekans yani hızlı trafik yüklemesinde daha elastik davranmasıdır.



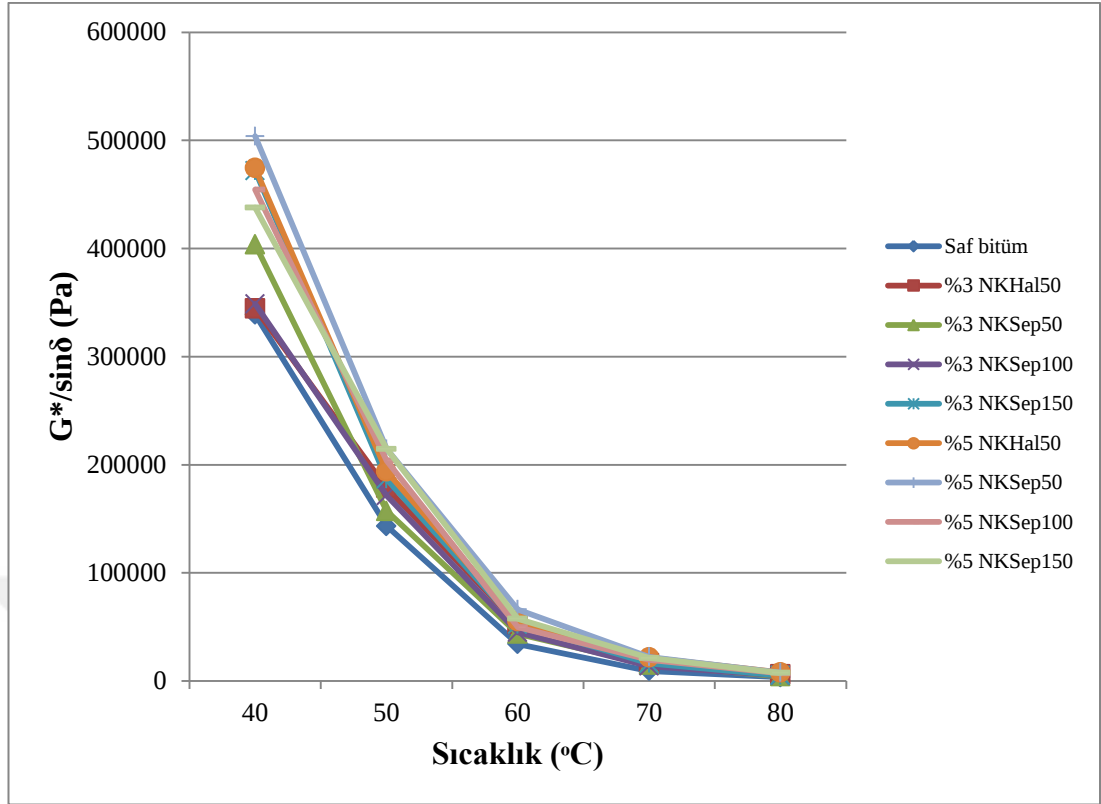
Şekil 7.44 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi



Şekil 7.45 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi



Şekil 7.46 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 0,01 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi



Şekil 7.47 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin 10 Hz frekansta sıcaklığa ve katkı türüne göre değişimi

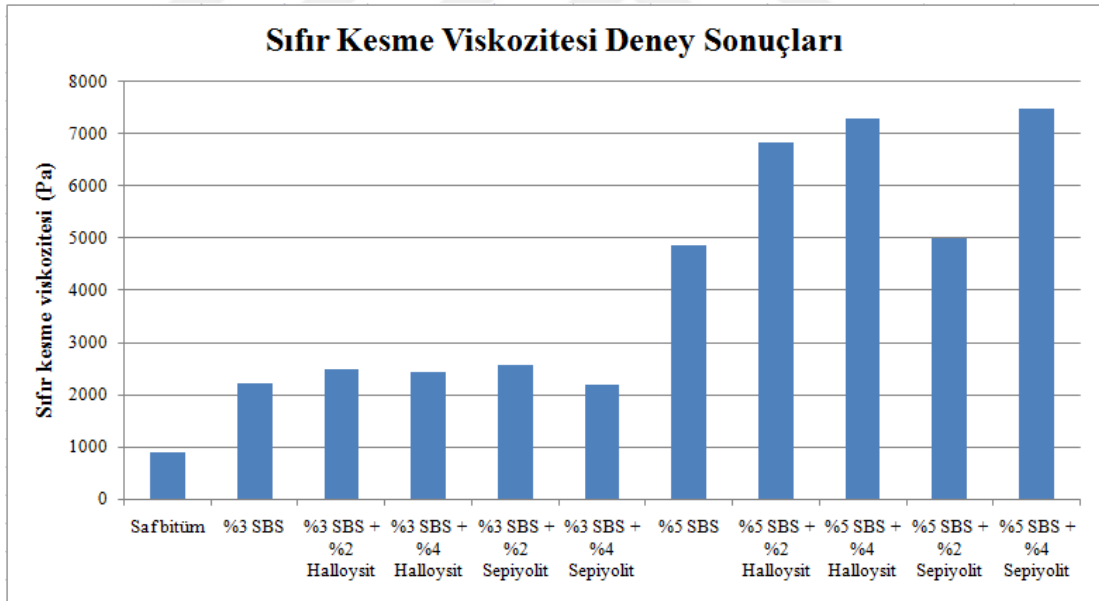
İki farklı frekans ve beş farklı sıcaklık değerinde, yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin tekerlek izi parametresi değeri saf bitüme göre genel olarak artış göstermiştir. Meydana gelen tekerlek izi parametresi değeri artışı düşük frekansta daha belirgin, yüksek frekansta değerler birbirine yaklaştığından belirgin bir şekilde görülememektedir.

Yaşlandırılmamış bitümlü bağlayıcı örnekleri içinde hem düşük frekansta hem de yüksek frekansta en yüksek tekerlek izi parametresine sahip bitümlü bağlayıcı örneği %5 NKSep100 katkıli modifiye bitümlü bağlayıcı olmuştur. Yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcı örnekleri arasında ise hem düşük frekansta hem de yüksek frekansta en yüksek tekerlek izi parametresine sahip olan modifiye bitümlü bağlayıcı örneği %5 NKSep50 olmuştur. Böylece bu bitümlü bağlayıcı örnekleri yaşlanmaya maruz kalmaları sonucunda da kalıcı tekerlek izi deformasyonuna karşı en dayanıklı bitümlü bağlayıcılar olmuşlardır.

ZSV ve MSCR analizleri sonuçları ile kıyas yapmak üzere, yaşlandırılmış örneklerin 60°C'deki $G^*/\sin\delta$ değerlerine bakıldığında, uzun yükleme sürelerinde (düşük frekans değerinde = 0,01 Hz) en yüksek tekerlek izi parametresi değerini %5 NKSep50 katkılı modifiye bitümlü bağlayıcı örneği vermiş, saf bitüme göre parametre değerinde yaklaşık 4 kat artış meydana gelmiştir.

7.2.3.3 Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Sıfır Kesme Viskozitesi (ZSV) Değerlerinin Bulunması

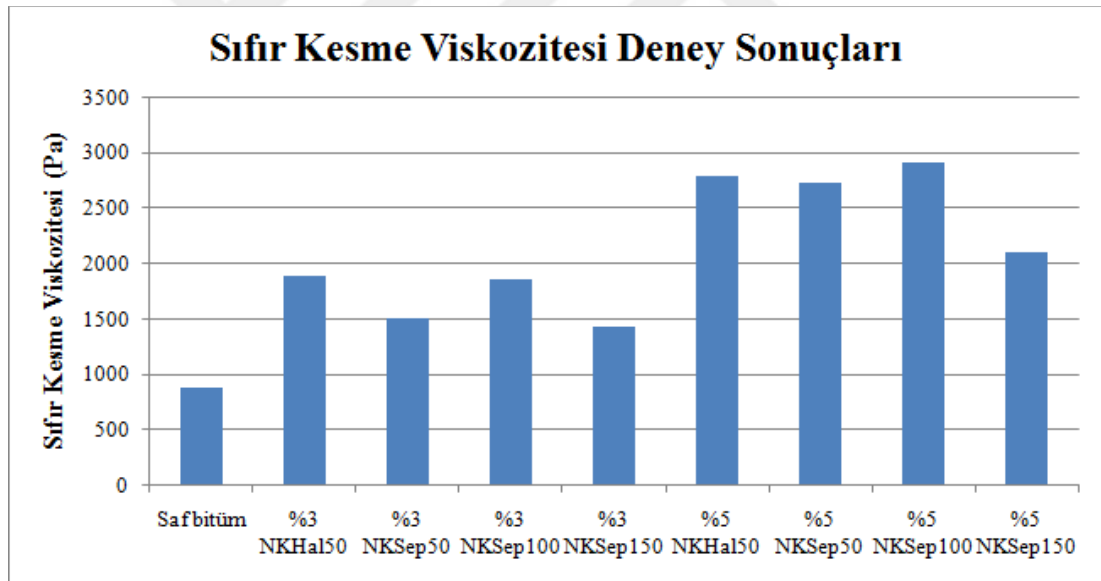
Yapılan tez çalışmasında ZSV değerlerinin belirlenmesi DSR cihazında 60°C sıcaklıkta sünme testi uygulaması ile gerçekleştirilmiştir. Bitümlü bağlayıcılar deney öncesi kısa dönem yaşlandırmaya tabi tutulmuş, tüm bitümlü bağlayıcı örnekleri belli bir süre ile (1800 sn.) saf bitüm için 10 Pa, modifiye bitümler için 30 Pa yüke maruz bırakılmış ve sonuçlar Şekil 7.48 ve Şekil 7.49'daki gibi elde edilmiştir.



Şekil 7.48. Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların sıfır kesme viskozitesi değerleri

Modifiye bitümlü bağlayıcıların kalıcı deformasyon özelliklerinin belirlenmesinde ZSV değerinin, oluşan kalıcı deformasyonlar ile daha yüksek derecede korelasyon vermesi sonucunda daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Güngör ve Sağlık,

2012). ZSV değeri ne kadar yüksek olursa, sabit gerilme altında numune o kadar az deformasyona uğramış demektir. Modifiye bitümlerden beklenen de en az deformasyona uğrayarak, en yüksek ZSV değerini vermeleridir. Şekil 7.48 incelendiğinde, tüm modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin ZSV değerlerinin saf bitüme göre artış gösterdiği görülmektedir. %5 SBS + %4 Sepiyolit katkılı bitüm örneği sabit gerilme altında en az deformasyona uğramıştır. İkinci sırada yüksek ZSV değerine sahip olan bitüm %5 SBS + %4 Halloysit katkılı bitüm örneği olmuştur ve bu iki modifiye bitümün ZSV değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Ayrıca hem %3 hem de %5 polimer katkısı içeren grupta nanokil ilavesi sonucunda sadece SBS modifiyeli bitüme göre ZSV değerinde artış meydana gelmiştir. Nanokil yüzdesinin artışı %3 SBS içerikli grupta ZSV değerini düşürürken, %5 SBS içerikli grupta ZSV değerini arttırmıştır. Bunun sebebinin yüzde değişimlerinin dağılım üzerindeki farklı etkilerinden meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 7.49 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların sıfır kesme viskozitesi değerleri

Şekil 7.49'daki grafik incelendiğinde, tüm modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin ZSV değerlerinin saf bitümün ZSV değerinden daha fazla çıktığı görülmektedir. En yüksek ZSV değerine %5 NKSep100 en düşük ZSV değerine ise %3 NKSep150 katkılı bitüm örneği sahip olmuştur. Her iki yüzde grubunda da

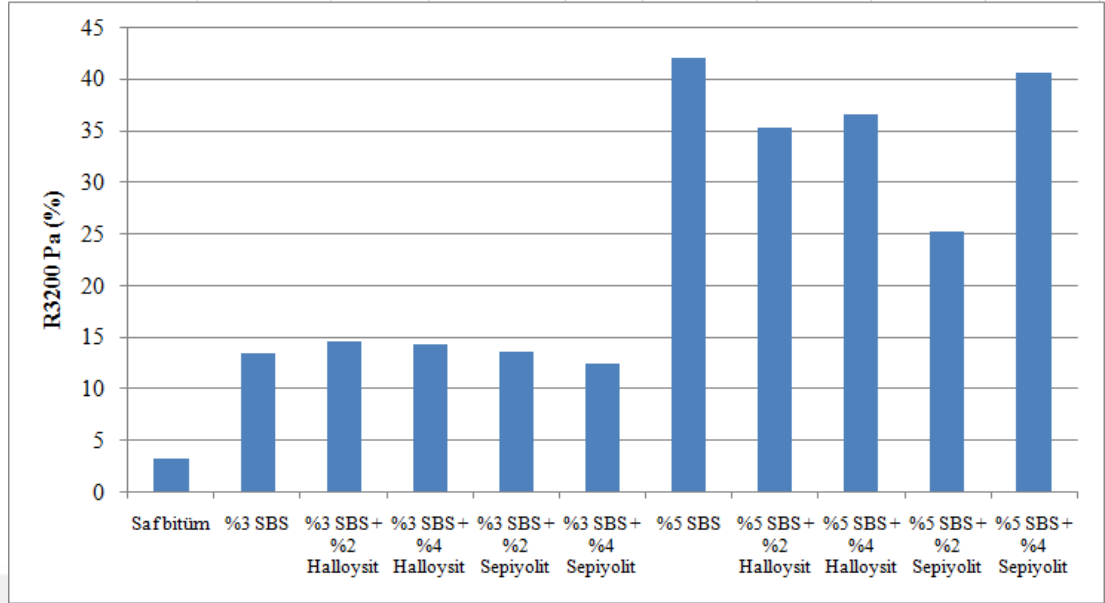
nanokil içeriğinin miktarındaki değişim benzer etkiyi göstermiş ve sonuçlar aynı yaklaşık olarak aynı eğilimde çıkmıştır.

7.2.3.4 Bitümlü Bağlayıcı Örneklerinin Çoklu Gerilme Sünme-Toparlanma (MSCR) Değerlerinin Bulunması

Çoklu gerilme sünme-toparlanma deneyi için öncelikle saf ve modifiye bitümlü bağlayıcılarakısa dönem yaşlanma uygulanmıştır. Test için yine DSR cihazındaki sünme testi kısmı kullanılmış fakat standarda uygun olarak test girdileri değiştirilmiştir. Modifiye bitümlü bağlayıcılara ait yüzde toparlanma (%R), geri dönüşü olmayan uyumluluk (Jnr), yüzde cinsinden geri dönüşü olmayan uyumluluk farkı (% Jnr_{diff}) ve yük hassasiyeti sonuçları Tablo 7.22 ve 7.23'te sunulmuş, deney sonucu elde edilen bu veriler grafikler ile detaylandırılmıştır.

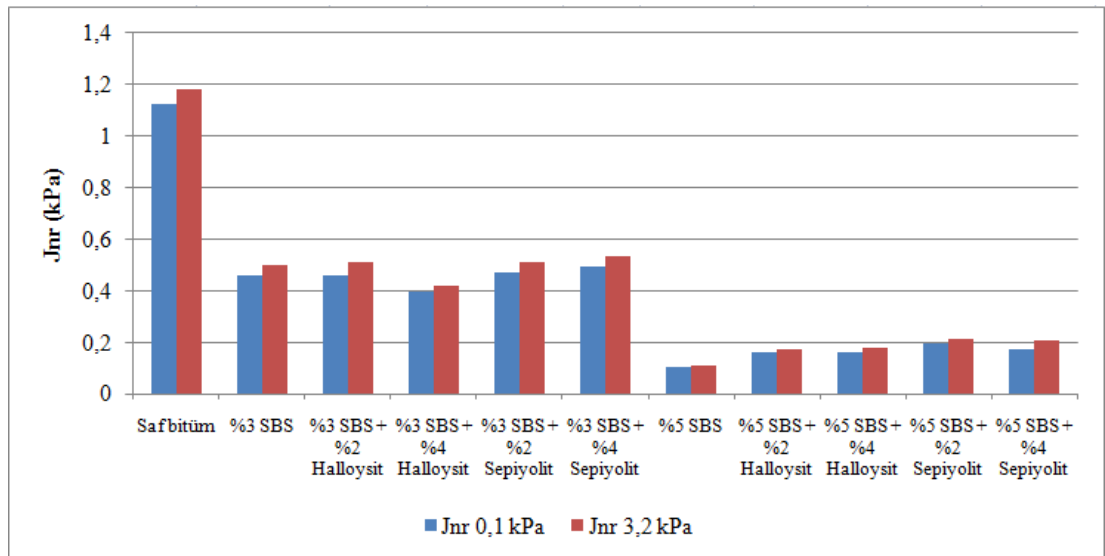
Tablo 7.22 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların MSCR sonuçları

Bağlayıcı Türü	R@100 Pa (%)	R@3200 Pa (%)	Jnr@100 Pa (kPa⁻¹)	Jnr@3200 Pa (kPa⁻¹)	Jnr_{diff.} (%)	Yük Hassasiyeti
Saf bitüm	6,493	3,167	1,126	1,183	5,061	0,051
%3 SBS	18,044	13,474	0,461	0,499	8,104	0,081
%3 SBS + %2 Halloysit	20,410	14,513	0,459	0,512	11,541	0,115
%3 SBS + %4 Halloysit	18,523	14,325	0,395	0,418	5,794	0,058
%3 SBS + %2 Sepiyolit	18,725	13,532	0,472	0,514	8,849	0,088
%3 SBS + %4 Sepiyolit	16,834	12,467	0,496	0,534	7,751	0,078
%5 SBS	45,437	41,956	0,104	0,111	6,345	0,063
%5 SBS + %2 Halloysit	39,793	35,398	0,159	0,174	9,340	0,093
%5 SBS + %4 Halloysit	42,017	36,705	0,160	0,181	12,509	0,125
%5 SBS + %2 Sepiyolit	30,035	25,248	0,197	0,212	8,100	0,081
%5 SBS + %4 Sepiyolit	49,505	40,478	0,171	0,205	19,844	0,198



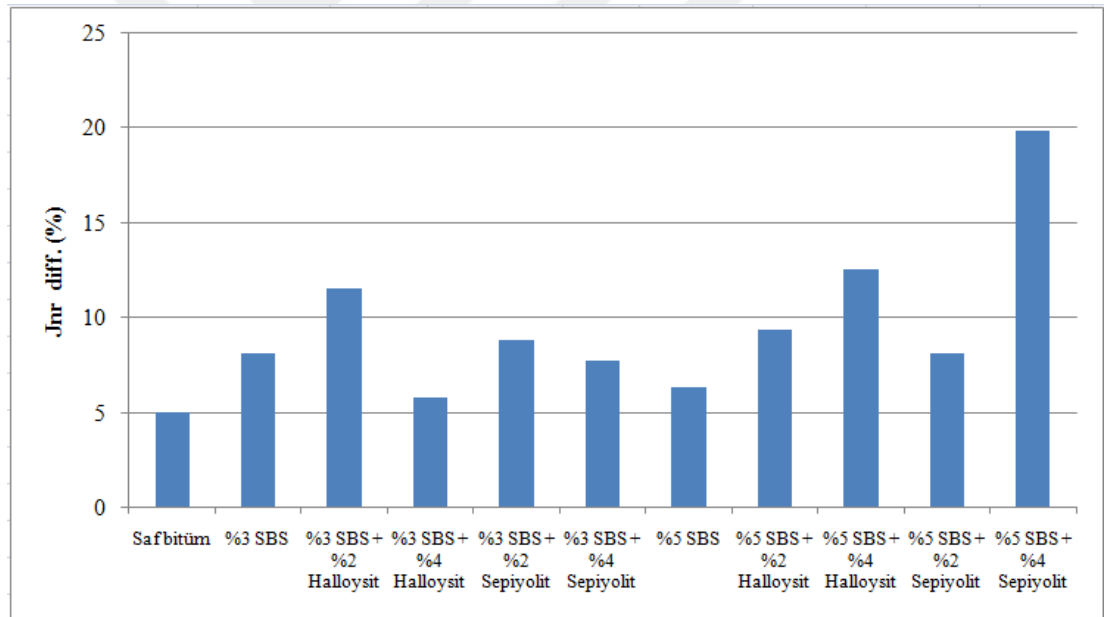
Şekil 7.50 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde toparlanma (%R) sonuçları

Şekil 7.50 değerlendirildiğinde, saf bitümün modifiye edilmesiyle bu bitümlerin belli bir yük altındaki geri dönüş yüzdeleri belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Örnek üzerindeki yük kaldırıldığı zaman en iyi geri dönüşü %5 SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcının sağladığı, ardından %5 SBS + %4 Sepiyolit katkılı bitümlü bağlayıcı örneğinin geldiği görülmüştür. Bu durumun nanokillerin esnek bir yapıya sahip olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



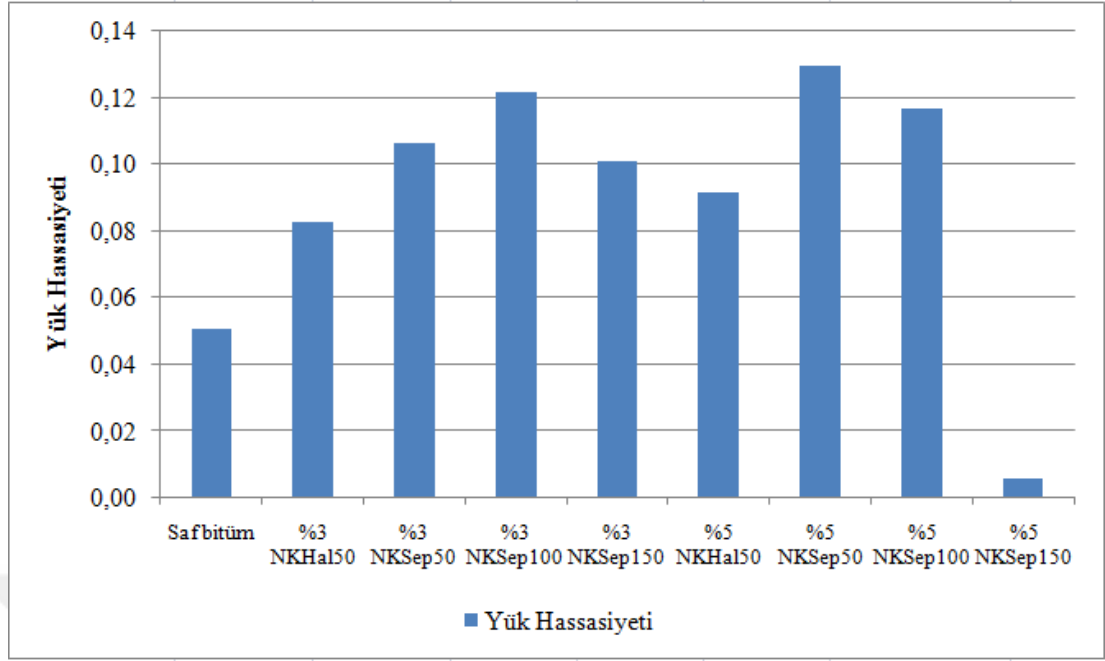
Şekil 7.51 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların geri dönüşü olmayan uyumluluk (Jnr) sonuçları

Şekil 7.51 incelendiğinde, tüm numuneler için 3,2 kPa yük altındaki Jnr değerleri 0,1 kPa yük altındaki Jnr değerlerine göre daha büyüktür. Jnr değerinin Avrupa standartlarına göre 0,5 kPa değerinden düşük olması istenmektedir. Jnr değerinin yüksek çıkması, belli bir yükleme şartı altında bitümlü bağlayıcı örneklerinin daha fazla deformasyona uğrayacaklarını göstermektedir. Saf bitümün sonuçlarına bakıldığında 0,5 kPa değerinin çok fazla aşıldığı görülmektedir. Bunun yanında katkı ilavesi ile Jnr değerlerinin oldukça düştüğü görülmektedir. Tüm katkılar için Jnr değeri 0,1 kPa değerindeki yükleme altında sınır değer olan 0,5'ten daha küçük çıkmıştır. 3,2 kPa değerindeki yükleme altında ise sınır değer 0,5, %3 SBS + %2 Halloysit ve %3 SBS + %2 Sepiyolit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinde bir miktar aşılmış, polimer yüzdesi sabit tutulup kil yüzdesi %4'e çıkarıldığında ise sınır değer altında kalmıştır.



Şekil 7.52 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde olarak geri dönüşü olmayan uyumluluk farkı ($Jnr_{diff.}$) sonuçları

Yüzde cinsinden geri dönüşü olmayan uyumluluk farkının şartnamede belirtildiği üzere %75'ten fazla olmaması gerekmektedir. Bu sınır değerinin aşılması halinde deneyin tekrarlanması söz konusudur. Farklı oranlardaki katkılarla hazırlanan tüm modifiye bitüm örneklerinin Şekil 7.52'de görüldüğü üzere %75 $Jnr_{diff.}$ sınır değerini aşmadığı görülmektedir.



Şekil 7.53 Saf ve fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen polimer ve nanokil katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların yük hassasiyeti sonuçları

Şekil 7.53'teki yük hassasiyeti sonuçlarına bakıldığında, en yüksek oranı %5 SBS + %4 Sepiyolit katkılı bitüm, en düşük oranı ise saf bitüm vermiştir. Yük hassasiyeti sonuçları 100 Pa ve 3200 Pa yükleme altında elde edilen uyumlulukların (J_{nr}) ne oranda değiştiğini göstermektedir. Böylece en yüksek orana sahip %5 SBS + %4 Sepiyolit katkılı bitüm örneği yükleme miktarının değişimine karşı çok duyarlı iken, saf bitüm yükleme miktarından bağımsız bir şekilde deformasyona uğramaktadır.

PG sınıfının belirlenmesinde bitümlü bağlayıcının sadece rijitlik özelliği dikkate alınmaktadır. MSCR testinde ise bitümlü bağlayıcıya yüksek değerlerde gerilme ve deformasyon uygulanmakta olup, böylece kaplamaya etki eden yükler daha iyi temsil edilebilmektedir. Bunun yanı sıra testte bitümlü bağlayıcının gecikmeli tepkisi de ölçülmektedir. Bu sebeplerle MSCR deneyi sonuçlarına göre PG Plus adı verilen yeni bir performans sınıflandırılması gündeme gelmiştir. Bu yeni sınıflandırma yönteminde, deneyin yapıldığı sıcaklık değerinde 3,2 kPa (3200 Pa) yüklemedeki J_{nr} değeri dikkate alınmaktadır (ASTM D7405-08, 2008). J_{nr} değerinin düşük çıkması, deneye tabi tutulan bitümlü bağlayıcı ile imal edilecek kaplamanın daha yüksek trafik hacmini karşılayabileceğini göstermektedir. Standartta göre bitümlü bağlayıcının sahip olduğu J_{nr} için maksimum $4,0 \text{ kPa}^{-1}$ değerine kadar sınıfı standart

trafik (S), 2,0 kPa⁻¹ değerine kadar ağır trafik (H), 1,0 kPa⁻¹ değerine kadar çok ağır trafik (V) ve son olarak 0,5 kPa⁻¹ değerine kadar ise aşırı ağır trafik (E) olarak belirlenmektedir. MSCR deneyinden elde edilen 3200 Pa yükleme altındaki J_{nr} değerlerine göre belirlenen PG Plus sınıfları Tablo 7.23'te sunulmaktadır.

Tablo 7.23 Fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen modifiye bitümlü bağlayıcılara ait PG Plus Sonuçları

Bağlayıcı Türü	PG Üst Sınıfı	J _{nr} @3200 Pa (kPa ⁻¹)	PG Plus Üst Sınıfı
Saf bitüm	PG 64	1,183	PG 60 H
%3 SBS	PG 70	0,499	PG 60 E
%3 SBS + %2 Halloysit	PG 70	0,512	PG 60 V
%3 SBS + %4 Halloysit	PG 70	0,418	PG 60 E
%3 SBS + %2 Sepiyolit	PG 70	0,514	PG 60 V
%3 SBS + %4 Sepiyolit	PG 70	0,534	PG 60 V
%5 SBS	PG 76	0,111	PG 60 E
%5 SBS + %2 Halloysit	PG 76	0,174	PG 60 E
%5 SBS + %4 Halloysit	PG 76	0,181	PG 60 E
%5 SBS + %2 Sepiyolit	PG 76	0,212	PG 60 E
%5 SBS + %4 Sepiyolit	PG 76	0,205	PG 60 E

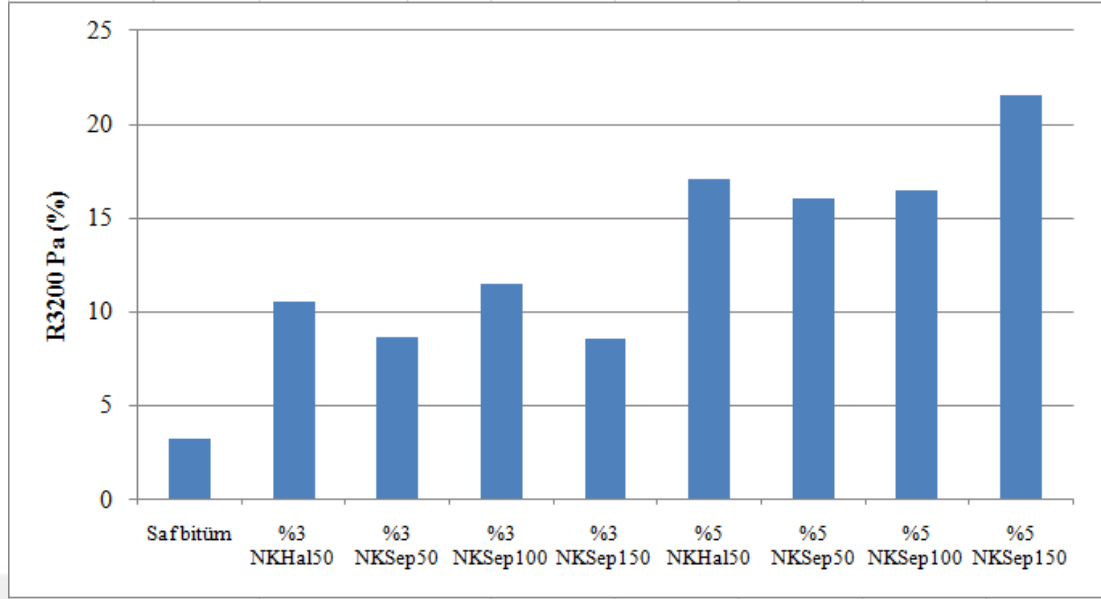
Tablo 7.23'teki sonuçlara göre saf bitüme katkı ilave edilmesi sonucunda beklenildiği üzere PG Plus sınıfları yükselmiştir. %3 SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcının sınıfı E iken %2 halloysit ilavesi ile V sınıfına düşmüş olsa da değerleri birbirine oldukça yakındır. Halloysit miktarının artması ve oranın %4 olması ile

bitümlü bağlayıcı tekrar E sınıfına yükselmiştir. Sepiyolit ilavesi sonucunda ise iki orana göre de değişiklik olmayıp V sınıfında sabit kalmıştır. %5 SBS modifiyesi sonucunda E'ye yükselen sınıf nanokil katkıların ilavesi ile de yerini korumuştur.

Tablo 7.24'te saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitüm örneklerine ait yüzde toparlanma (%R), geri dönüşü olmayan uyumluluk (Jnr), yüzde cinsinden geri dönüşü olmayan uyumluluk farkı (% Jnr_{diff.}) ve yük hassasiyeti sonuçları bulunmaktadır.

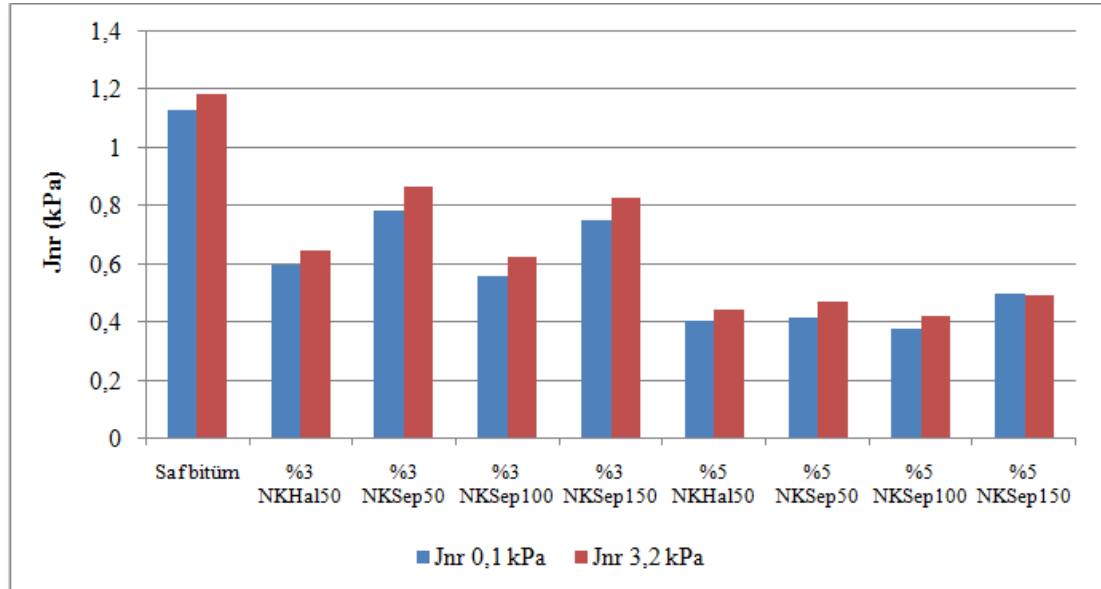
Tablo 7.24 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların MSCR sonuçları

Bağlayıcı Türü	R@100 Pa (%)	R@3200 Pa (%)	Jnr@100 Pa (kPa⁻¹)	Jnr@3200 Pa (kPa⁻¹)	Jnr_{diff.}	Yük Hassasiyeti
Saf bitüm	6,493	3,167	1,126	1,183	5,061	0,051
%3 NKHal50	15,002	10,515	0,600	0,649	8,271	0,083
%3 NKSep50	13,274	8,626	0,786	0,870	10,634	0,106
%3 NKSep100	18,501	11,526	0,559	0,627	12,164	0,122
%3 NKSep150	14,538	8,536	0,751	0,827	10,090	0,101
%5 NKHal50	22,327	17,086	0,404	0,441	9,178	0,092
%5 NKSep50	22,306	16,087	0,415	0,469	12,983	0,130
%5 NKSep100	21,743	16,495	0,377	0,421	11,704	0,117
%5 NKSep150	20,728	21,593	0,498	0,495	0,602	0,006



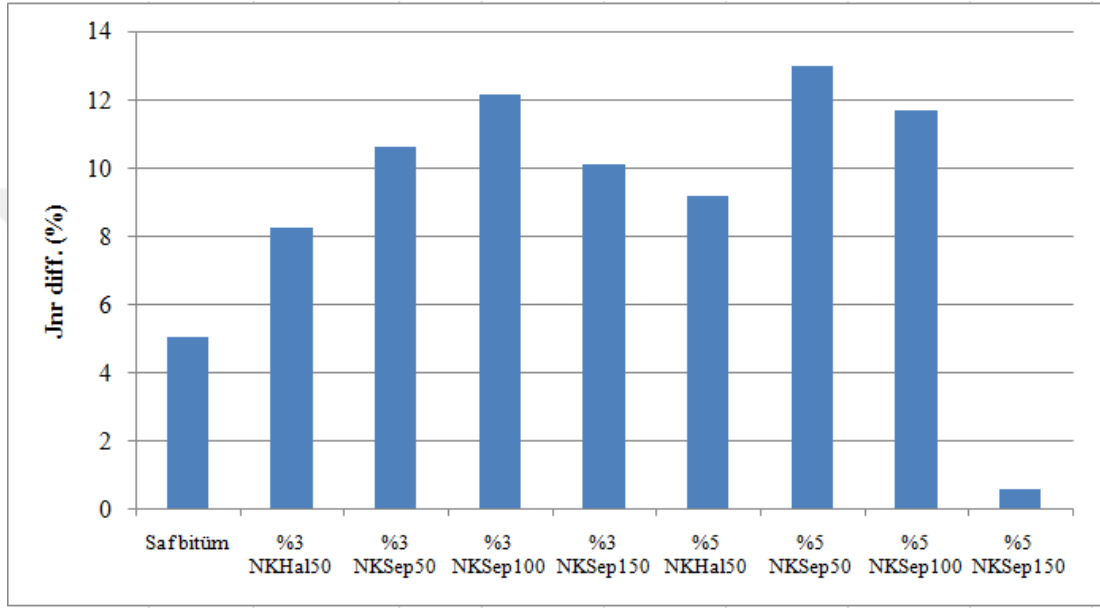
Şekil 7.54 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde toparlanma (%R) sonuçları

Şekil 7.54 incelendiğinde, saf bitümün modifiye edilmesiyle bu bitümlerin belli bir yük altındaki geri dönüş yüzdelерinde artış gözlenmiştir. Örnek üzerindeki yük kaldırıldığı zaman en iyi geri dönüşü %5 NKSep150 modifiyeli bitümün sağladığı, ardından %5 NKHal50 katkıli bitüm örneğinin geldiği görülmüştür.



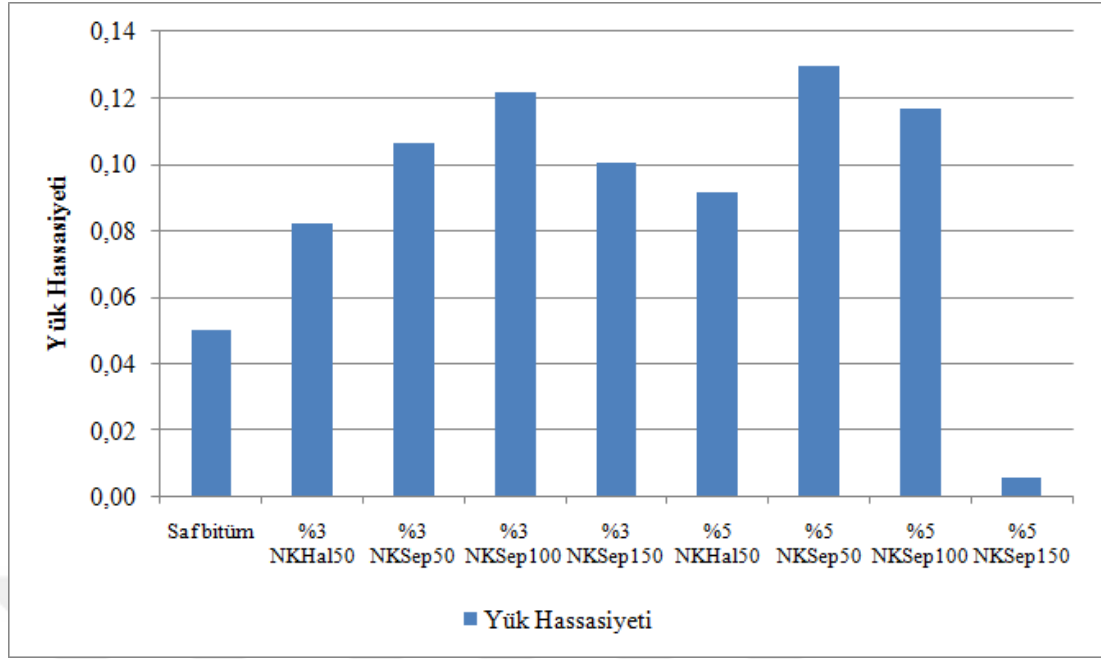
Şekil 7.55 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların geri dönüşü olmayan uyumluluk (Jnr) sonuçları

Şekil 7.55 incelendiğinde, tüm numuneler için 3200 Pa yük altındaki Jnr değerleri 100 Pa yük altındaki Jnr değerlerine göre daha büyüktür, sadece %5 NKSep150 katkılı bitüm örneğinin sonuçları yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. Saf bitümün sonuçlarına bakıldığında 0,5 kPa değerini oldukça aştığı görülmektedir. Bunun yanında bitüme %3 oranında eklenen katkıların da sonuçları 0,5 kPa değerini geçmiştir. Fakat katkı ilavesi ile Jnr değerlerinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 7.56 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların yüzde olarak geri dönüşü olmayan uyumluluk farkı ($Jnr_{diff.}$) sonuçları

Farklı oranlardaki katkılarla hazırlanan tüm modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin Şekil 7.56’da görüldüğü üzere %75 $Jnr_{diff.}$ sınır değerini aşmadığı, şartname sınır değerine uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 7.57 Saf ve eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcıların yük hassasiyeti sonuçları

Şekil 7.57’deki yük hassasiyeti sonuçlarına bakıldığında, en yüksek oranı %5 NKSep50, en düşük oranı ise %5 NKSep150 katkıli bitüm vermiştir. Böylece en yüksek orana sahip %5 NKSep50 katkıli bitüm örneği yükleme miktarının değişimine karşı çok duyarlı iken, %5 NKSep150 katkıli bitüm örneği yükleme miktarından bağımsız bir şekilde deformasyona uğramaktadır.

Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkıli modifiye bitümlü bağlayıcılar için MSCR deneyinden elde edilen 3200 Pa yükleme altındaki J_{nr} değerlerine göre belirlenen PG Plus sınıfları Tablo 7.25’te sunulmaktadır.

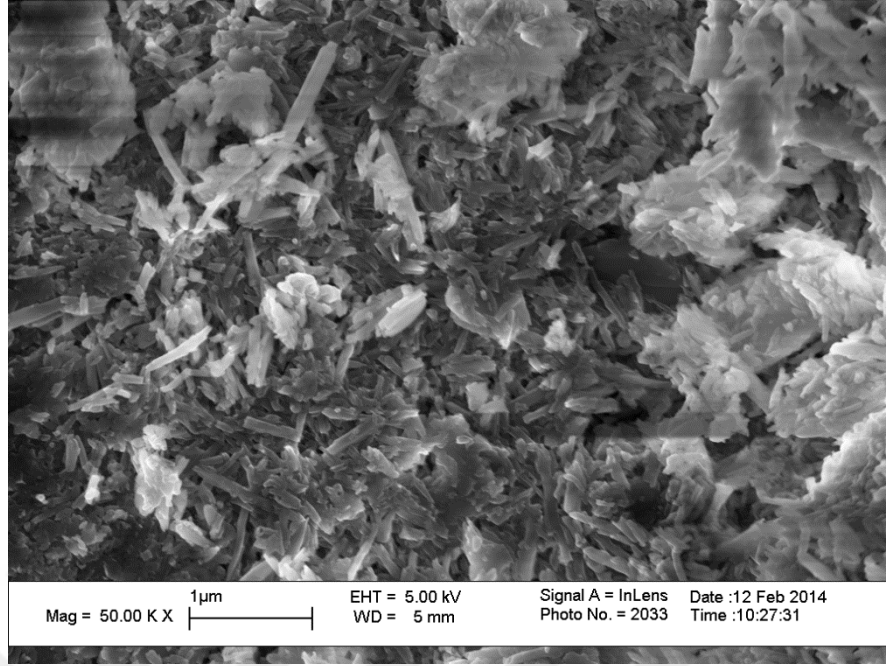
Tablo 7.25 Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcılara ait PG Plus Sonuçları

Bağlayıcı Türü	PG Üst Sınıfı	Jnr@3200 Pa (kPa ⁻¹)	PG Plus Üst Sınıfı
Saf bitüm	PG 64	1,183	PG 60 H
%3 NKHal50	PG 70	0,649	PG 60 V
%3 NKSep50	PG 70	0,870	PG 60 V
%3 NKSep100	PG 70	0,627	PG 60 V
%3 NKSep150	PG 70	0,827	PG 60 V
%5 NKHal50	PG 70	0,441	PG 60 E
%5 NKSep50	PG 76	0,469	PG 60 E
%5 NKSep100	PG 70	0,421	PG 60 E
%5 NKSep150	PG 70	0,495	PG 60 E

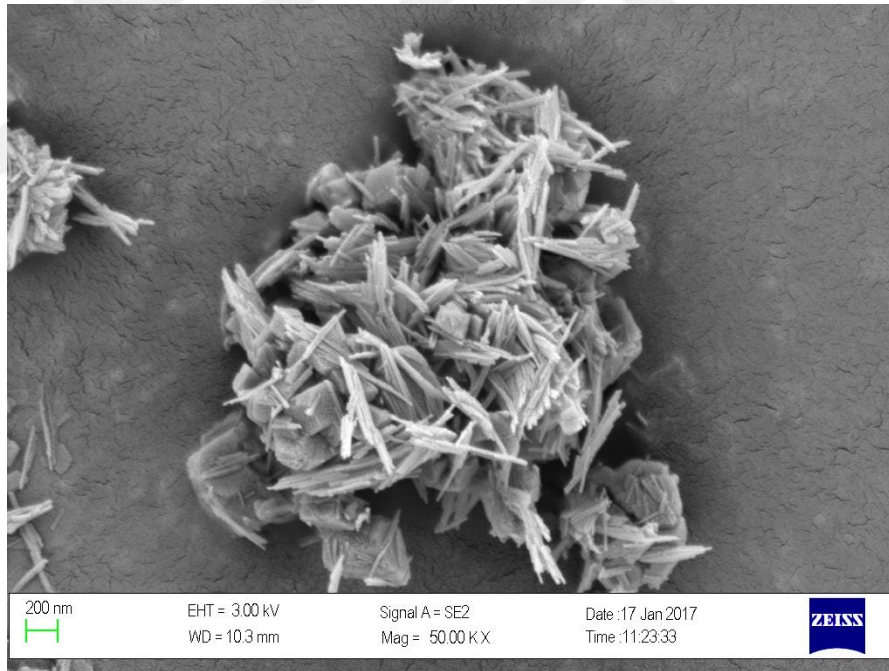
Nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcılar için de katkı ilavesinin PG sınıfını arttırmış olduğu görülmektedir. %3 oranındaki katkıları ile sınıf çok ağır trafik (V) sınıfına yükselirken, %5 oranındaki katkıları ile ise aşırı ağır trafik (E) sınıfına yükselmiştir. Bu artışlarda kilden ziyade polimer etkisinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

7.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Tez çalışmasında kullanılan halloysit ve sepiyolit killerin SEM görüntüleri Şekil 7.58 ve Şekil 7.59'da görülmektedir. Killere ait görüntüler incelendiğinde, halloysit kilinin literatüre benzer şekilde tüp formunda bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Sepiyolit kilininin görüntüleri ise iğnesel bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.58 Halloysit kilinin SEM görüntüsü

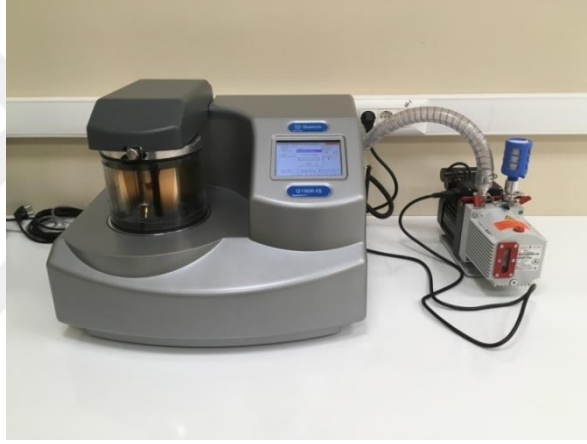


Şekil 7.59 Sepiyolit kilinin SEM görüntüsü

SEM ile görüntüleme işlemi İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.60). Görüntüleme için örnekler seçilmiş, malzemenin yalıtkan özellikte olmasından dolayı öncelikle başka bir cihazda altın ile kaplanmıştır (Şekil 7.61).

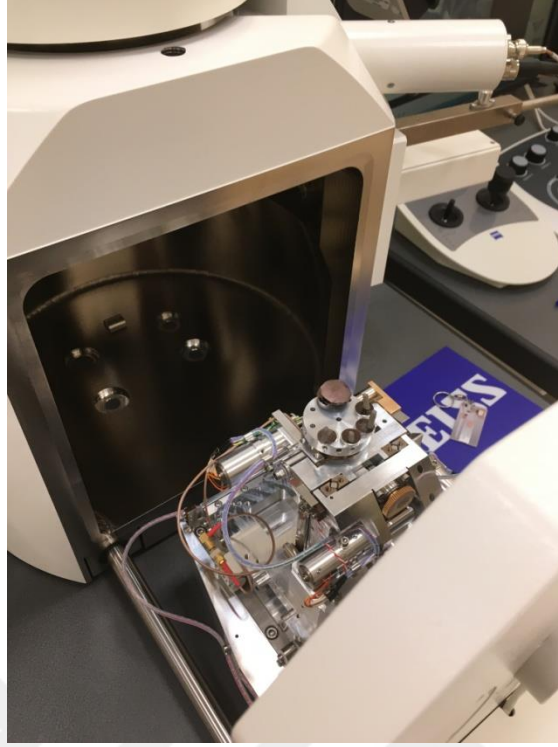


Şekil 7.60 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)



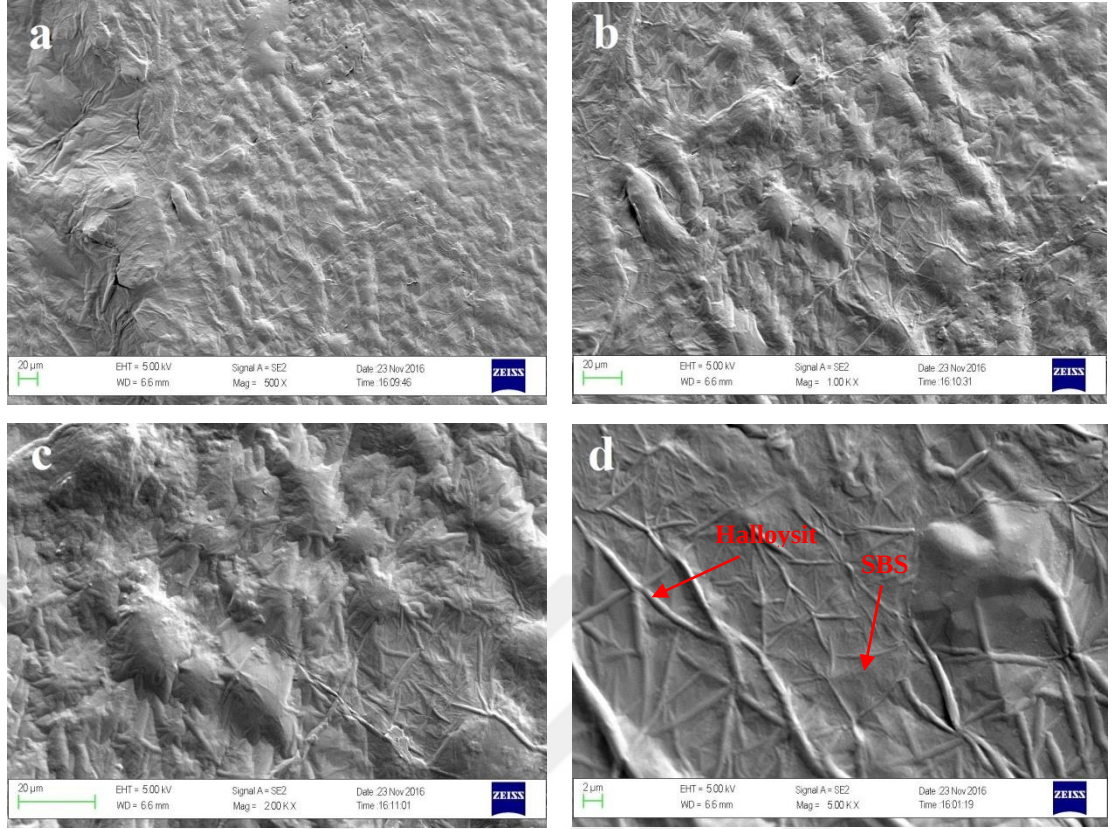
Şekil 7.61 Sem ile görüntüleme öncesi kullanılan kaplama cihazı

Sonraki aşamada malzemeler SEM cihazına yerleştirilmiş ve görüntüleme işlemi için gerekli olan ayarlamalar yapılmıştır (Şekil 7.62).



Şekil 7.62 Numunelerin SEM cihazına yerleştirilmesi

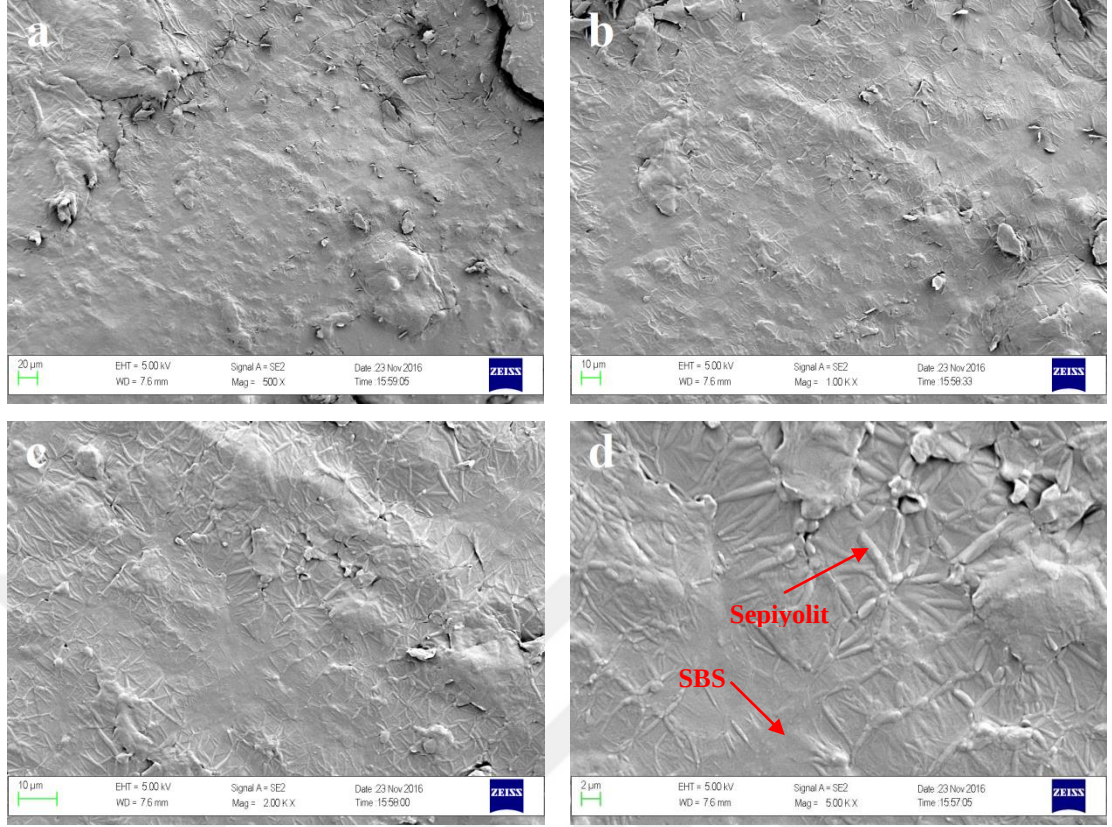
SEM ile inceleme sırasında görüntüler her bir numuneden farklı büyütme değerlerinde alınmıştır. Halloysit katkılı kompozit numunenin kesitinden alınan SEM görüntüleri Şekil 7.63'te görülmektedir.



Şekil 7.63 Halloysit (50) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri a) 500x büyütme, b) 1000x büyütme, c) 2000x büyütme, d) 5000x büyütme

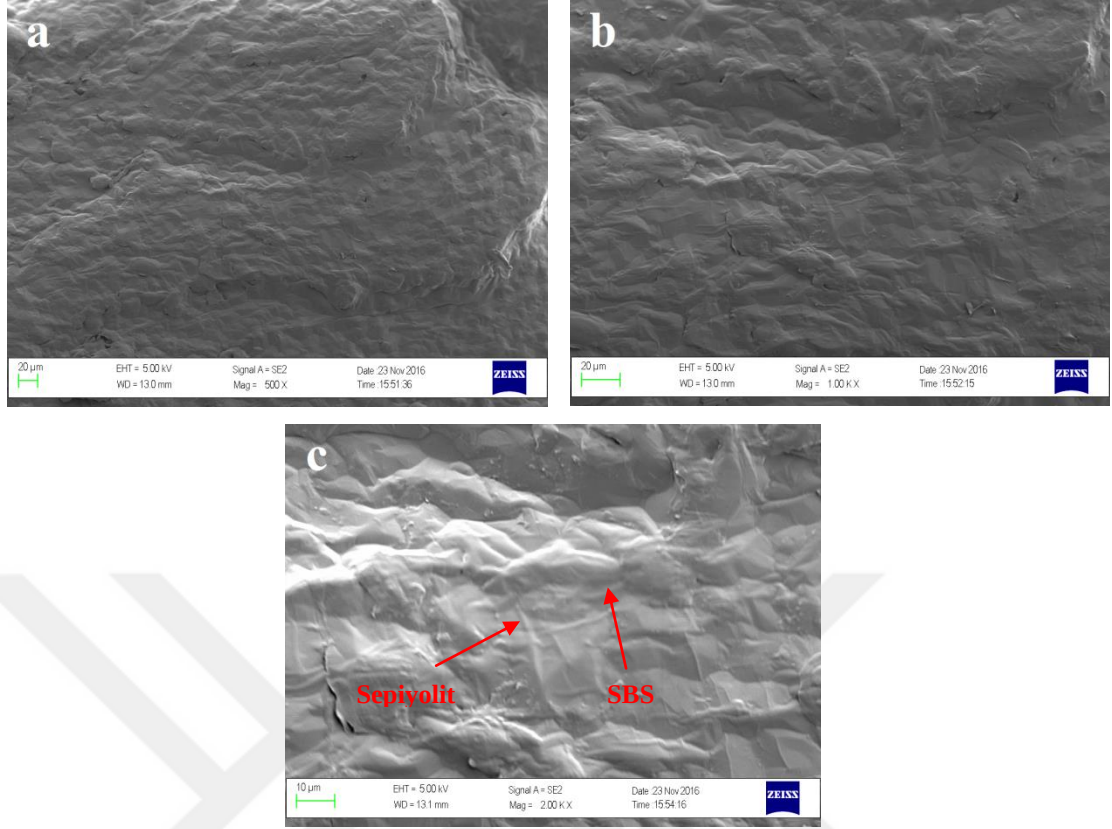
Numunedeki dağılımın daha detaylı incelenebilmesi için görüntüler 500, 1000, 2000 ve 5000 büyütme değerlerinde alınmıştır. 1000/50/125 (polimer/nanokil/polimer katkısı) oranında ekstrüder ile üretimi yapılan halloysit katkılı kompozit numunedeki kil partiküllerinin polimer fazında düzenli bir dağılımda bulunduğu görülmektedir.

Sepiyolit katkılı kompozit numunelerinin kesitlerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 7.64, 7.65 ve 7.66'da sırasıyla görülmektedir.



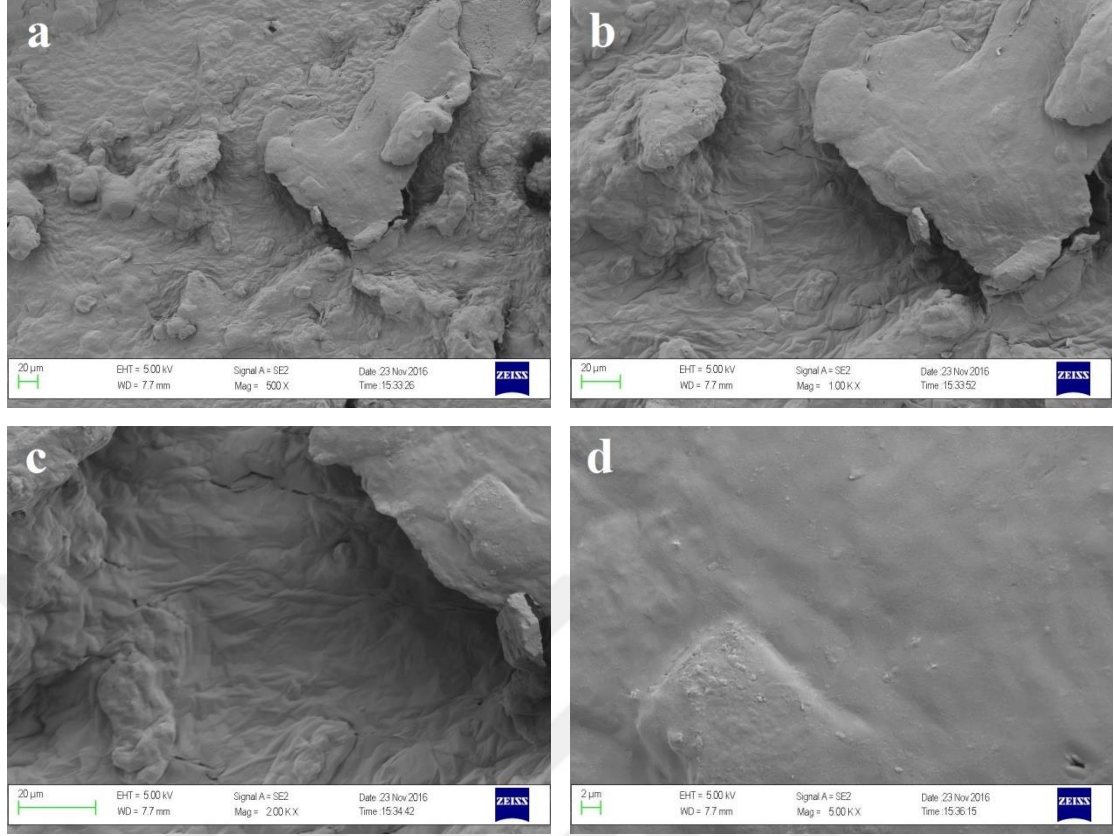
Şekil 7.64 Sepiyolit (50) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri a) 500x büyütme, b) 1000x büyütme, c) 2000x büyütme, d) 5000x büyütme

Halloysit (50) katkılı kompozite benzer şekilde sepiyolit (50) katkılı numune için de görüntüler 500, 1000, 2000 ve 5000 büyütme değerlerinde alınmıştır. 1000/50/125 (polimer/nanokil/polimer katkısı) oranında ekstrüder ile üretimi yapılan sepiyolit katkılı kompozit numunedeki kil partiküllerinin de polimer fazında düzenli bir dağılımda bulunduğu görülmektedir.



Şekil 7.65 Sepiyolit (100) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri a) 500x büyütme, b) 1000x büyütme, c) 2000x büyütme

Sepiyolit (100) katkılı numune için görüntüler 500, 1000 ve 2000 büyütme değerlerinde alınmıştır. Bu numune için 2000 büyütme değerinden sonra görüntü bulanıklaştığı için 5000 büyütme değerinde görüntü alınmamıştır. Bu numunenin incelenmesi sonucunda, artan kil miktarı ile birlikte polimer fazındaki dağılımın azaldığı ve yığınların oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.66 Sepiyolit (150) katkılı kompozit numunesinin SEM görüntüleri a) 500x büyütme, b) 1000x büyütme, c) 2000x büyütme, d) 5000x büyütme

Sepiyolit (150) katkılı numune için görüntüler 500, 1000, 2000 ve 5000 büyütme değerlerinde alınmıştır. Bu numunenin görüntülerinde dağılımın sepiyolit (100) katkılı numunenin dağılımına göre daha kötüleştiği, yığın ve topaklaşmaların arttığı görülmektedir.

Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen kompozitler ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcı deney sonuçlarının, fiziksel karıştırma yöntemi ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcı deney sonuçları ile uyumsuzluğunun sebebinin kompozit içerisindeki kil miktarı ile ilgili olduğu görülmektedir. Artan kil miktarı ile partiküllerin yığın ve topaklar oluşturduğu ortaya çıkmıştır. Bu durum da malzemenin mekanik özelliklerinde dikkate değer bir azalma meydana getirmiştir. Böylece alınan SEM görüntüleri ile deney sonuçlarının daha iyi yorumlanabilmesi sağlanmıştır.

BÖLÜM SEKİZ

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Tez çalışmasında, Tüpraş İzmir/Aliağa Rafinerisinden temin edilen 50/70 penetrasyon değerine sahip bitümlü bağlayıcı, polimer ve nano katkıları ile modifiye edilmiştir. Polimer olarak SBS Kraton® D 1101, nano katkı olarak da halloysit ve sepiyolit nanokilleri kullanılmıştır. Katkıların kullanım oranları için literatürde yaygın kullanıma sahip oranların sınır değerleri göz önünde bulundurulmuştur. Katkıları bitümlü bağlayıcıya, fiziksel karıştırma ve eriyik harmanlama olmak üzere iki farklı yöntemle karıştırılmıştır. Uygun karıştırma koşulları belirlendikten sonra üretilen modifiye bitümlü bağlayıcılara öncelikle geleneksel bitüm deneyleri uygulanmış, örneklerin dağılımlarını incelemek için görüntülemeler yapılmış ve daha sonra detaylı reolojik analizler gerçekleştirilmiştir.

Geleneksel bitüm deneylerinden elde edilen bulgulara göre, fiziksel karıştırma yöntemi ile üretilen numunelerin penetrasyon değerleri karşılaştırıldığında, nano katkılı modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin penetrasyon değerlerinin sadece polimer katkılı modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin penetrasyon değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Penetrasyon değerlerinin düşmüş olması katkıların ilave edilmesiyle bitümlü bağlayıcının sertleştiğini göstermektedir. Saf bitümün polimer katkı ile modifiye edilmesi sonucu polimer yüzdesinin artmasıyla penetrasyon değerindeki düşüş de daha fazla olmuştur. Modifiye bitümlü bağlayıcıların penetrasyon değerlerindeki düşüş de, %3 SBS modifiyeli katkılarda %5 SBS modifiyeli katkılara göre daha fazla olmuştur. Ayrıca nano katkı oranının artması da penetrasyonu düşürücü yönde etkilemiştir. Yaşlanma sonraki penetrasyon değerleri incelendiğinde orijinal bitümlü bağlayıcı örneklerindeki duruma benzer şekilde katkılı bitüm numuneleri saf bitüme göre daha düşük penetrasyon değerlerine sahip olmuşlardır. Modifiye bağlayıcıların penetrasyon indeksleri incelendiğinde ise sadece polimer katkılı örneklerin daha yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. SBS polimeri modifikasyonu, bitümlü bağlayıcıların sıcaklığa karşı duyarlılıklarını azaltıcı yönde etki etmektedir.

Yumuşama noktası deney sonuçları incelendiğinde, beklenildiği üzere saf bitüme göre tüm katkılı bitümlü bağlayıcıların yumuşama noktası değerlerinde artış meydana gelmiştir ancak genel olarak sadece polimer modifiyeli örnekler göre nano katkılı örneklerin yumuşama noktası değerleri daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebinin nanokillerin polimer matrisinde homojen dağılması sonucunda bitümlü bağlayıcının yapısındaki uçucu maddelerin bitüm fazından ayrılmasını zorlaştırması olduğu düşünülmektedir, böylece yapısında daha fazla uçucu madde bulunan numunelerin yumuşama noktası değerlerinin daha düşük çıkması beklenen bir durumdur.

135°C ve 165°C sıcaklıklardaki Brookfield viskozite deneyi sonuçları dikkate alındığında, tüm modifiye bitümlü bağlayıcı numunelerinin saf bitüm numunesine göre viskozite değerlerinde artmış meydana gelmiştir. %3 oranında SBS modifiyesi sonucunda viskozite değerleri yaklaşık iki katına, %5 oranında SBS modifiyesi sonucunda ise yaklaşık dört katına çıkmıştır. Polimer modifiyeli bitümlü bağlayıcıya nanokil ilave edilmesi sonucunda yine viskozite artışı meydana gelmiş, bağlayıcı kıvamı artmıştır.

Modifiye bitümlü bağlayıcıların depolama stabilitesi deney sonuçları incelendiğinde ise, özellikle %3 SBS içeren örneklerde alt ve üst bölme arasında yumuşama noktası farkının sınır değer olan 5°C'nin altına düştüğü görülmektedir. Nanokil yüzdesinin artması da yine düşüşü arttırmıştır. %5 SBS içeren örnekler kıyaslandığında da yine depolama stabilitesi değerlerinin sadece polimer katkılı bağlayıcıya göre nanokil ilavesi ile düştüğü görülmektedir. Ancak %5 SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcının depolama stabilitesi değeri çok yükseldiği için nanokil ilavesi depolama stabilitesi değerlerinin düşmesini sağlasa da sınır değerin altına düşürememiştir. Böylece bitümlü bağlayıcıdaki polimer yüzdesi artışının depolama stabilitesini olumsuz yönde etkilediği sonucuna varılmaktadır.

Geleneksel bitüm deneyleri sonuçları bu kez eriyik harmanlama yöntemi ile kompozit haline getirilen polimer ve kil malzemelerinin bitümlü bağlayıcıya karıştırılması ile üretilen numuneler için incelenmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır. %3

NKSep150 katkılı bitümlü bağlayıcı dışında diğer tüm katkılar saf bitümün penetrasyon değerini düşürücü yönde etkilemiştir. Nanokompozit katkı oranının %5'e çıkması ile penetrasyon değerlerinin düşüşünde bir miktar artış gözlenmiştir. Kısa dönem yaşlandırma sonrasında penetrasyon değerlerine bakıldığında ise, yine en yüksek penetrasyon değerine %3 NKSep150 katkılı bitümlü bağlayıcı sahip olmuş, diğer katkıların sonuçları yaşlanma öncesine benzer şekilde daha düşük çıkmıştır. Penetrasyon indeksi değerleri için tüm katkılı bitümlü bağlayıcı örnekleri saf bitüm ile karşılaştırıldığında artış meydana gelmiş ve bu artış katkı yüzdesinin artması ile doğru orantı göstermiştir.

Yumuşama noktası deney sonuçları incelendiğinde yaşlandırılmamış numunelerin tümünün deney sonuçları saf bitümden yüksek çıkmıştır ve beklenildiği üzere oranın artmasıyla yumuşama noktası deney sonuçları da artış göstermiştir. Kısa dönem yaşlandırma sonrası yumuşama noktası deney sonuçları incelendiğinde %3 oranında katkı modifiyeli grup için yine yaşlandırılmamış örnekler ile en yüksek ve en düşük değerlerde aynı sonuç geçerli olmuş, fakat bu deney sonuçlarında farklı olarak sonuçlar arasındaki sıcaklık farkları çok küçük gözlemlenmiştir. %5 oranında katkı modifiyeli grup ele alındığında ise %5 NKSep50 ve %5 NKSep100 modifiyeli bağlayıcıların yaşlanma sonra yumuşama noktası değerleri yaşlanma öncesine göre bir miktar düşük çıkmıştır.

135°C ve 165°C sıcaklıklardaki Brookfield viskozite deneyi sonuçları incelendiğinde, her iki sıcaklık değerine göre katkı ilavesi ile viskozite değerlerinde artış meydana gelmiştir. Ancak her iki oran için de kompozitteki kil miktarının artmasıyla viskozite değerlerinde düşüş meydana gelmiştir, bu durumun kil miktarının artması ile homojen dağılımın zorlaştığını ve üretilen malzemenin özelliklerinin olumsuz etkilendiğinin bir göstergesi olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle örneklerin dağılımlarının görüntüleme yöntemleriyle incelenmesi uygun bulunmuştur.

Benzer şekilde aynı durumun depolama stabilitesi sonuçlarını da olumsuz etkilediği düşünülmektedir. %3 oranında katkı modifiyeli grup içinde %3 NKHal50

modifiyeli bağlayıcı dışında diğer numunelerin depolama stabilitesi deney sonuçları 5°C'nin altında çıkarken, %5 oranında katkı modifiyeli gruptaki numunelerin sonuçları oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durumun dağılımın kötüleşmesi ve artan polimer yüzdesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Fluoresan mikroskobu ile yapılan görüntü incelemelerinde nanokil ilavesinin, alınan ince kesit örneklerinde yayılmayı azalttığı saptanmıştır, bu da artan viskozite değerlerini desteklemektedir. Bitümlü bağlayıcı fazında yayılarak bağ oluşturan polimerlerin, nanokil ilavesi ile bağlarının genişlediği görülmüştür. Nanokil oranının artışıyla birlikte bağ yapıları da güçlenmiştir. Nanokompozit katkılar ile üretilen numunelerin görüntülerinde, katkıların bitümlü bağlayıcı fazında yayıldığı fakat fiziksel karışım ile üretilen örnekler gibi hacimli bağlar kuramadıkları görülmektedir. Sepiyolit içerikli katkılar incelendiğinde nanokil miktarının artması ile bağların zayıfladığı söylenebilir, bu da geleneksel bitüm deneylerindeki viskozite değerlerindeki düşüşü açıklamaktadır. Bu nedenle ekstrüzyon işlemi ile üretilen kompozit malzemelerin SEM ile incelenmesi gerekli görülmüştür. SEM ile alınan görüntülerde nanokil miktarının düşük olduğu numunelerde daha iyi bir dağılım gözlemlenirken, miktarın artması ile yığın ve topaklaşmanın meydana geldiği ve arttığı saptanmıştır. Bu durum malzemenin mekanik özelliklerinde azalmaya sebep olmuştur.

Dinamik kesme reometresi deneyleri ile numunelerin düşük ve yüksek frekanstaki reolojik davranışları incelenmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlara göre performans üst sınıfları değerlendirildiğinde %3 katkılı grubun bir üst sınıfa geçiş sağladığı görülmektedir. Nanokil katkıları performans üst sınıfını değiştirmezken, %2 oranında nanokil katkılı numunelerin tekerlek izi parametre değerlerinin sadece polimer modifiyeli bağlayıcıya göre daha yüksek çıktığı görülmüştür. Sınıf artışı, modifiye bitümlü bağlayıcı örneklerinin daha yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyonlara karşı daha dirençli olduklarını ifade etmektedir. %5 katkılı grupta ise performans üst sınıfı iki üst sınıf değerine çıkmıştır. Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı modifiye bitümlü bağlayıcıların performans üst sınıf sonuçları değerlendirildiğinde, hemen hemen tüm numuneler için bir sınıf artışı

gerçekleşirken sadece %5 NKSep50 katkılı modifiye bitümlü bağlayıcı örneğinde iki sınıf artışı meydana gelmiştir. Yine bu özelliğin düşük kil miktarlı numunede olması dikkat çekicidir.

Farklı frekans (0,01-10 Hz) ve farklı sıcaklık değerlerinde (40-50-60-70-80°C) elde edilen tekerlek izi parametresi sonuçları incelendiğinde $G^*/\sin\delta$ değerlerinde artış meydana gelmiştir, bu durum bitümlü bağlayıcının daha esnek bir davranış sergilediğinin bir göstergesidir. Tekerlek izi parametresi, sıfır kayma viskozitesi ve çoklu gerilme sünme-toparlanma sonuçlarıyla karşılaştırabilmek için 60°C'deki $G^*/\sin\delta$ değerlerine bakıldığında %5 katkı oranı grubunda nanokil ilavesi ile değerler sadece polimer modifiyesine göre daha yüksek çıkmıştır. Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların $G^*/\sin\delta$ değerlerine bakıldığında da tüm katkılar için artış meydana gelirken en yüksek değerlere, %3 oranında katkılı grupta %3 NKHal50, %5 oranında katkılı grupta ise %5 NKSep50 katkılı modifiye bağlayıcılar sahip olmuştur.

Son yıllarda tekerlek izi parametresine alternatif olarak geliştirilen sıfır kesme viskozitesi (ZSV) ve çoklu gerilme sünme-toparlanma (MSCR) analiz sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek ZSV değerini %5 SBS + %4 Sepiyolit modifiyeli bağlayıcı vermiştir. ZSV değerinin yüksek olması sabit gerilme altında numune o kadar az deformasyona uğramış olması anlamına gelmektedir. MSCR sonuçlarında da en yüksek toparlanma değerine %5 SBS modifiyeli bağlayıcı sahip olurken hemen ardından yine %5 SBS + %4 Sepiyolit modifiyeli bağlayıcı gelmektedir. Bunun sebebi, killerin elastik bir yapıya sahip olmaması, böylece sadece polimer modifiyeli duruma göre bir miktar elastik özelliklerde kayıp meydana gelmesi ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca yeni performans sınıflandırmasına göre de modifiye işlemi sonucu bağlayıcı sınıfları çok ağır ve aşırı ağır trafiğe dayanabilecek düzeylere çıkmıştır.

Eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen nanokompozit katkılı yaşlandırılmamış modifiye bitümlü bağlayıcıların sıfır kesme viskozitesi (ZSV) ve çoklu gerilme sünme-toparlanma (MSCR) analiz sonuçları irdelendiğinde, ZSV için aynı yüzde

grupları içinde en yüksek değerlere %3 NKSep100 ve %5 NKSep100 katkılı bağlayıcılar sahip olmuştur. Her iki grup için de değerlerdeki düşüş ve artışlar birbirine benzerlik göstermiştir. Sepiyolitin karışımdaki miktarının 150 grama çıkması ile ZSV değerlerinde düşüş meydana gelmiştir, böylece miktarın artmasının olumsuz etkisi burada da gözlenmiştir. MSCR sonuçlarında en yüksek toparlanma değerine %5 NKSep150 katkılı bağlayıcı sahip olmuş, bu durum homojen dağılımın sağlanamayıp polimer etkisinin daha çok ortaya çıkması ile ilişkilendirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, nano katkıların SBS ile birlikte kullanılmasının polimerlerin meydana getirmiş olduğu bazı olumsuzlukları azalttığı ve bitümün fiziksel özelliklerinin iyileşmesine katkıda bulunduğunu ortaya koymuştur. Ancak SBS yüzdesindeki artışın nanokillerin iyileştirici etkilerini gösterebilmesini engellediği görülmektedir. Bu nedenle polimer ve nano katkıların bir arada kullanımında özellikle polimer oranı için optimum bir değerin belirlenmesinin çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Üretilen nanokompozit katkılar için de karışımdaki kil miktarının önemli etkiye sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Kil miktarı için daha düşük oranlarda üretim yapılarak sonuçların bir de bu katkılar için değerlendirilmesi önerilmektedir. Ancak bu üretimin laboratuvar ortamında küçük ölçekte yapıldığı unutulmayıp, uygulamaya geçmesi halinde ortaya çıkacak maliyet hesaplanmalı ve ihmal edilmemelidir. Bu noktada, fiziksel karışım yönteminin üretim kolaylığı ve düşük maliyeti sebebi ile daha çok tercih edilebilir olacağı öngörülmektedir. Çalışmada kullanılan killerin ülkemiz doğal kaynaklarında bulunması, kolay elde edilebilir ve düşük maliyetli olması sebebi ile meydana getireceği ek maliyetin, meydana gelecek iyileşmeler yanında gözardı edilebilecek boyutta olduğu düşünülmektedir. Ayrıca modifiye bitümlü bağlayıcılar için yorulma çatlağına karşı direnç ve düşük sıcaklık performansı gibi değerlerin elde edildiği ileri performans analizlerinin yapılması da önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Airey, G. D. (2002). Rheological evaluation of EVA polymer modified bitumen. *Journal of Construction and Building Materials*, 16, 473-487.
- Altaş, Ö. Y. (2002). *Bitümlü malzemeler ve karışım şartnamelerinin karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Alvarez, A. (1984). Sepiolite: properties and uses. A. Singer ve E. Galan, (Ed.), *Palygorskite–Sepiolite. Occurrences, genesis and uses* (37) (253-287). Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam.
- Amirkhanian, A. N., Xiao, F. ve Amirkhanian, S. N. (2011). Characterization of unaged asphalt binder modified with carbon nano particles. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 4 (5), 281-286.
- Anderson, D., Le Hir, Y., Planche, J-P., Martin, D. ve Shenoy, A. (2001). Zero shear viscosity of asphalt binders. *Transportation Research Record*, 1810, 02-4113.
- ASTM D 5-06. (2006). *Standard test method for penetration of bituminous materials*. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 36-06. (2006). *Test method for softening point of bitumen (ring-and-ball apparatus)*. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 2872-12. (2012). *Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 4402/D 4402M-12. (2012). *Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer*. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.

- ASTM D7405-08. (2008). *Standard test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer*. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- Atagür, M. (2016). *Farklı yapıya sahip kil mineralleri ile TPU (termoplastik poliüretan) kullanılarak polimer matrisli kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Baochang, Z., Man, X., Dewen, Z., Huixuan, Z. ve Baoyan, Z. (2009). The effect of styrene–butadiene–rubber/montmorillonite modification on the characteristics and properties of asphalt. *Construction and Building Materials*, 23, 3112-3117.
- Becker, Y., Méndez, M. P. ve Rodríguez, Y. (2001). Polymer modified asphalt. *Vision Technologica*, 9 (1), 39-50.
- Berkers, R. F. A. (2005). *Influence of chemical composition on the performance of Bitumen*. M.Sc Thesis, Tswane University of Technology, Güney Afrika.
- Biro, S., Gandhi, T. ve Amirkhanian, S. (2009). Determination of zero shear viscosity of warm asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 23, 2080-2086.
- CEN TS 15325. (2008). *Bitumen and bituminous binders: Determination of zero shear viscosity (ZSV) using a shear stress rheometer in creep mode*. Brussel: European Committee for Standardization.
- Chen, J., Liao, M. ve Shiah, M. (2002). Asphalt modified by SBS triblock copolymer morphology and model. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14 (3), 224-229.
- Choquet, F. (1994). *Polymers and modified binders*. Brussel: Belgian Road Research Center Publishing.

- Cominsky, R.J., Huber, G.A., Kennedy, T.W. ve Anderson, M. (1994). *The superpave mix design manual for new construction and overlays* (SHRP-A-407). Washington, DC: National Research Council,.
- Crawford, R. J. (1998). *Plastics Engineering* (3. Baskı). Oxford: BH.
- Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W. ve Paul, D. R. (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42, 9513-9522.
- De Visscher, J., Soenen, H., Vanelstraete, A. ve Redelius, P. (2004). A comparison of the zero shear viscosity from oscillation tests and the repeated creep test. *3rd Euroasphalt and Eurobitume Congress*, Vienna, Austria.
- DuBois, E., Mehta, Y. ve Nolan, A. (2014). Correlation between multiple stress creep recovery (MSCR) results and polymer modification of binder. *Construction and Building Materials*, 65, 184-190.
- Durademir, A. (2011). *Öğütölmüş bitki kabukları ile takviyeli polimer matrisli karma malzemelerin mekanik özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Durmuş, A. (2006). *Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Durmuş, A., Kaşgöz, A. ve Macosko, C. W. (2007). Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer*, 48 (15), 4492-4502.
- El-Shafie, M., Ibrahim, I. M. ve Abd El Rahman, A. M. M. (2012). The addition effects of macro and nano clay on the performance of asphalt binder. *Egyptian Journal of Petroleum*, 21, 149-154.

- Erkan, İ. (2008). *Reşadiye bentonitinin amin ile modifikasyonu ve epoksi bazlı nanokompozit malzeme üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Eser, N. (2010). *Bazı halloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Fang, C., Yu, R., Liu, S. ve Li, Y. (2013). Nanomaterials in asphalt modification: A review. *Journal of Materials Science&Technology*, 29, 589-594.
- FHWA. (2011). *The multiple stress creep recovery (MSCR) procedure*. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Office of Pavement Technology.
- Fitzgerald, R. L. (2000). *Novel applications of carbon fiber for hot mix asphalt reinforcement and carbon-carbon pre-forms*. Yüksek Lisans Tezi, Michigan Technological University, Michigan.
- Galooyak, S. S., Dabir, B., Nazarbeygi, A. E. ve Moeini, A. (2010). Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites. *Consturction and Building Materials*, 24, 300-307.
- Galooyak, S. S., Dabir, B., Nazarbeygi, A. E., Moeini, A. ve Berahman, B. (2011). The effect of nanoclay on rheological properties and storage stability of SBS modified bitumen. *Petroleum Science and Technology*, 29, 850-859.
- Geçkil, T. (2008). *Siyah karbonun bitümlü sıcak karışımların özelliklerine etkisinin araştırılması*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Ghile, D. B. (2006). *Effects of nanoclay modification on rheology of bitumen and on performance of asphalt mixtures*. Yüksek Lisans Tezi, Delft University of Technology, Delft.

- Golebiewski, J., Rozanski, A., Dzwonkowski, J. ve Galeski, A. (2008). Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal*, 44 (2), 270-286.
- Golestani, B., Nejad, F. M. ve Galooyak, S. S. (2012). Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts. *Consturction and Building Materials*, 35, 197-203.
- Güngör, A. G. ve Sağlık, A. (2012). Evaluation of rutting performance of neat and modified binders using zero shear viscosity. *5th Eurasphalt and Eurobitume Congress*, İstanbul, Türkiye.
- Hoban, T. W. S. (1987). Modified binders: An underexploited road maintenance tool. *Highways*, 1926 (55), 13-19.
- Hunter, R. N. (Ed.). (1994). *Bituminous mixtures in road construction*. London: Thomas Telford.
- İlıcılı, M. (2001). *Asfalt kaplamalar* (1. Baskı). İstanbul: İstanbul Asfalt Sanayi ve Ticaret A.Ş. Yayınları.
- Işıkyakar, G. (2009). *Polimer modifiye asfaltların reolojik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde fluoresan mikroskopu yönteminin kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Jahromi, S. G. ve Khodaii, A. (2009). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 23, 2894-2904.
- Jasso, M., Bakos, D., Stastna, J. ve Zanzotto, L. (2012). Conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite. *Applied Clay Science*, 70, 37-44.

- Jasso, M., Bakos, D., MacLeod, D. ve Zanzotto, L. (2013). Preparation and properties of conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite clay. *Construction and Building Materials*, 38, 759-765.
- Kaçmaz, B., Topal, A., Şengöz, B. ve Tanyel, S. (2015). Farklı tip esnek kaplamaların yol yüzey özelliklerinin arazi ölçümleriyle değerlendirilmesi. *İMO Teknik Dergi*, 7115-7137.
- Keçeciler, A. F., Gümrükçüoğlu, A., Akkol, G. ve Gökçe, A. F. (1988). *Bitümlü malzemeler laboratuvar el kitabı*. Ankara: TCK Araştırma Dairesi Başkanlığı Yayınları.
- KGM, (2009). *Modifiye bitüm ve bitümlü bağlayıcılar - modifiye bitümün depolanma kararlılığının tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
- Khattak, M. J., Khattab, A. ve Rizvi, H. R. (2013). Characterization of carbon nano-fiber modified hot mix asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 40, 738-745.
- Kim, S. ve Palomin, A. M. (2011). Factors influencing the synthesis of tunable clay-polymer nanocomposites using bentonite and polyacrylamide. *Applied Clay Science*, 51, 491-498.
- Kornmann, X. (2000). *Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites*. Doktora Tezi, Lulea University of Technology, Lulea.
- Kök, B. V., Yılmaz, M., Kuloğlu, N. ve Şengür, A. (2011). Değişik Şartlarda Hazırlanmış SBS Modifiyeli Bitümün Viskozitesinin Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi. *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, Elazığ, Türkiye.

- Lepe, A. P., Boza, F. J. M., Gallegos, C., Gonzalez, O., Munoz, M. E. ve Santamari, A. (2003). Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen. *Fuel*, 82, 1339–1348.
- Lertwimolnun, W. ve Vergnes, B. (2006). Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polymer Engineering & Science*, 46 (3), 314-323.
- Liu, G., Wu, S., Van de Ven, M., Yu, J. ve Molenaar, A. (2013). Structure and artificial ageing behavior of organo montmorillonite bitumen nanocomposites. *Applied Clay Science*, 72, 49-54.
- Malkoç, G. (2002). *Yol üst yapılarında kullanılan modifiye asfaltlar ve modifiye bitüm şartnamesi*. Ankara: KGM Teknik Araştırma Dairesi Yayınları.
- McGennis, R. B., Anderson, R. M., Kennedy, T. W. ve Solaimanian, M. (1995). *Background of superpave asphalt mixture design and analysis* (FHWA-SA-95-003). USA: U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration.
- Merusi, F., Giuliani, F. ve Polacco, G. (2012). Linear viscoelastic behaviour of asphalt binders modified with polymer/clay nanocomposites. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 53, 335-345.
- Mezger, T. G. (2011). *The rheology handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers*. Germany: Vincentz Network.
- Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E. ve Krasnikowa, N. (2005). Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41 (5), 1115-1122.
- Nassar, I. M. (2012). Synthesis and evaluation of cadmium sulfide/polymethylmethacrylate nanocomposite and their effect on physical and

- mechanical properties of asphalt binder. *International Journal of Green Nanotechnology*, 4, 135-140.
- Navarro, F. J., Partal, P., Boza, F. M. ve Gallegos, C. (2005). Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders. *European Polymer Journal*, 41, 1429–1438
- Orhan, F. (2012). *Bitümlü karışımlar laboratuvarı çalışmaları*. Ankara: Karayolları Genel Müdürlüğü Yayınları.
- Pavement Interactive, (2011). *Dynamic shear rheometer*. 31 Ekim 2014, <http://www.pavementinteractive.org/article/dynamic-shear-rheometer/>.
- Perez-Lepe, A., Martinez-Boza, F. J., Gallegos, C., Gonzales, O., Munoz, M. E. ve Santamari, A. (2003). Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen. *Fuel* 82, 1339-1348.
- Polacco, G., Kriz, P., Filippi, S., Stastna, J., Biondi, D. ve Zanzotto, L. (2008). Rheological properties of asphalt/SBS/clay blends. *European Polymer Journal*, 44, 3512-3521.
- Ray, S.S. ve Okamoto, M. (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing*. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- Sabah, E. ve Çelik, M. S. (1999). Sepiyolit: Özellikleri ve kullanım alanları. 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.
- Saboo, N. ve Kumar, P. (2015). A study on creep and recovery behavior of asphalt binders. *Construction and Building Materials* 96, 632-640.

- Sağlık, A., Orhan, F. ve Güngör, A. G. (2012). *BSK kaplamalı yollar için bitüm sınıfı seçim haritaları*. Ankara: T.C. Ulaştırma Denizcilik ve Haberleşme Bakanlığı Karayolları Genel Müdürlüğü Yayınları.
- Stadtmueller, L. M., Ratnac, K. R. ve Ringer, S. P. (2005). The effects of intragallery polymerization on the structure of PMMA-clay nanocomposites. *Polymer*, 46 (23), 9574-9584.
- Sureshkumar, M. S., Filippi, S., Polacco, G., Kazatchkov, I., Stastna, J. ve Zanzotto, L. (2010). Internal structure and linear viscoelastic properties of EVA/asphalt nanocomposites. *European Polymer Journal*, 46, 621-633.
- Sybilski, D. (1994). Relationship between absolute viscosity of polymer modified bitumens and rutting resistance of pavement. *Material and Structures*, 27 (3), 110-120.
- Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K. (2010). Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7 (1), 111-118.
- Şengöz, B., Tanyel, S., Çağrı, G. ve Kaçmaz, B. (2010). İzmir şehir içi yollarının kayma dirençlerinin trafik güvenliği açısından değerlendirilmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12 (1), 75-85.
- Şengöz, B., Topal, A. ve G. Işıkyakar. (2009). Morphology and image analysis of polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials*, 23, 1986-1992.
- Topal, A., Sureshkumar, M. S., Şengöz, B. ve Polacco, G. (2012). Rheology and microstructure of polymer-modified asphalt nanocomposites. *International Journal of Materials Research*, 103, 1271-1276.

- Topal, A. ve Şengöz, B. (2008). Effect of SBS polymer modified bitumen on the ageing properties of asphalt. *4th Eurasphalt and Eurobitume Congress*, Copenhagen, Denmark.
- Topal, A., Yılmaz, M., Kök, B.V., Kuloğlu, N. ve Şengöz, B. (2011). Evaluation of rheological and image properties of styrene-butadiene-styrene and ethylene-vinyl acetate polymer modified bitumens. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 3122-3132.
- Tunç, A. (2007). *Yol malzemeleri ve uygulamaları* (2. Baskı). Ankara: Nobel Dağıtım.
- Tunç, A. (2004). *Kaplama mühendisliği ve uygulamaları* (1. Baskı). Ankara: Asil Yayın Dağıtım.
- Turhan, Y. (2010). *Kil/polivinil türevleri nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Uygun, A. (1999). Anadolu'da karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı haloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 121, 141-151.
- Vonk, W. C. ve Gooswilligen, G. (1989). Improvement of paving grade bitumens with SBS polymers. *Proceeding of the Fourth Eurobitume Symposium*, 289-303.
- Whiteoak, D. ve Read J. M. (2003). *The shell bitumen handbook* (5. Baskı). London: Thomas Telford Services Ltd.
- Xiao, F., Amirkhanian, A. N. ve Amirkhanian, S. N. Long-term ageing influence on rheological characteristics of asphalt binders containing carbon nanoparticles. *International Journal of Pavement Engineering*, 12 (6), 533-541.

- Xuan, Z. (2007). Preparation and properties of asphalt/layered silicate nanocomposites. Yüksek Lisans Tezi, Wuhan University of Technology, Çin.
- Yao, H., You, Z., Li, L., Shi, X., Goh, S.W., Mills-Beale, J. ve Wingard, D. (2012). Performance of asphalt binder blended with non-modified and polymer-modified nanoclay. *Construction and Building Materials*, 35, 159-170.
- Yao, H., You, Z., Li, L. Goh, S. W., Lee, C. H. ve Yap, Y. K. (2013). Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy. *Construction and Building Materials*, 38, 327-337.
- Yıldırım, Y. (2007). Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 21, 66-72.
- Yılmaz, M. ve Kök, B. V. (2008). Stiren-butadien-stiren modifiyeli bitümlü bağlayıcıların superpave sistemine göre yüksek sıcaklık performans seviyesinin ve işlenebilirliğinin belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23 (4), 811-819.
- You, Z., Mills-Beale, J., Foley, J. M., Roy, S., Odegard, G. M., Dai, Q. ve Goh, S. W. (2011). Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization. *Construction and Building Materials*, 25 (2), 1072-1078.
- Yu, J. Y., Feng, P. C., Zhang, H. L. ve Wu, S. P. (2009). Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt. *Construction and Building Materials*, 23, 2636-2640.
- Zaniewski, J. P. ve Pumphrey, M. E. (2004). *Evaluation of performance graded asphalt binder equipment and testing protocol*. Morgantown, West Virginia: Asphalt Technology Program.

Zare-Shahabadi, A., Shokuhfar, A. ve Ebrahimi-Nejad, S. (2010). Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 24, 1239-1244.

Zengin, F. (2010). *Polipropilen/montmorillonit esaslı polimer/kil nanokompozitlerinde dolgu-matriks etkileşiminin iyileştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Zhang, L., Wang, T. ve Liu, P. (2008). Polyaniline-coated halloysite nanotubes via insitu chemical polymerization. *Applied Surface Science*, 255, 2091-2097.

Zhang, X., Zou, G. ve Xu, J. (2009). Measurement of zero-shear viscosity in asphalt. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2 (1), 33-36.

Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S. ve Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87 (1), 183-189.