



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Bentonit Nanokilinin Elastomerik ve Plastomerik Polimer Modifiye Bitümlerin Depolama Stabiliteleri Üzerindeki Etkisi

 Erol İSKENDER^{a,*}

^a İnşaat Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: eiskender@ktu.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.511073

ÖZET

Polimerlerin bitüm ile uyumu ve modifikasyon süreci modifiye bitümün ve nihai asfalt karışımın özellikleri üzerinde anahtar rol oynamaktadır. Bu çalışmanın amacı elastomer ve plastomer türü polimer modifiye bitümler üzerinde bentonit nanokilinin etkisinin morfolojik yönden araştırılmasıdır. Bu amaçla, SBS, SEBS, SIS elastomerleri ile EVA ve EBA plastomerleri %5 oranında kullanılarak nanokil içermeyen ve %3 oranında nanokil içeren polimer modifiye bitümler hazırlanmıştır. Polimer modifiye ve polimer/nanokil modifiye bitümlere depolama stabilitesi deneyi yapıldıktan sonra örnekler optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Nanokil kullanılarak elastomerik ve plastomerik polimer modifiye bitümlerin depolama stabilitelerinin iyileştirilebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elastomer, Plastomer, Polimer, Modifiye bitüm, Depolama stabilitesi, Nanokil, Morfoloji

Effect of Bentonite Nanoclay on Storage Stability of Elastomeric and Plastomeric Polymer Modified Bitumens

ABSTRACT

Compatibility of polymers and bitumen, and the modification process play a key role on the properties of the modified bitumen and the final asphalt mixture. The aim of this study is to investigate the effect of bentonite nanoclays on elastomeric and plastomeric type polymer modified bitumen. For this purpose, polymer modified bitumens were produced using SBS, SEBS, SIS elastomers and EVA and EBA plastomers at 5% ratio by weight of bitumen. In addition, polymer / nanoclay / bitumen modifications were created by using 3% nanoclay. After the storage stability test performed on polymer modified bitumens and polymer / nanoclay modified bitumens, modified bitumen samples were evaluated by optical microscope and scanning electron microscope (SEM) methods. It has been found that the storage stabilities of elastomeric and plastomeric polymer modified bitumens can be improved by using bentonite nanoclay.

Keywords: Elastomer, Plastomer, Polymer, Modified bitumen, Storage stability, Nanoclay, Morphology

I. GİRİŞ

Nüfus yoğunluğunun artması, üretimin ve tüketimin artması, hareketlilik gereksinimleri, araç sayılarının artması, araç teknolojisindeki gelişmeler ve daha yüksek kapasiteli araçların üretilmesiyle daha yüksek tonajlı araçların kullanımı çevresel koşullarla birleşerek asfalt kaplamalarda daha şiddetli bozulmalara neden olmaktadır. Bu bozulmalar, yaygın olarak esnek kaplamaların kullanıldığı ülkelerde yapım - bakım ve işletme aşamalarında çeşitli endişelere yol açmaktadır.

Tipik bir karayolu kaplaması, asfalt bağlayıcı matriksi ile sarılmış agregalardan oluşmaktadır. Bu tür yol kaplamalarının performansı asfalt çimentosunun özellikleri ile kontrol edilebilir çünkü asfalt matriks sürekli fazdır ve asfalt karışımında deforme olabilen tek bileşendir. Asfalt çimentosu yüksek sıcaklıklarda (40 - 60°C) viskoelastik davranış gösterir. Asfaltla yapılmış kaplamalar yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında tekerlek izi gibi bozulmalar görülebilir. Bu durum, asfalt çimentosunun viskoz akmasından dolayı, trafik tekerrürlerinden kaynaklanan ve kalıcı deformasyonların birikmesiyle oluşur. Bu nedenle, kaplama performansı büyük ölçüde asfalt çimentosunun reolojik özellikleri ile ilgilidir. Daha ağır yükler, daha büyük trafik hacimleri ve daha yüksek tekerlek basınçları gibi artan trafik faktörleri daha yüksek performanslı kaplamaları gerektirmektedir. Yüksek performanslı kaplamalar ise yüksek sıcaklıkta tekerlek izi ile düşük sıcaklıkta çatlamaya karşı daha az duyarlı olan ve agregalara mükemmel yapışan asfalt çimentosu gerektirir [1].

Bitüm düşük sıcaklıklarda kırılğan, sert ve yüksek sıcaklıklarda yumuşak olduğundan tekerlek izi, yorulma çatlaması ve düşük sıcaklık çatlaması gibi bozulmalar meydana gelebilmekte ve asfalt kaplamanın servis ömrü süresince kalitesini ve performansını azaltabilmektedir. Bitümün modifikasyonu asfalt bağlayıcıların ve kaplamaların performanslarını iyileştirmektedir [2].

Bitüm özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı katkı türleri kullanılmaktadır. Genelde fiberler ve polimerler asfalt modifikasyonunda kullanılan iki ana materyal grubudur [3]. Polimer modifikasyonu ise en çok kullanılan yöntemdir [4, 5]. Bitüm modifikasyonunda polietilen (PE), polipropilen (PP), etilen-vinil asetat (EVA), etilen-butil akrilat (EBA) gibi plastomerler ve stiren-butadiyen-stiren (SBS), stiren-isopren-stiren (SIS) ve stiren etilen/butilen-stiren (SEBS) gibi termoplastik elastomerler olmak üzere iki grup polimer kullanılmaktadır [6-9].

Bitüm ve polimer özellikleri, polimer oranı, modifiye bitüm üretim süreci nihai polimer modifiye bitümün özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Polimer oranı arttığında, bazı polimer modifiye bitümlerde bitüm dominant fazken polimer dominant faz olabilmektedir. Fakat polimer modifiye bitüm (PMB) için ideal bir mikro yapı, bitüm modifikasyonu için optimum polimer içeriğini belirleyen, birbirine kenetlenmiş iki sürekli faz içerir. Bu iki sürekli faz ile, PMB genellikle mekanik özellikler, depolama stabilitesi ve maliyet etkinliği açısından daha yüksek performans gösterir [4].

Polimer modifiye bitümlerin sağladığı yararları karşı yüksek maliyet, düşük depolama stabilitesi ve zayıf yaşlanma direnci gibi sorunlar mevcuttur [4, 10].

Polimer modifiye bitümlerin özellikleri bitüm ile polimer arasındaki uyuma bağlıdır. Uyum, modifiye bitümün depolanması sırasında ayrışmama eğilimi olarak tarif edilebilir. Uyum özelliği mikroskop (morfoloji) ve depolama stabilitesi yöntemleri ile belirlenebilir. Bu özellikler saf bitümün kimyasal doğasına, polimer oran ve özellikleri üretim proseslerine bağlıdır. Ayrıca sıcaklık ve bitümün termal geçmişi de bu özellikleri etkilemektedir [11-13].

Moleküler ağırlık, yoğunluk, viskozite ile asfalt ve polimer arasındaki çözünürlük katsayısı gibi özelliklerdeki farklılıklardan dolayı mekanik karıştırma ile elde edilen modifiye bitümlerin çoğunda iki ayrı faz oluşmaktadır. Bu fazlar kimyasal olarak uyumsuzdur ve yüksek sıcaklık depolama süresince faz ayrışması eğilimindedirler. Böylelikle modifiye bitümler özelliklerini kaybederler. Bu yüzden modifiye bitümler için depolama stabilitesi temel bir gereksinimdir. Polimerler ile bitüm arasındaki uyumu arttırmak için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İnorganik asit, siyah karbon ve maleik anhidrit gibi katkıları polimer modifiye bitümlerin depolama stabilitesi ve uyumunu arttırmak için kullanılabilir [14]. Literatürde yer alan bazı uygulamalar Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Polimer modifiye bitümlere yapılabilen uygulamaların avantaj ve dezavantajları [4]

Uygulama	Avantajlar	Dezavantajlar
Doyurma (saturasyon)	<ul style="list-style-type: none"> • Sıcaklık, oksidasyon ve ultraviyoleye karşı yüksek direnç 	<ul style="list-style-type: none"> • Faz ayrışması problemi • Yüksek maliyet
Sülfür vulkanizasyonu	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek depolama stabilitesi • İyi yüksek sıcaklık özellikleri 	<ul style="list-style-type: none"> • Yalnızca SBS gibi doymamış polimer modifiyerler için uygulanabilir. • Oksidasyon yaşlanması ve dinamik kesmeye karşı yüksek hassasiyet • Hidrojen sülfür salınımı • Zayıf geridönüştürülebilirlik
Antioksidanlar	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük oksidasyon 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek maliyet
Hidrofobik kil mineralleri	<ul style="list-style-type: none"> • İyi depolama stabilitesi • Yüksek tekerlek izi direnci • Yaşlanmaya karşı direnç 	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük sıcaklık özellikleri, düktilite ve elastik geri dönüşte sınırlı iyileşme • İdeal eksfoliyasyon yapıyı elde etme zorluğu
Fonksiyonelleştirme	<ul style="list-style-type: none"> • İyileştirilmiş uyum 	<ul style="list-style-type: none"> • Bazı durumlarda kontrol edilememe • Yüksek maliyet
Reaktif polimerler	<ul style="list-style-type: none"> • İyi uyum • Gelişmiş yüksek sıcaklık özellikleri 	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük sıcaklık özelliklerinde sınırlı iyileşme • Jelleşme problemi

Nanomalzemeler de polimerlerin asfalt içerisinde daha iyi dağılabilmelerini sağlayabilmek amacıyla kullanılabilir. Nanomalzemeler, yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey serbest enerjisine sahiptir. Arayüz atomları, harici kuvvetlerle bu atomların bağ kurmalarına olanak sağlayabilecek karışık tarzda dizilmişlerdir. Polimer partikülleri nanopartiküllere adsorbe edilebilir ve yüzey serbest enerjisi azalır, bu da küçük polimer partiküllerinin yüzeyinin serbest enerjisini azaltır, küçük polimer partiküllerinin bir araya toplanmasını önler ve polimer ile asfalt arayüzünün bağlanma kapasitesini artırır [15]. Eksfoliyasyon olarak dağılmış hidrofobik nanokiller polimer modifiye bitümlerin depolama stabilitesini geliştirebilir [16].

Bu çalışmanın amacı, elastomerik ve plastomerik polimer modifiye bitüm morfolojisi üzerinde bentonit nanokilinin etkisinin optik mikroskop ve SEM yöntemiyle değerlendirilmesidir. Bu amaçla, polimer olarak SBS, SEBS ve SIS elastomerleri ile EVA ve EBA plastomerleri bitüm ağırlığı olarak %5 oranlarında kullanılmıştır. Bentonit nanokili de bitüm ağırlığına göre %3 oranında kullanılmıştır. Polimer/bitüm ve polimer/nanokil/bitüm modifiye bitümleri oluşturularak depolama stabilitesi deneyi EN 13399 standardına göre yapılmış ve ardından mikroskobik değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir.

II. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Polimer, monomer olarak bilinen daha küçük, daha basit tekrarlanan birimlerden oluşan bir zincirin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı doğal veya sentetik organik bir bileşiktir [17].

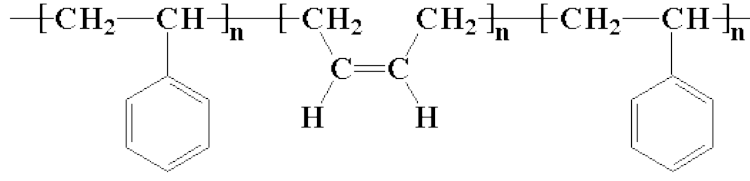
Günümüzde, bitüm modifikasyonunda kullanılan polimerler, termoplastik elastomerler ve plastomerler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Plastomerler elastik olmayan veya çok az elastik olan bileşiklerdir. Yük altında hızlı bir şekilde gerilirler ve kırılğan özellik gösterirler. Termoplastik elastomerler ise ısıtıldığında yumuşayan ve soğutulduğunda sertleşen bir yapıya sahiptirler. Elastik özellikleri ile bilinirler. Yük altında gerilirler fakat yük kaldırıldığında elastik olarak geri dönerek kalıcı deformasyona karşı direnç gösterirler. Bu özellikleri ile bitüm modifikasyonunda plastomerlere göre daha başarılıdır [18].

Polimer modifiye bitümün özellikleri yalnızca polimere değil aynı zamanda saf bitüme de bağlıdır. Her bitüm kendi kimyasal bileşimine ve yapısına sahiptir. Polimer modifiye bitümün %90'dan daha fazlasını bitümün tek başına oluşturduğu düşünüldüğünde polimer modifiye bitümün özellikleri üzerinde bitümün özelliği büyük etki oluşturur. Kaliteli bir bitüm, polimer modifikasyonun daha etkili olmasına yardımcı olur. Saf bitümün seçimi, bitüm ile polimer arasındaki uyum göz önüne alındığında, laboratuvar deneyleri ile yapılabilmektedir. Yine de bazı teorik eğilimler, bitüm fraksiyonlarına (doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, reçineler ve asfaltlenler) dayalı olarak da vurgulanmıştır: örneğin, yüksek asfaltlen içerikleri, polimer ve bitüm arasındaki uyumluluğu azaltabilir ve iyi bir uyum düzeyine ulaşmak için maltenlerin aromatikliği belirli sınırlar arasında olmalıdır [19].

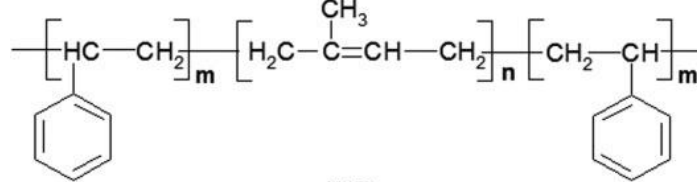
Yol şantiyelerinde, modifiye bitümler agrega ile karıştırılmadan önce ayrı bir tank içerisinde bekletilmektedir. Bitümün karışım hazırlama plentine pompalanabilmesi için belirli bir sıcaklıkta olması gerekmektedir. Şantiyede yaşanan arızalar ve hava koşulları gibi problemler tank içerisindeki sıcak bitümün aynı gün içerisinde tüketilememesine ve daha uzun süre depolanması zorunluluğuna neden olabilmektedir. Depolama sırasında, polimer ile bitüm fazlarının ayrışma durumunun test edilmesi amacıyla depolama stabilitesi deneyi EN 13399 standardına göre yapılmakta ve modifiye bitümün reolojik yapısı değerlendirilmektedir [20, 21].

Bu araştırmada kullanılmak üzere, elastomerik ve plastomerik iki farklı polimer grubundan da modifiyer seçilmiştir. Elastomerik polimerlerden SBS, SEBS ve SIS, plastomerik polimerlerden ise EVA ve EBA katkıları kullanılmıştır.

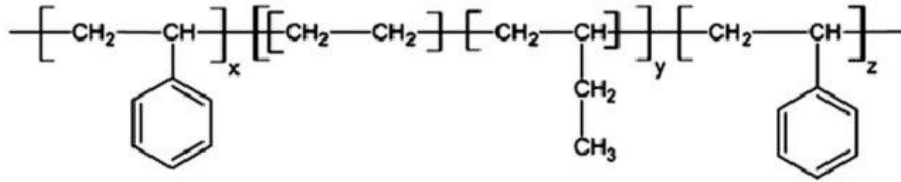
Stirenik blok kopolimerler en büyük hacim ve en düşük fiyatlı ticari termoplastik elastomerlerden biridir. Bunlar, stiren ve bütadien (SBS) veya stiren ve 2-metil-1,3-butadienin (SIS) iyonik kopolimerizasyonu ile üretilirler. Bu polimerler çoğu zaman diğer birçok polimer ve malzeme özelliklerinin çok yönlü modifikasyonuna izin veren yağ ve filler maddeleri ile modifiye edilebilirler. Yapısında çift bağların varlığı nedeniyle, hem SBS hem de SIS termal ve oksidatif bozulmaya karşı hassastır. Polibütadien için bozulma genellikle çapraz bağlanma yoluyla ve poliisopren için ise zincir kopması yoluyla ortaya çıkar. Orta bloklarının güçlendirilmesi yoluyla üç bloklu kopolimerler daha kararlı hale gelir. Bu şekilde oluşturulan SEBS blok kopolimerleri çok daha iyi termal özelliklere sahiptirler fakat mekanik özellikleri SBS ve SIS'e göre düşüktür [22]. SBS, SIS ve SEBS elastomerlerinin kimyasal formülleri Şekil 1-Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 1. SBS elastomerinin kimyasal formülü [23]

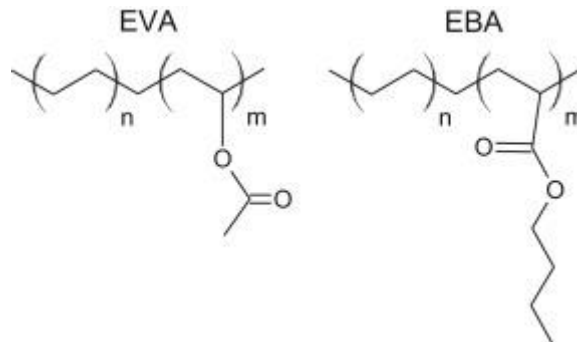


Şekil 2. SIS elastomerinin kimyasal formülü [24]



Şekil 3. SEBS elastomerinin kimyasal formülü [25]

Etilen vinil asetat (EVA) kopolimeri, mekanik özelliklerde yüksek ve çok yönlü performansı nedeniyle en çok kullanılan polimer tiplerindedir fakat düşük sıcaklıkta sınırlı performansa sahiptir. Etilen n-butil akrilat kopolimerin (EBA) cam geçiş sıcaklığının (Tg) yaklaşık -50°C (EVA'nın Tg değeri -30°C civarında) olması nedeniyle düşük sıcaklıkta sınırlı performansa sahip bitümlerde EVA yerine EBA kullanılabilir. EBA daha düşük bir yoğunluğa, kopma uzamasına ve çekme mukavemetine sahiptir ve daha uzun bir hidrokarbon zincir grubunun (C4'e karşı C2) ve asetat grubu yerine akrilat grubunun varlığından dolayı EVA'dan biraz daha az polardır. Bu nedenle, EBA'nın vaks ve bağlayıcılarla olan uyumu EVA'ninkine göre farklılık gösterebilir [26]. Şekil 4'te EVA ve EBA kopolimerlerinin kimyasal yapılarındaki farklılık gösterilmiştir.



Şekil 4. EVA ve EBA'nın kimyasal yapılarındaki farklılık [26]

SBS ve SEBS elastomerik polimerlerin depolama stabiliteilerinin araştırıldığı bir çalışmada katkı maddeleri %2, %4 ve %6 oranlarında bitüme ilave edilmiş, depolama stabilitesi deneyi uygulandıktan sonra yumuşama noktası, dönel viskozite, dinamik kayma reometresi ile değerlendirme yapılmıştır.

Uygulanan karıştırma prosedüründe SEBS polimerinin bitüm ile tam olarak karışmadığı, depolama stabilitesi deneyi sonrası tüpün üst kısmında ayrılmış şekilde polimer birikimi meydana geldiği ifade edilmiştir. SEBS'nin bünyesinde bulunan çapraz bağlar ile SBS'ye göre daha sağlam bir yapı elde edilebilmesine rağmen, SEBS modifiyeli bitümlerin daha fazla enerji ile modifiye edilmesi gerektiği belirtilmiştir. SBS'in depolama stabilitesi yönünden daha iyi olduğu savunulmuştur [20].

SEBS'in depolama stabilitesi üzerinde yapılan bir çalışmada, bu katkı maddesinin %4'ten daha fazla oranda kullanımının özellikle yüksek sıcaklıkta depolanması durumunda ayrılmaya neden olabileceği ifade edilmektedir [27].

Modifiye bağlayıcılar, polimer içeriğine bağlı olarak, dağılmış polimer parçacıkları olan sürekli bir bitüm fazı veya dağılmış bitüm damlacıkları olan sürekli bir polimer fazı gösterebilir. Genel olarak, düşük bir polimer muhtevasında (% 3), bitümle uyumlu fraksiyonlarla (örneğin aromatik yağlar) şişen küçük polimer küreler, sürekli bir bitüm fazında homojen olarak yayılır. %3 SEBS ile modifiye edilmiş bağlayıcılarla karşılaştırıldığında, aynı oranda EVA ve EBA içeren polimer modifiye bitümlerde polimerlerin daha ince damla dağılımı ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, sürekli polimer yapısının görünüşü %6 polimer içeriğinde başlar. Ayrıca, belirli bir polimer içeriği için, modifiye edilmiş bağlayıcıların morfolojik özellikleri büyük ölçüde baz bitümlere ve polimerlerin tipine bağlıdır. Bitüm içerisindeki polimer miktarı arttıkça depolama stabilitesi azalmaktadır. EVA modifiye bitümler EBA ve SEBS modifiye bitümlere göre daha yüksek depolama stabilitesi göstermektedir [28].

Stiren-etilen-butadien-stiren blok kopolimeri (SEBS) kaolinit kili (KC) ile birlikte bitüm modifikasyonunda kullanılmış ve kaolinit kili SEBS modifiye bitümün depolama stabilitesi üzerinde olumlu bir etki oluşturmuştur [29].

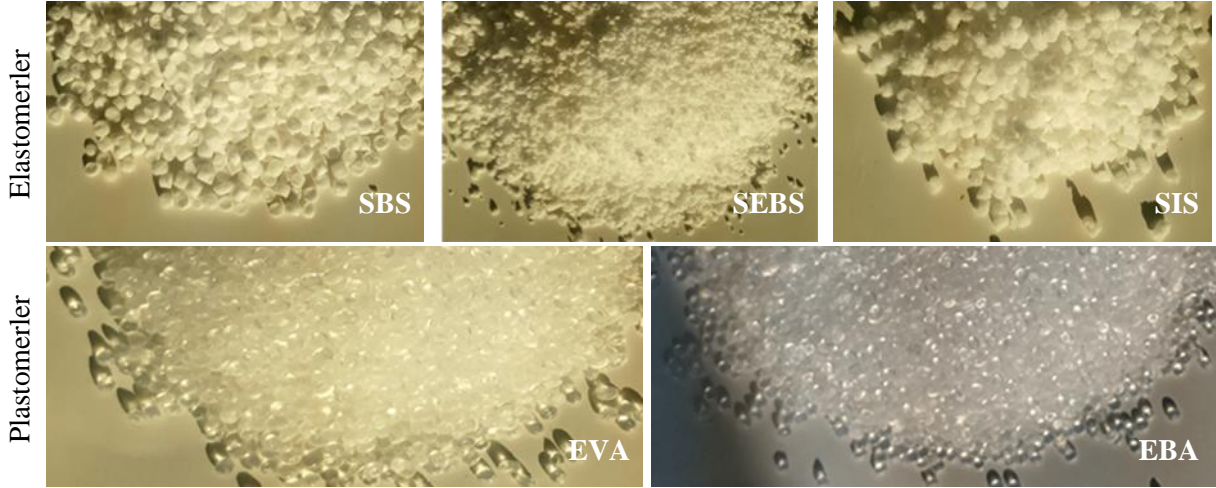
Kuaterner amonyum tuzu (CTAB) kullanılarak elde edilen vermikülit ve montmorillonit organokolleri (OVMT ve OMMT) SBS modifiye asfaltta üçüncü bileşen olarak kullanılmış, %2.5SBS - %2.5 OMMT ve %2.5SBS-%2.5OVMT killeri ile modifiye edilen bitüm, %4 oranında SBS ile modifiye edilen bitümle benzer davranışlar göstermiştir. Bu durum bitüme kil eklenerek gerekli polimer oranından tasarruf yapılabileceğini ortaya koymuştur. Ön sonuçlar, OVMT'nin asfalt bağlayıcılarda SBS'nin homojenliğini ve stabilitesini artırabildiğini ve daha iyi depolama stabilitesine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Bu nedenle, SBS modifiye asfalt için katkı maddesi olarak OMVT kullanımı asfalt endüstrisi için ekonomik olarak uygun bir alternatif olarak sunulmuştur [30].

Bir başka çalışmada üç farklı nanokil SBS modifiye bitümlerin depolama stabilitesinin geliştirilmesi için kullanılmıştır. Nanokil kullanılarak depolama stabilitesinin arttığı, nanokillerin hidrofilik özelliği en az olan nanokilin depolama stabilitesi anlamında en iyi sonucu verdiği görülmüştür [31].

Floresan mikroskobu polimer modifiye bitümlerin mikro yapısının değerlendirilmesinde kullanılabilir. Floresan mikroskobu, homojenitenin gözlemlenmesine olanak sağlayan, PMB'lerin faz morfolojisinin çalışılmasında en önemli yöntemdir [9]. Asfaltın morfolojik karakterizasyonunda sıklıkla floresan mikroskobu kullanılmasına rağmen görüntüler SEM'e göre genellikle daha zayıftır. Bundan dolayı taramalı elektron mikroskobu görüntüleri de polimer modifiye bitümlerin değerlendirilmesinde bir teknik olarak kullanılabilir [32].

III. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, polimer bitüm uyumu üzerinde bentonit nanokilinin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Elastomerik ve plastomerik türde SBS, SEBS, SIS, EVA ve EBA polimerleri kullanılarak nanokil içeren ve içermeyen modifiye bitümler üretilmiş, depolama stabilitesi deneyi yapıldıktan sonra morfolojik incelemeler gerçekleştirilmiştir. Böylece depolama stabilitesi üzerindeki etkilerin de görülebilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, polimer katkıları, saf bitüm ve bentonit nanokili kullanılmıştır. Kullanılan polimer katkılara ait görseller Şekil 5’te sunulmuştur.



Şekil 5. Kullanılan elastomerik ve plastomerik asfalt kakı maddeleri

Nanokil katkısı Eskişehir – Kütahya bölgesi bentonitinden, öğütme, saflaştırma ve “dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium” organik modifiyeri ile yüzey modifikasyonu yapılarak üretilmiştir. Kullanılan nanokilin kimyasal analiz sonuçları Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Nanokil kimyasal analiz sonuçları

Ana oksit	İçerik (%)	Ana oksit	İçerik (%)
Al ₂ O ₃	8.394	Nb ₂ O ₅	0.005885
CaO	0.1531	NiO	0.01105
Cl	0.4869	P ₂ O ₅	0.008532
CuO	0.007995	Rb ₂ O	0.002243
Fe ₂ O ₃	0.5189	SO ₃	0.04875
GeO ₂	0.003939	SiO ₂	42.99
K ₂ O	0.1672	TiO ₂	0.04296
MgO	2.174	ZnO	0.007696
MnO	0.01927	ZrO ₂	0.004362
Na ₂ O	0.2342	Kızdırma kaybı	44.72

Bitüm modifikasyonu, yüksek kesme etkili (high shear) mikser ile 160°C sıcaklıkta yapılmıştır. Öncelikle nanokil bitüm ağırlığının %3’ü oranında bitüme ilave edilmiş ve 4500rpm karıştırma hızında 15 dakika karıştırılmıştır. Ardından polimer katkı ilave edilerek 30 dakika daha karıştırma

yapılmıştır. Nanokil içermeyen modifikasyonlarda toplam karıştırma süresi 45 dakika olarak uygulanmıştır. Hem polimer/bitüm hem de polimer/(nanokil/bitüm) kompozitler üretilmiştir. Hem elastomerik özellikte SBS, SEBS, SIS hem de plastomerik özellik gösteren EVA ve EBA plastomerleri kullanılmıştır.

Hazırlanan modifiye bitümlere TS EN 13399 standardına göre depolama stabilitesi deneyi yapılmıştır. Bu yöntem modifiye bitümlerin yüksek sıcaklıkta depolama stabilitesini ölçmek için kullanılmaktadır. Test yöntemine göre, homojen haldeki modifiye bitüm en az 160mm uzunlukta ve 25mm ile 40mm arasındaki çapta alüminyum folyo bir tüpe, 100-120mm yüksekliğe kadar doldurulur. Tüpün ağzı kapatılır ve soğumaya bırakılmadan, $180\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüve dik olarak yerleştirilir. Bitüm içerisinde hava kabarcığının kalmamasına özen gösterilir. Aynı zamanda, tüp içerisindeki örnek soğuduktan sonra etüve yerleştirilirse depolama stabilitesi etkilenebilir. Etüv içerisine yerleştirilen tüp 72 ± 1 saat $180\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta bekletilir. Etüvden çıkartılan tüp düşey pozisyonda ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Alüminyum folyo tüp çıkartılır. Bu işlem için iki yöntem izlenebilir. Birinci yöntemde örnek önce üç eşit parçaya kesilir. Ortadaki parça kullanılmaz, alt ve üst parçalar işaretlenerek küçük kutulara konular ve $180\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki bir etüvde 60 dakikadan fazla olmamak üzere ısıtılarak folyodan çıkarılabilir. İkinci yöntemde ise örnek 30 dakika -20°C sıcaklıkta bekletildikten sonra üç eşit parçaya bölünür ve folyo kolaylıkla sökülebilir. Yeterli miktarda bitüm elde edebilmek için tüp sayısı ayarlanır [33].

Bu çalışmada cam tüpler kullanılmış ve TS EN 13399 [33] yöntemine göre saf ve modifiye bitümlere depolama stabilitesi prosedürü uygulanmıştır. Prosedür tamamlandıktan sonra numuneler -20°C sıcaklıkta 30 dakika bekletilip cam tüpler kırılarak bitümden temizlendi. Numune üç parçaya bölündü ve ortadaki parça atıldı. Alt ve üst parçalar numaralandırılan kutulara konularak 180°C sıcaklıkta 40 dakika bekletildi ve cam pipetle karıştırılarak penetrasyon, yumuşama noktası deneyleri ile SEM ve optik mikroskop görüntülemeleri için örnekler alındı. Bu işlemlerin çeşitli aşamalarından görseller Şekil 6'da sunulmuştur.



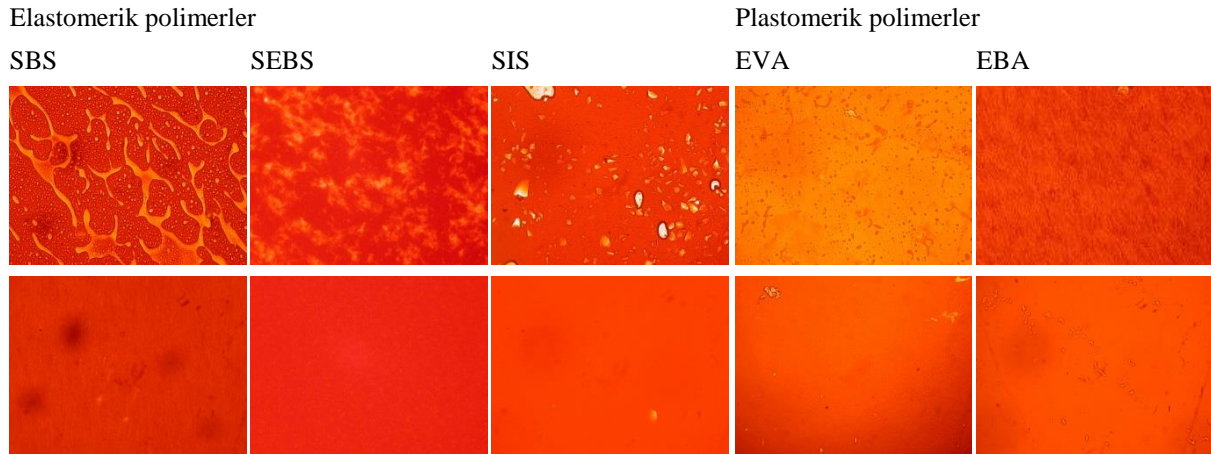
Şekil 6. Depolama stabilitesi deneyi sonrasında numunelerin çıkartılması ve görüntüleme için örnekleme yapılması aşamalarından resimler

IV. TEST SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

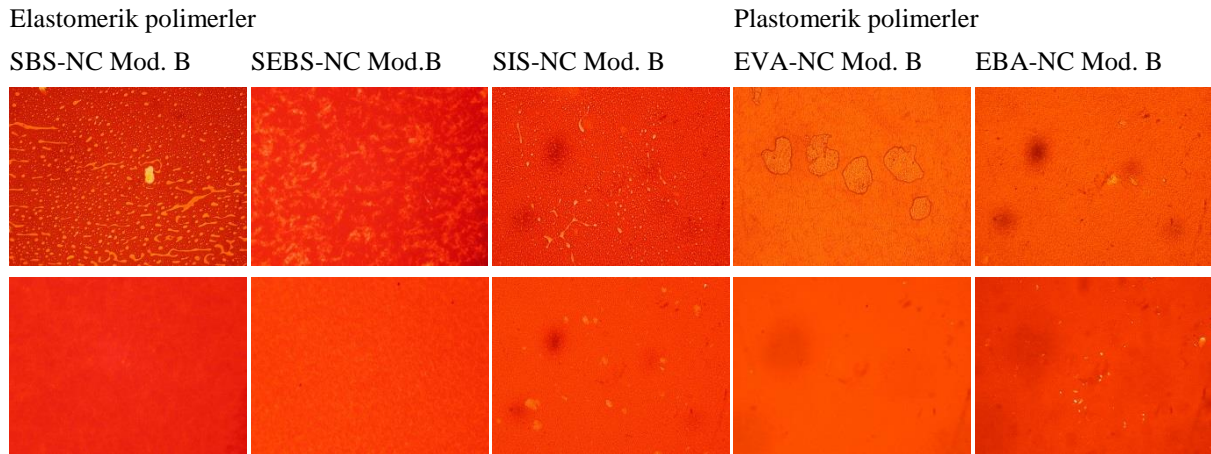
A. OPTİK VE TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ANALİZLERİ

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop (OM) görüntüleri polimer modifiye bitümlerin modifikasyon başarımlarının ve depolama stabilitelerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Çalışma iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada elastomerik ve plastomerik polimerler bitüme ilave edilerek polimer modifiye bitümler üretilmiştir. İkinci aşamada ise bitüm önce nanokil ile modifiye edilmiş ardından nanokil modifiye bitüme polimerler ilave edilmiş ve depolama stabilitesi prosedürünün ardından modifikasyon başarımları araştırılmıştır.

Optik mikroskop görüntüleri 20x büyütme oranında 0.4 lenslerle ince kesit yöntemi ile elde edilmiştir. Şekil 7'de polimer modifiye bitümlere ait görüntüler, Şekil 8'de ise polimer-nanokil-bitüm üçlü modifiyeli bitümlere ait görüntüler sunulmuştur. Her bir seçenek için en az üç görüntü alınmış fakat makalede, geneli yansıtacak bir görüntüye yer verilmiştir. Her iki şekilde de ilk satır depolama stabilitesi tüpünün üst bölgesinden, alt satır ise alt bölgesinden alınan örnekleri göstermektedir.



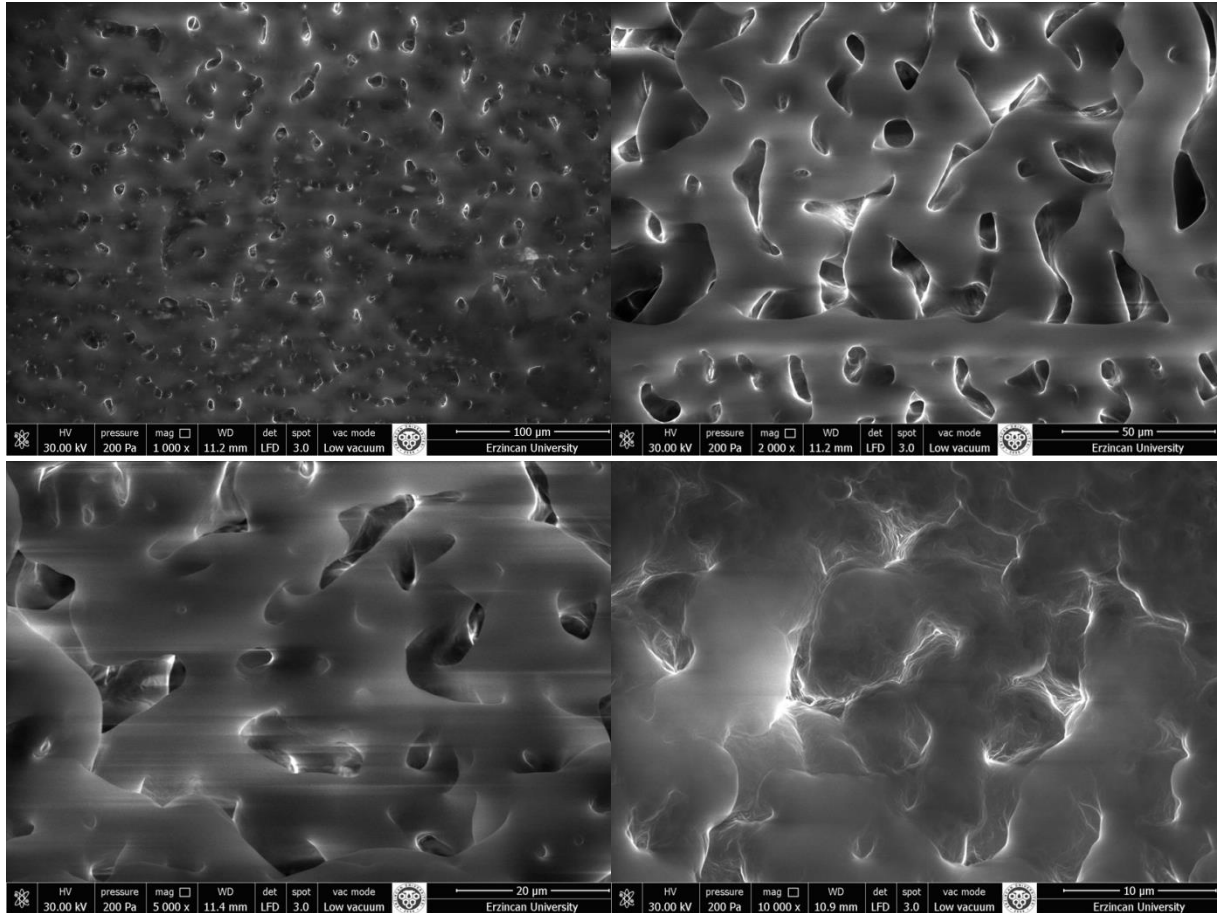
Şekil 7. Polimer modifiye bitümlerin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 8. Polimer-nanokil modifiye bitümlerin optik mikroskop görüntüleri

Optik mikroskop görüntüleri değerlendirildiğinde (Şekil 7), nanokil içermeyen polimer modifiye bitümlerde, depolama stabilitesi prosedürü sonunda tüpün alt ve üst bölgelerindeki elastomerik polimer yoğunluklarının farklılaştığı görülmüştür. Özellikle SIS modifiye bitüm içerisinde erimeden kalmış ve kümeleşmiş polimer parçacıklarına rastlanmıştır. Polimer/nanokil/bitüm üçlü modifikasyonlu örneklerde (Şekil 8), bitüm içerisinde dağılmayan polimer damlacıklarına rastlanmamıştır. Tüpün üst bölgesinden alınan örneklerde, nanokil içeren ve içermeyen modifiye bitümlerde elastomerik polimerlerin damla dağılım deseni açık olarak görülebilmektedir.

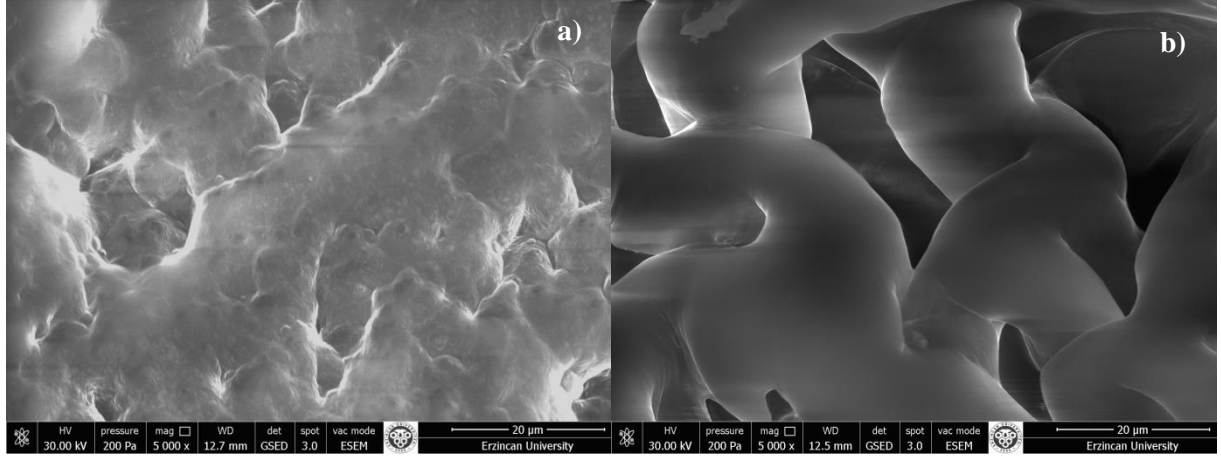
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile modifiye bitümlerin mikro yapıları gözlemlenmiştir. Şekil 9'da SBS modifiye bitümün, depolama stabilitesi deneyinden sonra tüpün üst bölümünden alınan örneklerin düşük vakumlu SEM görüntüleri ve Şekil 10'da da SBS/nanokil ve SIS/nanokil modifiye bitümlerin, depolama stabilitesi deneyinden sonra tüpün üst bölgesinden alınan örneklerin vakumlu modda çevresel taramalı elektron mikroskobu (Çevresel SEM: ESEM) görüntüleri verilmiştir. Her iki modda da 5000x büyütme oranlarında görüntü alınabilmektedir. Üstelik düşük vakum modunda 10000x büyütme oranında görüntüler alınabilmektedir. Her iki görüntülemeye de net görüntüler oluşmasına rağmen bitümün yapısından kaynaklanan nedenlerle buharlaşma olma olasılığının azaltılması için düşük vakum modu daha uygun görülmektedir. Yüksek vakum düzeylerinde bitüm buharlaşarak görüntü netliğini azaltmakta ve vakum pompalarına zarar verme olasılığı oluşmaktadır.



Şekil 9. 1000x-2000x-5000x-10000x büyütme oranlarında düşük vakumlu SEM görüntüleri

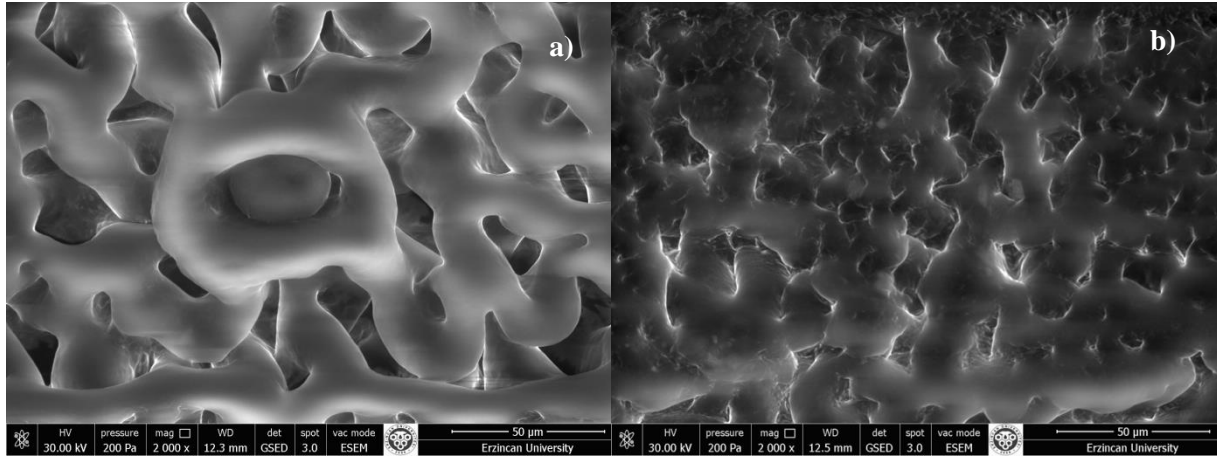
Şekil 9'dan da görüldüğü üzere 1000x ve 2000x büyütme oranlarında yeterli görüntü derinliği elde edilebilmekte, mikro yapıyı değerlendirmek için gerekli netlik oluşmaktadır. Taramalı elektron

mikroskobu ile polimer ve bitüm fazlarının birbiri içerisindeki dağılım şekillerinden ziyade üç boyutlu zincir yapısının yoğunluğu görülebilmektedir.



Şekil 10. Vakumlu modda 5000x büyütme oranında ESEM görüntüleri a) SIS/nanokil modifiye bitüm b)SBS/nanokil modifiye bitüm

Şekil 11’de SEBS modifiye bitümün depolama stabilitesi deneyi sonrasında tüpün alt ve üst bölümlerinden alınan örnekler için düşük vakumlu ESEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerin her ikisi de 2000x büyütme oranlarında olmasına rağmen görüntülerdeki yoğunluk farkı dikkat çekmektedir.

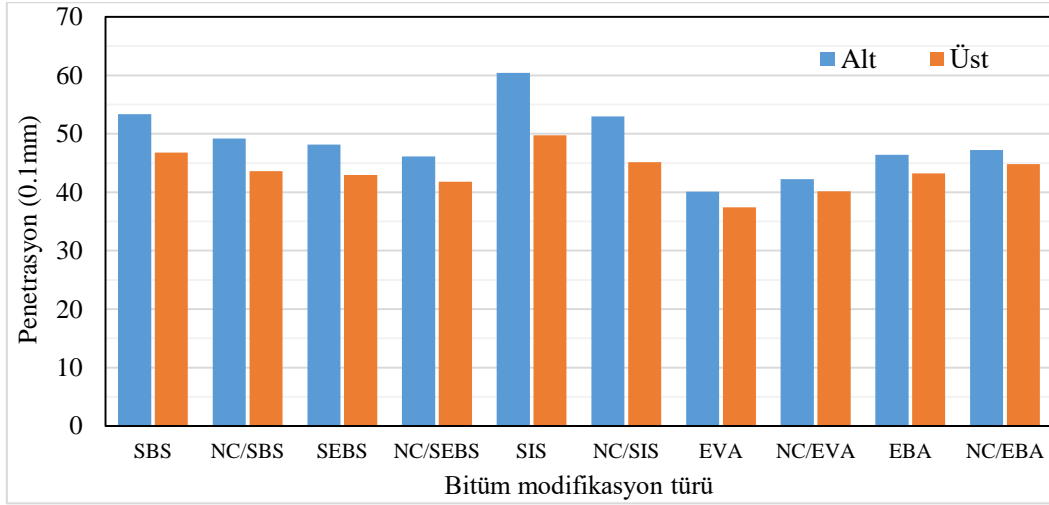


Şekil 11. SEBS modifiye bitümün depolama stabilitesi sürecinden sonra tüpün alt ve üst bölümlerinden görüntüler a) tüpün alt bölümü b) tüpün üst bölümü

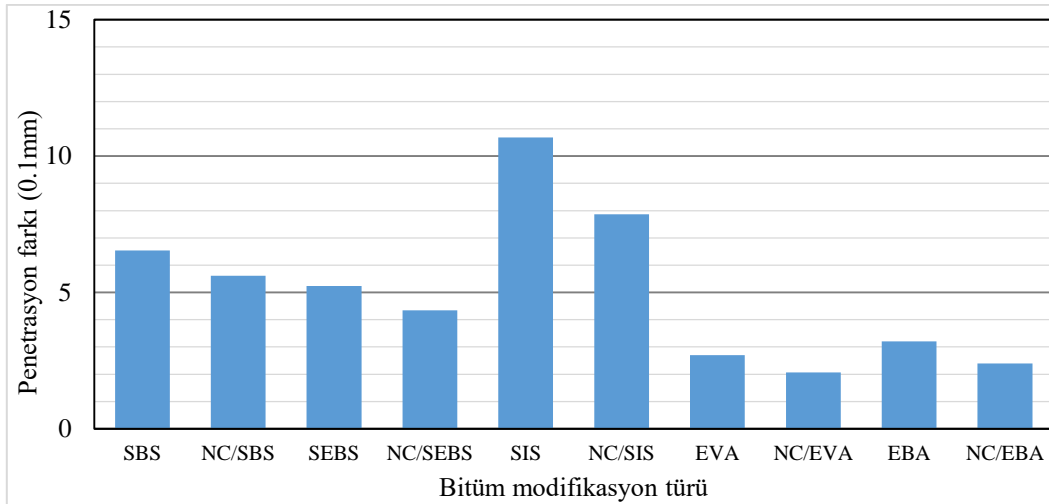
B. TEMEL BAĞLAYICI TESTLERİ

Modifiye bitümlere, sıcak tüp metoduna göre depolama stabilitesi deneyinden sonra temel bağlayıcı deneyleri olarak penetrasyon ve yumuşama noktası deneyleri yapılmıştır. Penetrasyon deneyi polimer modifiye bitümlere ve polimer/nanokil modifiye bitümlere TS EN 1426 [34] standardına göre yapılmıştır. Her örnek için üç ölçümün ortalaması penetrasyon değeri olarak belirlenmiştir. Test

sonuçları Şekil 12’de, tüpün alt ve üst bölümlerinden alınan örneklerin penetrasyon farkları ise Şekil 13’te verilmiştir. Şekillerde, nanokil NC kısaltması ile ifade edilmiştir.



Şekil 12. Modifiye bitümlerin depolama stabilitesi deneyinden sonra penetrasyon değerleri



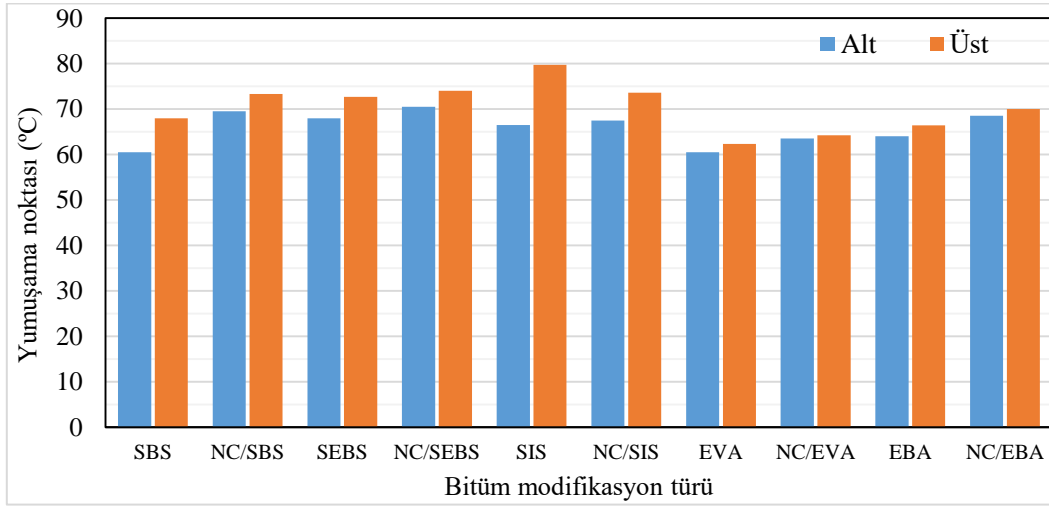
Şekil 13. Modifiye bitümlerin depolama stabilitesi deneyinden sonra penetrasyon farkı

Bütün modifikasyon türlerinde, depolama stabilitesi deneyinden sonra tüpün üst bölümünden alınan örneklerin penetrasyon değerleri alt bölümünden alınan örneklerinkine göre daha yüksek çıkmıştır. Nanokil ilave edilen elastomerik polimerlerin penetrasyon değerlerinin ortalama %7.46 azaldığı ancak plastomerik olanlarınkinin ise ortalama %4.35 arttığı görülmüştür. Elastomerik polimerlerde en yüksek penetrasyon değerini SIS modifiye bitüm (alt: 60.41 – üst: 49.73) verirken en düşük penetrasyon değerini ise NC/SEBS modifiye bitüm (alt: 46.14 – üst: 41.80) göstermiştir. Plastomerik modifiye bitümlerde, EVA modifiye bitüm EBA modifiye bitüme göre hem nanokil ilaveli hem de ilavesiz durumda daha düşük penetrasyon değerleri vermiştir.

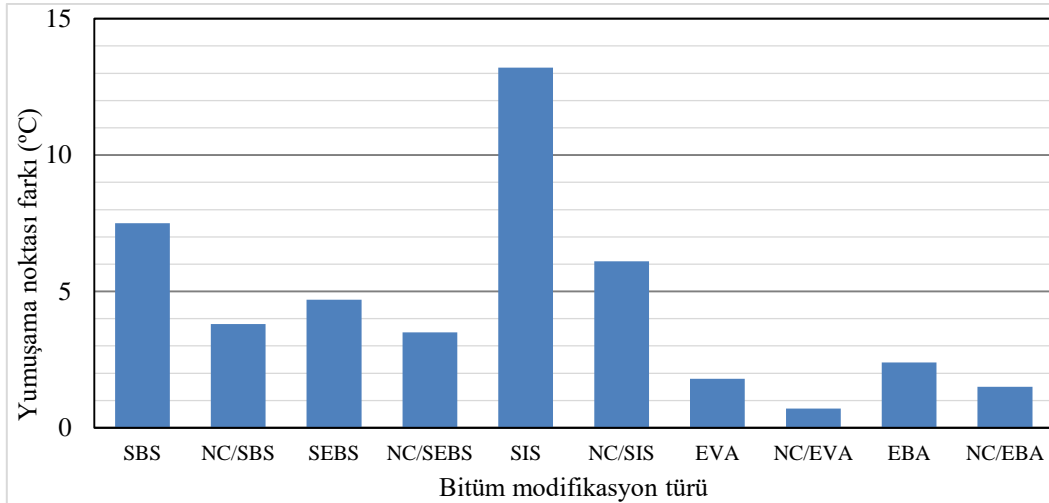
Tüpün üst ve alt bölgesindeki örneklerin penetrasyon farkları depolama stabilitesinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Daha düşük penetrasyon farkları depolama stabilitesi açısından

daha kararlı anlamına gelmektedir. Bitüm modifikasyonunda polimer/nanokil birlikteliği ile depolama stabilitesinin arttığı görülmüştür. Nanokil içeren elastomerik polimerlerin penetrasyon farkları ortalama %20.69, plastomerik polimerlerinki ise ortalama %24.40 azalmıştır. Penetrasyon farklarındaki en büyük azalış %26.31 ile SIS modifiye bitümde görülmüştür. Plastomerik polimerlerin penetrasyon farkları (ortalama 2.59) elastomerik olanlara göre (ortalama 6.71) daha düşük gerçekleşmiştir.

Yumuşama noktası deneyi depolama stabilitesi deneyinden sonra tüpün alt ve üst bölümünden alınan örneklere TS EN 1427 [35] standardına göre yapılmış ve test sonuçları Şekil 14'te, tüpün alt ve üst bölümlerindeki örneklerin yumuşama noktaları arasındaki farklar da Şekil 15'te verilmiştir. Deneyler iki defa tekrarlanmış ve grafiklerde ortalama değerler kullanılmıştır.



Şekil 14. Modifiye bitümlerin depolama stabilitesi deneyinden sonra yumuşama noktası değerleri



Şekil 15. Modifiye bitümlerin depolama stabilitesi deneyinden sonra yumuşama noktalarındaki farklılık

Şekil 14'ten görüldüğü gibi, polimer modifiye bitümler nanokil kullanılarak hazırlandığında yumuşama noktaları SIS modifiye bitüm haricinde artmıştır. SIS modifiye bitümde nanokil ilavesi ile

tüpün alt bölümünde yumuşama noktası artarken üst bölümünde azalma görülmüştür. Alt ve üst bölümlerdeki örneklerin yumuşama noktalarının ortalaması alındığında, nanokil ilavesi ile artış SBS modifiye bitümlerde %11.12, SEBS modifiye bitümlerde %2.70, SIS modifiye bitümlerde %-2.55, EVA modifiye bitümlerde %3.99 ve EBA modifiye bitümlerde %6.21 olarak gerçekleşmiştir. Elastomer grubunda SBS, plastomer grubunda ise EVA en düşük yumuşama noktası değerlerini göstermiştir.

Şekil 15 değerlendirildiğinde, elastomerik ve plastomerik polimerlerle yapılan modifikasyonlarda nanokil kullanıldığında depolama stabilitesi deneyinden sonra tüpün alt ve üst bölümlerinin yumuşama noktaları arasındaki farkın azaldığı yani depolama stabilitesinin arttığı görülmüştür. Elastomerik polimerlerde en yüksek depolama stabilitesi SEBS modifiye bitümde en düşük depolama stabilitesi ise SIS modifiye bitümde oluşmuş, nanokil ilave edilen seçeneklerde de bu sıralama değişmemiştir. Plastomerik polimerlerde EVA modifiye bitüm EBA modifiye bitüme göre daha yüksek depolama stabilitesi göstermiştir. Ancak hem EVA hem de EBA modifiye bitümler elastomerik polimerlerle modifiye edilmiş bitümlerden daha yüksek depolama stabiliteyi vermiştir.

V. SONUÇ

Bu çalışmada elastomerik ve plastomerik türdeki polimerlerle üretilen modifiye bitümlerin depolama stabiliteyi üzerinde bentonit nanokilinin etkileri araştırılmıştır. SBS, SEBS, SIS, EVA ve EBA polimerleri ile önce nanokil kullanılmadan sonra da nanokil kullanılarak modifiye bitümler üretilmiştir. Modifiye bitümlere sıcak tüp yöntemine göre depolama stabilitesi deneyi yapılmıştır. Deneyden sonra tüpün üst ve alt bölümlerindeki bitümün morfolojik özellikleri optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş, penetrasyon ve yumuşama noktası deneyleri ile depolama stabilitesi araştırılmıştır.

Polimer modifiye bitümlerde üçüncü bileşen olarak nanokil kullanıldığında elastomerik polimer modifiye bitümlerin penetrasyon değerlerinin azaldığı ancak plastomerik polimer modifiye bitümlerin penetrasyon değerleri azalmıştır. Bununla birlikte bütün polimer modifiye bitümlerin yumuşama noktaları ve depolama stabiliteyi artmıştır. Plastomerik polimerler elastomerik olanlara göre daha yüksek depolama stabiliteyi göstermiştir. Depolama stabiliteyi kararlılığı büyükten küçüğe doğru EVA, EBA, SEBS, SBS ve SIS olarak sıralanmıştır.

Optik mikroskop görüntüleri polimer modifiye bitümlerin morfolojik özelliklerini değerlendirmek için yeterli detayda görüntüler sunmaktadır. Bu görüntülerle polimer ve bitüm fazları ayırt edilebilmekte, polimer dağılımı konusunda fikir edinilebilmektedir.

TEŞEKKÜR: Mikroskop görüntülerinin alınmasında ve değerlendirilmesinde verdiği katkılardan dolayı Dr. Canan AKSOY'a teşekkür ederim.

V. KAYNAKLAR

- [1] J.S. Chen, M.-C. Liao and H.H. Tsai, "Evaluation and Optimization of the Engineering Properties of Polymer-Modified Asphalt," *Practical Failure Analysis*, vol. 2, no. 3, pp. 75-83, 2002.
- [2] P. Cong, S. Chen and H. Chen, "Preparation and Properties of Bitumen Modified with the Maleic Anhydride Grafted Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer," *Polymer Engineering and Science*, vol. 51, no. 7, pp. 1273-1279, 2011.
- [3] X. Liu and S. Wu, "Study on the graphite and carbon fiber modified asphalt concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 1807-1811, 2011.
- [4] J. Zhu, B. Birgisson and N.Kringos, "Polymer modification of bitumen: Advances and challenges," *European Polymer Journal*, vol. 54, pp. 18-38, 2014.
- [5] B. Şengöz and G. Işıkyakar, "Analysis of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, no. 2, pp. 424-432, 2008.
- [6] B. Sengoz, A. Topal and G. Isikyakar, "Morphology and image analysis of polymer modified bitumens," *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 5, pp. 1986-1992, 2009.
- [7] N. Thakre, D. Mangrulkar, M. Janbandhu and J. Saxena, "Polymer Modified Bitumen," *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, vol. 13, no. 6, pp. 120-128, 2016.
- [8] Y. Becker, M.P. Méndez and Y. Rodríguez, "Polymer Modified Asphalt," *Vision Tecnologica*, vol. 9, no. 1, pp. 39-50, 2001.
- [9] A.Topal "Evaluation of the properties and microstructure of plastomeric polymer modified bitumens," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, no. 1, pp. 45-51, 2010.
- [10] S. Bhargava, A.K. Raghuvanshi and P. Gupta, "Nanomaterial Compatibility and Effect on Properties of Base Bitumen Binder and Polymer Modified Bitumen," *IJISET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, vol. 3, no. 6, pp. 276-282, 2016.
- [11] X. Lu, P. Redelius and H.Soenen, "SBS modified bitumens: does their morphology and storage stability influence asphalt mix performance?" *Proceedings of the 11th ISAP International Conference on Asphalt Pavements*, Nagoya, Japan, 2010, pp. 1604-1613.
- [12] J.F. Masson, P. Collins, G. Robertson, J.R Woods and J. Margeson "Thermodynamics, Phase Diagrams, and Stability of Bitumen-Polymer Blends," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 3, pp. 714-724, 2003.
- [13] H. Soenen, X. Lu and P. Redelius, "The Morphology of SBS Modified Bitumen in Binders and in Asphalt Mix," *The 7th International RILEM Symposium*, Rhodes, Greece. 2009.

- [14] D. Sun, F. Ye, F. Shi and W. Lu, "Storage Stability of SBS-Modified Road Asphalt: Preparation, Morphology, and Rheological Properties," *Petroleum Science and Technology*, vol. 24, no. 9, pp. 1067-1077, 2006.
- [15] E. İskender, "Asfalt Kaplamalarda Nanokil Uygulamaları," *Mühendislikte Güncel Konular*, 1. Baskı, Ankara, Türkiye, Nobel Yayıncılık, 2018, ss. 309-326.
- [16] S. Zapién-Castillo, J. Rivera-Armenta, M. Chávez-Cinco, B. Salazar-Cruz and A. Mendoza-Martínez, "Physical and rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite nanocomposite," *Construction and Building Materials*, vol. 106, pp. 349–356, 2015.
- [17] J. Johnston and G. King, "Polymer Modified Asphalt Emulsions Composition, Uses, and Specifications for Surface Treatments," Federal Highway Administration, Publication No. FHWA-CFL/TD-12-004, USA, 2012.
- [18] M. Stroup-Gardiner and D.E. Newcomb, "Polymer literature review," St. Paul, Minnesota: Minnesota Department of Transportation, Report No.: MN/RC-95/27. 1995.
- [19] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, no. 1-2, pp. 42-82, 2009.
- [20] M. Yılmaz, B.V. Kök, N. Kuloğlu ve T. Alataş, "Elastomer Türü Polimerler ile Modifiye Edilmiş Bitümlü Bağlayıcıların Depolama Stabilitelerinin ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 15, s. 1, ss. 67-77, 2013.
- [21] M. Yılmaz, B.V. Kök and Ö. Erdoğan Yamaç, "Determination of Rheological Properties of Polymer and Natural Asphalts Modified Binders After Storage Stability Test," *Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma*, vol. 33, pp. 157-165, 2015.
- [22] Polymer Properties Database, (2018, 03 Ekim) *Styrenic Block Copolymers (SBS, SIS, SEBS)*, Erişim: <http://polymerdatabase.com/Elastomers/SBS-SIS.html>.
- [23] Polymer Science Learning Center, (2018, 03 Ekim) *SBS Rubber*, Erişim: <https://pslc.ws/macrog/sbs.html>.
- [24] M.M. Eissa, S.H. Botros and A.F. Moustafa, "Triblock copolymers–modified SBR/EPDM rubber blends," *Journal of Elastomers & Plastics*, vol. 50, no. 2, pp. 151-161, 2018.
- [25] K. Polat, I. Orujalipoor, S. İde and M. Şen, "Nano and microstructures of SEBS/PP/wax blend membranes: SAXS and WAXS analyses," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 35, no. 2, pp. 151-157, 2014.
- [26] M. A. Moyano, R. París and J.M. Martín-Martínez. "Changes in compatibility, tack and viscoelastic properties of ethylene n-butyl acrylate (EBA) copolymer–pentaerythritol rosin ester blend

by adding microcrystalline wax Fischer–Tropsch wax and mixture of waxes,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 65, pp. 47-53, 2016.

[27] G. Polacco, A. Muscente, D. Biondi and S. Santini, “Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts,” *European Polymer Journal*, vol. 42, no. 5, pp. 1113-1121, 2006.

[28] U. Isacson and X. Lu, “Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers,” *Journal of Materials Science*, vol. 34, no. 15, pp. 3737–3745, 1999.

[29] C.F. Ouyang, S.F. Wang, Y. Zhang and Y.X. Zhang, “Preparation and properties of styrene–butadiene–styrene copolymer/kaolinite clay compound and asphalt modified with the compound,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 87, no. 2, pp. 309–317, 2005.

[30] T.F. Pamplona, B.C. Amoni, A.E.V. Alencar, A.P.D. Lima, N.M.P.S. Ricardo, J.B. Soares and S.A. Soares, “Asphalt Binders Modified by SBS and SBS/Nanoclays: Effect on Rheological Properties,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 23, no. 4, pp. 639-647, 2012.

[31] Z. Leng, Z. Tan, H. Yu and J. Guo, “Improvement of storage stability of SBS-modified asphalt with nanoclay using a new mixing method,” *Road Materials and Pavement Design*, pp. 1-14, 2018.

[32] I. Puente-Lee, P.S. Schabes-Retchkiman, J.Rojas-García, L. Ríos-Guerrero and R. Herrera-Nájera, “Morphology of SBS–Modified Asphalt Using Low Vacuum SEM,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 9, no. 2, pp. 446-447, 2003.

[33] *Bitüm ve bitümlü bağlayıcılar - Modifiye bitümün depolama stabilitesinin belirlenmesi*, Türk Standartları Enstitüsü, TS EN 13399, 2018.

[34] *Bitüm ve bitümlü bağlayıcılar-İğne batma derinliği tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, TS 118 EN 1426, 2015.

[35] *Bitüm ve bitümlü bağlayıcılar-Yumuşama noktası tayini-Halka ve bilye Yöntemi*, Türk Standartları Enstitüsü, TS 120 EN 1427, 2015.