

YÜZEY AKTİVASYONLU GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLENİN BİTÜM MODİFİKASYONUNDA KULLANILMASI

Perviz AHMEDZADE¹, Alexander FAINLEIB², Taylan GÜNAY¹, Baurzhan
KULTAYEV¹, Olga STAROSTENKO²

¹Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

² Ulusal Bilimler Akademisi, Makro moleküler Kimya Enstitüsü, Kiev, Ukrayna

perviz.ahmedzade@ege.edu.tr, fainleib@i.ua, taylan.gunay@ege.edu.tr, baur_kult@hotmail.com,
o_starostenko@ukr.net

(Geliş/Received: 08.11.2013; Kabul/Accepted: 11.09.2014)

ÖZET

Çalışmada, gamma ışımına tabi tutulmuş geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilen polimerin (γ -HDPE_R) bitüm içerisinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği kimyasal ve fiziksel deney yöntemler ile incelenmiştir. Geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilen malzeme (HDPE_R), gamma ışımı ile radyasyona tabi tutularak polimer üzerinde yeniden kimyasal bağ oluşturabilecek serbest radikaller meydana getirilmiştir. Bu değişim, Fourier dönüşüm kızılıötesi spektroskopisi (FT-IR) ile gözlemlenmiştir. Floresan mikroskopu ile bağlayıcıların yüzey görüntülerinin elde edilmesinin ardından, çalışma kapsamında, bağlayıcılar üzerinde geleneksel test yöntemleri, dönel ince film haline ısitma etüyü (RTFO), basınçlı yaşlandırma kabı (PAV) dönel viskozite (RV), dinamik kayma reometresi (DSR), kiriş eğme reometresi (BBR) deneyleri gerçekleştirılmıştır. Çalışma sonucunda, γ -HDPE_R katkısının, bitümün yüksek sıcaklık performansı arttırdığı ve bu sayede γ -HDPE_R katkılı bağlayıcının orijinal bitüme göre daha geniş bir sıcaklık kullanım aralığına sahip olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: bitüm, geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilen, gamma ışımı, modifikasyon.

USE OF SURFACE ACTIVATED RECYCLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE FOR BITUMEN MODIFICATION

ABSTRACT

Gamma irradiated recycled high density polyethylene (γ -HDPE_R) was investigated as a modifier in bitumen by means of the physical and chemical tests. Recycled high density polyethylene (HDPE_R) was exposed to gamma irradiation to form free radicals on the waste polymer that could provide a chemical bonding. The forming of new free radicals on polymers was observed by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The textures of the binders were obtained by means of fluorescent microscopy. Subsequently, in this study, physical test methods, roll thin film oven (RTFO), pressure aging vessel (PAV), rotational viscosity (RV), dynamic shear rheometer (DSR) and bending beam rheometer (BBR) tests were conducted on base and modified bitumens. The study shows that γ -HDPE_R additive improves high temperature performance of bitumen and binder with γ -HDPE_R can be used a larger temperature range than base bitumen.

Keywords: Bitumen, recycled high density polyethylene, gamma irradiation, modification.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bitüm, başta karayolları olmak üzere birçok mühendislik uygulamasında kullanılan viskoelastik bir malzemedir. Viskoelastisite, sıcaklık ve zamana

bağlı davranışını ifade etmekte, dolayısıyla bitümün bağlayıcı olarak kullanıldığı esnek üstyapılarda, yüksek sıcaklık koşulları altında (yük etkisiyle birlikte) tekerlek izi, düşük sıcaklık koşullarında ise termal çatıtlıklar oluşmaktadır [1]. Bunun yanı sıra,

son yıllarda artan ağır taşit sayısı ve yük taşımacılığının büyük bir kısmının karayolları üzerinden yapılması esnek üst yapılar üzerinde ilave yükler meydana getirmektedir. Bu nedenle, başta polimer esası katkılara olmak üzere bitümün çeşitli katkı ilaveleriyle iyileştirme ve performans sınıfının (PG) arttırılarak daha geniş sıcaklık aralıklarında kullanılabilir hale getirilmesi araştırmalara konu olmaktadır [2].

Stiren-butadien-stiren (SBS), etilen-vinil-asetat (EVA) bitüm modifikasyonunda kullanılan başlıca polimerlerdir. SBS kullanımı ile bitümün ısı hassasiyetinin azlığı, bağlayıcının fiziksel sertleşme göstererek kayma gerilmelerine karşı direnç kazandığı [3,4], EVA katkısının bitümün tekerlek izi gibi reolojik parametrelerinde artış sağladığı ortaya konmuştur [5]. Bu malzemelerin yanı sıra, polietilen, polipropilen gibi diğer polimerler, kauçuk ve reçineler, nano boyutlu killer, organik magnezyum, kalsiyum esası diğer ürünlerin de bitüm içerisinde katkı malzemesi olarak kullanımları araştırılmaktadır. Yüksek yoğunluklu polietilenin (HDPE) bitüm içerisinde kullanılmasıyla özellikle yüksek sıcaklık bölgesinde bitümün mekanik özelliklerinin iyileştiği ve kalıcı deformasyonun azlığı [6], sentezlenen organik esası magnezyum bileşiginin katkı malzemesi olarak kullanılmasıyla bitümlü karışımın işlenebilirlik özelliğinin arttığı [7], organik esası çinkofosfat bileşiginin kullanılmasıyla bitüm üretimi sırasında enerji sarfyatının azlığı tespit edilmiştir [8].

Son yıllarda bitüm modifikasyonunda atık malzemelerin de kullanımı yaygınlaşmıştır. Atık ve geri dönüştürülmüş polimerlerin düşük maliyetlerinin yanı sıra çevresel faktörler de göz önünde bulundurulduğunda, atık polimer ürünlerin geniş bir uygulama alanı olan yol esnek üstyapılarında katkı malzemesi olarak kullanılması önem arz etmektedir. Ancak, geri dönüştürülmüş polimerler herhangi bir işlem görmeden bitüm içerisinde katkı malzemesi olarak kullanıldıklarında bitüm ile polimer arasında kimyasal bağ kurulamamaktadır [9]. Dolayısıyla kendi içerisinde kararlı yapıya sahip geri dönüştürülmüş polimerlere, yüzey aktifleştirme işlemleri uygulanarak polimer üzerinde bitüm ile kimyasal bağ oluşturabilecek serbest radikallerin oluşturulması gerekmektedir.

Bu çalışmada, gamma ışımı yöntemi ile yüzeyi aktifleştirilen geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilenin (γ -HDPE_R) bitüm içerisinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Gamma ışımına maruz bırakılan geri dönüştürülmüş atık polimerin (HDPE_R) bu suretle yüzeyi aktive edilmiş ve yüzey aktivasyonu sonrası HPDE_R polimerinin bağ yapısında meydana gelen değişim

Fourier dönüşüm kızılıötesi spektroskopisi (FT-IR) ile incelenmiştir. Floresan mikroskopu ile bağlayıcıların yüzey görüntülerinin elde edilmesinin ardından, çalışma kapsamında, bağlayıcılar üzerinde geleneksel test yöntemleri, dönel ince film haline ısıtma etübü (RTFO), basınçlı yaşlandırma kabı (PAV) dönel viskozite (RV), dinamik kayma reometresi (DSR), kiriş eğme reometresi (BBR) deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2. MATERİYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

2.1. Kullanılan Malzemeler (Materials)

Çalışmada 160/220 penetrasyona sahip bitüm kullanılmıştır. Bu bitüme ait fiziksel özellikler Tablo 1'de verilmiştir. HDPE_R Ukrayna'da bulunan Roksana firmasından temin edilmiştir. Ürün, siyah renkli taşıma kasaların geri dönüştürülmesi ile elde edilmiştir. HDPE_R'nin erime sıcaklığı 140-145°C aralığındadır. Geri dönüştürme öncesi polimerler yakanmakta, yüzey kurutma işlemlerinin ardından endüstriyel kullanım uygundur. Granüler şekilde elde edilmektedir.

Tablo 1. Bitümün fiziksel özellikleri (Physical properties of the base bitumen)

Özellikler	Standart	B160/220
Penetrasyon (25 °C; 0.1mm)	ASTM D5	195,5
Yumuşama noktası (°C)	ASTM D36	38,7
Düktilit (25 °C; cm)	ASTM D113	103
Penetrasyon indeksi (PI)	-	-0,73
Özgül ağırlık (25 °C)	ASTM D70	1,03

2.2. Gamma Işaması Yöntemi (Gamma Irradiation Method)

Bitüm ve HDPE_R polimer malzeme arasında kimyasal bağların kurulması amacıyla HDPE_R polimeri, gamma ışımı yöntemi ile radyasyona maruz bırakılmıştır. Gamma ışımı, yüksek frekanslı elektromanyetik bir ışımadır. Atom çekirdeğinin, enerji seviyelerindeki farklılıkların elektromanyetik ışımaya ile yayılması ile ortaya çıkmaktadır. Gamma ışımı, nüfuz ettiği yüzey üzerindeki kimyasal bağ yapısını değiştirebilmektedir. Bu sayede, HDPE_R polimer yüzeyinde serbest radikaller meydana gelmekte ve bitüm ile polimer arasında kimyasal bağların kurulması sağlanmaktadır [10]. Çalışmada, elektron hızlandırıcıya sahip radyasyon kaynağıyla HDPE_R polimerler 20 kGy doz gamma ışımına tabi tutulmuştur. Radyasyon işleminin ardından dozimetre cihazı yardımıyla uygulanan radyasyonun miktarı tekrar kontrol edilmiştir.

2.3. Numunelerin Hazırlanması (Preparation of Samples)

Modifikasiyon işlemlerinde granüler halinde temin edilen γ -HDPE_R, bitüme ilave edilmeden önce katkı boyutunun standart hale gelmesi amacıyla öğütücü makine yardımıyla ufalanmış ve 0,6 mm elektrot geçirilmiştir. Bitümlü bağlayıcı 168 °C'ye ayarlı etüv ile 90 dakika süreyle ısıtıldıktan sonra karıştırıcıya aktarılmış ve toz haline getirilen γ -HDPE_R katkı malzemesi bitüme ağırlıkça %1, %3, %5, %7, %9 oranlarında ilave edilmiştir. 15 dakika süreyle 500 dev/dak hızda yapılan ön karıştırmanın ardından, karıştırıcı hızı 1300 dev/dak hızza yükseltilerek 45 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Gamma ışınlama yöntemiyle HDPE_R'lerin yüzeylerinde oluşturulan serbest radikallerin, iyonların ve fonksiyonel grupların bitüm ile kimyasal reaksiyona girmesini ve kuvvetli bağların oluşmasını sağlamak amacıyla karıştırıcıdan alınan modifiye bitüm 60 dakika süreyle 168 °C sıcaklığındaki etüvde bekletilerek deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Çalışmada kullanılan saf ve modifiye bitümler aşağıda verilen şekilde kodlandırılmıştır.

Saf bitüm – “B”;

Saf bitüm + 1% γ -HDPE_R – “B-1- γ -HDPE_R”;

Saf bitüm + 3% γ -HDPE_R – “B-3- γ -HDPE_R”;

Saf bitüm + 5% γ -HDPE_R – “B-5- γ -HDPE_R”;

Saf bitüm + 7% γ -HDPE_R – “B-7- γ -HDPE_R”;

Saf bitüm + 9% γ -HDPE_R – “B-9- γ -HDPE_R”;

2.4. Fourier Dönüşüm Kızılıtesi Spektroskopisi (FT-IR) (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Kızılıtesi spektroskopisi, organik bileşiklerin moleküler bağ karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla kullanılan bir tekniktir [11]. Çalışmada, FT-IR spektroskopilerinin elde edilmesinde Bruker Tensor 27 DTGS cihazı kullanılmıştır. Gamma radyasyonunun, HDPE_R üzerindeki etkisinin belirlenmesi için FT-IR spektroskopisi, gamma radyasyon işlemi öncesi ve sonrasında gerçekleştirilmiştir.

2.5. Bitüm Morfolojisi (Morphology of the Bitumen)

γ -HDPE_R polimerin bitüm içerisindeki dağılımı, boyutlanması ve polimer bitüm fazının gözlemlenmesi floresan mikroskopu yardımıyla incelenmiştir. Floresan mikroskopu ile yapılan morfoloji çalışması 40W gücünde halojen lambalı ve 1000x yakınlaştırma özellikli Carl Zeiss Primo Star cihazıyla, en fazla katkı miktarına sahip B-9- γ -HDPE_R bağlayıcısı üzerinde gerçekleştirilmiştir.

2.6. Bağlayıcıların Kısa ve Uzun Vadeli Yaşlandırılması (Short and Long Term Aging Process of the Binders)

Bitümlü bağlayıcılar gerek depolama, taşıma gibi servis öncesi süreçte (kısa vadeli) gerekse hizmet ömrleri boyunca (uzun vadeli) yaşlanmaktadır. Kısa ve uzun vadeli yaşlanma, laboratuvar koşullarında sırasıyla RTFOT ve PAV ile temsil edilmektedir. Saf ve modifiye bitümlerin hem yaşlanma özelliklerinin incelenmesi hem de test programındaki DSR ve BBR deneylerin yapılabilmesi için, her iki deney aleti de kullanılarak standartlara uygun biçimde saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümler yaşlandırılma işlemlerine tabi tutulmuş ve bağlayıcıların yaşlanma özellikleri incelenmiştir [12,13].

2.7. Geleneksel Test Yöntemleri (Conventional Test Methods)

Çalışma kapsamında, hem orijinal hem de RTFO cihazıyla yaşlandırılan bağlayıcılar üzerinde geleneksel test yöntemleri olarak da adlandırılan fiziksel deneyler yapılmıştır. Deney sonucunda, γ -HDPE_R katkısının bitümün yumuşama noktası, penetrasyon, düktilite ve yaşlandırma sonrası kütle kaybı değerleri üzerindeki etkileri incelenmiştir [12,14,15,16]. Ayrıca, penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri kullanılarak bağlayıcıların sıcaklık hassasiyetini ifade eden penetrasyon indeksi (PI) değerleri her bağlayıcı türü için ayrı ayrı hesaplanmıştır [1].

$$PI = \frac{1952 - 500 \times \log(Pen_{25}) - 20 \times SP}{50 \times \log(Pen_{25}) - SP - 120} \quad (1)$$

Burada Pen₂₅, 25 °C sıcaklıkta yapılan penetrasyon değerini, SP ise yumuşama noktası değerini göstermektedir.

2.8. Dönel Viskozite Deneyi (Rotational Viscosity Test)

Dönel viskozite deneyi (RV), AASHTO TP 48 standardına uygun şekilde, Brookfield DV-II+Pro Extra Rotational Viscometer cihazıyla 27 nolu spindle kullanılarak gerçekleştirilmiştir [17]. Çalışmada, 135 ve 165 °C'de iki ayrı viskozite deneyi saf ve γ -HDPE_R modifiye bitümlere uygulanarak, her bir bitümün viskozite değerleri, viskozite indeksleri tespit edilmiştir. Ayrıca, bağlayıcıların viskozite denklemleri (logaritmik olarak) Matlab 2012.b programı yardımıyla hesaplanmış, karıştırma sıcaklığı için 150-190 cP, sıkıştırma sıcaklığı için 250-310 cP viskozite değerleri kullanılarak bu bitümler ile yapılacak bitümlü sıcak karışımının (BSK) karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları hesaplanmıştır.

2.9. Dinamik Kayma Reometresi (DSR) Deneyi (Dynamic Shear Rheometer (DSR) Test)

Bitümün hem termoplastik hem de viskoelastik davranışının bir arada incelendiği dinamik kayma reometresi (DSR) cihazıyla, bağlayıcının orta ve yüksek sıcaklıklardaki reolojik özellikleri (kompleks kayma modülü, faz açısı, tekerlek izi vb.) karakterize edilmektedir [18]. Aynı zamanda, cihaz yardımıyla bitümlerin yüksek sıcaklık performans sınıfları (PG) belirlenmektedir [19]. Performans sınıflarının tayin edilmesinde hem orijinal hem de RTFOT ile yaşılandırılmış bağlayıcılar kullanılmaktadır. Çalışmada 1000 mikron (1 mm) kalınlıkta ve 25 mm çapında bağlayıcı numuneler üzerinde 52, 58, 64, 70, 76 ve 82°C sıcaklıkta DSR performans deneyleri yapılmıştır. Deneyler, orijinal numuneler için 120 Pa, yaşılandırılmış numuneler için 220 Pa gerilme uygulanarak 10 rad/sn frekansta, standartlara uygun bir biçimde gerçekleştirilmiştir [20]. Şartname kriterlerine göre tekerlek izi değerinin orijinal numuneler için en az 1,0 kPa, yaşılandırılmış numuneler için 2,20 kPa olması gerekmektedir. Çalışma kapsamında DSR deneylerinde Anton Paar SmartPave Plus Dinamik Kayma Reometresi cihazı kullanılmıştır. Yazılım yardımıyla, yüksek sıcaklık PG sınıflarının tespit edilmesinin yanı sıra, bağlayıcının şartname limitlerini sağlayamadıkları (yenilme sıcaklıklarını) sıcaklık değerleri de ayrıca hesaplanmıştır.

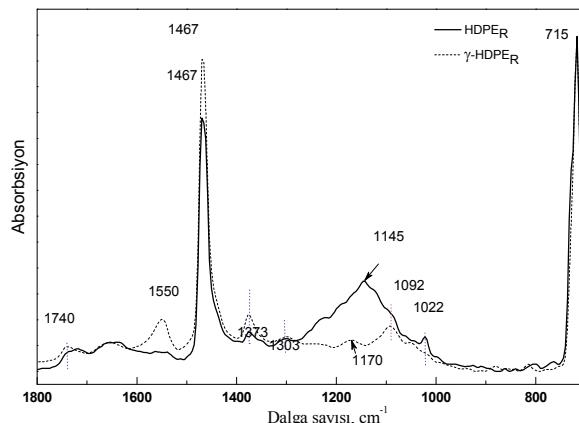
2.10. Kırış Eğme Reometresi Deneyi (Bending Beam Rheometer Test)

Bitümlü bağlayıcılar, düşük sıcaklık koşulları altında sertleşerek kırılgan hale gelmektedir. Bitümlü bağlayıcılarında meydana gelen bu fiziksel sertleşme, kaplamanın üzerinde termal çatlak kaynaklı bozulmaların oluşma riskini artırmaktadır. Bu nedenle, SHRP tarafından, bitümün düşük sıcaklıklardaki davranışının gözlenmesi amacıyla kırış eğme reometresi (BBR) deneyi geliştirilmiştir [21]. BBR deneyinde, belirli bir sıcaklıkta ve sabit yük altında cihaz vasıtıyla bağlayıcıda meydana gelen defleksiyon miktarının ölçülmesiyle, bağlayıcının sümme sertliği ve sümme oranı (m -değer) hesaplanmaktadır. Superpave şartnamesine göre sümme sertliğinin 300 MPa'dan az olması gereklidir, sümme oranı (m -değer) en az 0,3 olmalıdır. BBR deneyleri, ATS BBR deney aleti yardımıyla ASTM D6648-08 standartlarına uygun şekilde [22], PAV ile yaşılandırılmış bağlayıcılar kullanılarak, -6, -12, -18 °C'de (performans sınıfı olarak sırasıyla PG X-16, X-22, X-28'e karşılık gelen sıcaklık değerlerinde) gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda her bağlayıcının şartname limitlerini sağlayamadıkları sıcaklık değerleri (yenilme sıcaklıklarını) hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. FT-IR Spektroskopisi Sonuçları (FT-IR Spectroscopy results)

Gamma radyasyonun HDPE_R polimeri üzerindeki etkilerinin incelenmesi için yapılan FT-IR spektroskopisi Şekil 1'de verilmiştir. $\nu \approx 715 \text{ cm}^{-1}$ bant seviyesinin başlangıç değeri olarak kullanıldığı FTIR spektroskopisinde, radyasyon işlemi sonrası $\nu \approx 715, 1022, 1306, 1377, 1470 \text{ cm}^{-1}$ absorbsiyon piklerinde ve C-C ve C-H bağlarının karakteristik titreşim bandı olan 1740 cm^{-1} pikinde belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir. Buna karşın, gamma yüzey aktifleştirilmesi işlemi sonrasında (γ -HDPE_R) grafikte anlamlı seviyede yeni pik noktaları ($\nu \approx 1092, 1170$ ve 1550 cm^{-1}) ortaya çıkmaktadır. Ayrıca 1236 cm^{-1} pikinde de düşüş gözlemlenmektedir. Bu pik seviyelerinde gerçekleşen değişiklikler gamma işamasında kullanılan yüksek enerjinin makromoleküller seviyede doymamış bağ zincirlerini kirarak serbest radikaller oluşturduğu anlamina gelmektedir. Oluşan serbest radikaller kısa süre sonra C=C gibi çift bağlı yapılarla dönüşebilmektedir.

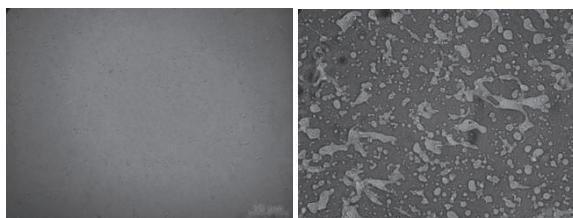


Şekil 1. Gamma radyasyonu öncesi ve sonrasında HDPE_R'ye ait FT-IR spektroskopisi (The FTIR spectra of the HDPE_R, before and after gamma irradiation)

3.2. Morfolojik Çalışmalar (Morphological Studies)

Floresan mikroskopu kullanılarak saf ve B-9- γ -HDPE_R (en yüksek polimer oranına sahip) bitümlere ait elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 2.a-b'de verilmiştir. 10X lens kullanılarak elde edilen görüntülerde koyu gri renk bitümlü bağlayıcıyı, açık gri parçacıklı yapılar ise γ -HDPE_R polimerlerini temsil etmektedir. Modifikasyon öncesi Şekil 2.a'da gözüken saf bitümün yüzey görüntüsü, modifikasyon sonrasında Şekil 2.b'de görüldüğü gibi iki ayrı fazlı (bitüm-polimer) hale geçmiştir. Diğer bir ifade ile B-9- γ -HDPE_R polimeri bitüm içerisinde eriyik halde bulunmakta, bitüm içerisinde tam çözünme gerçekleşmemektedir. Bitüm içerisindeki düşük yoğunluklu molekülleri absorbe ederek genişleyen γ -HDPE_R polimer parçacıklarının bireleşmiş yapıdaki

polimerler haricinde) genel olarak 20-30 μm boyut aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bitüm ile polimerlerin temas noktalarında çok ince şekilde polimerlerin etrafını saran üçüncü bir fazın varlığı tespit edilmiştir. Bu üçüncü fazın, gamma radyasyonu ile polimer üzerinde oluşturulan ve FT-IR spektroskopisi ile tespit edilen serbest radikallerin bitüm ile polimer arasında kimyasal etkileşim meydana getirmesiyle ortaya çıktıği düşünülmektedir.



Şekil 2. Saf (a) ve B-9- γ -HDPE_R (b) bitümleri yüzey görüntüleri (Surface images of the pure (a) and B-9- γ -HDPE_R (b) bitumens)

3.3. Geleneksel Deney Sonuçları (Conventional Test Results)

Tablo 2'de, saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümlerin yaşlandırma öncesi ve sonrası penetrasyon, yumuşama noktası, düktilitde deney sonuçları verilmiştir.

Penetrasyon deneyi sonuçları incelediğinde, γ -HDPE_R katkısının artmasıyla birlikte penetrasyon değerlerinin sürekli olarak azaldığı bununla birlikte yumuşama noktası değerlerinin ise sürekli olarak arttığı görülmektedir. Penetrasyon ve yumuşama noktasında meydana gelen bu değişimler birbirlerini doğrular nitelikte olup her ikisi de bitümün γ -HDPE_R katkısı ile sertleştiğini ifade etmektedir. Penetrasyon indeksi (PI), %5 γ -HDPE_R katkı oranından sonra artma eğilimine girmektedir. Isı hassasiyetini gösteren PI değerlerindeki artışın %5 katkı oranından sonra

belirgin hale gelmesi, %1 ve %3 γ -HDPE_R katkılı bağlayıcıların yumuşama noktaları değerlerinin saf bitümün yumuşama noktası değerine yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Bağlayıcılara ait düktilitde değerlerinin sürekli olarak azalması bitümün uzama yeteneğinin katkı miktarının artmasıyla azaldığını göstermektedir.

RTFOT ile yaşlanma sonrası kütle değişimi katkı miktarının artmasıyla birlikte azalmaktadır. Bu sonuçla birlikte yaşlanma sonrasında kalıcı penetrasyon değerinin artma eğiliminde olduğu ve yumuşama noktasında meydana gelen değişimin genel olarak literatürde beklenen değerler arasında olduğu tespit edilmiştir [23]. Sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, γ -HDPE_R katkısının bitümün kısa vadeli yaşlanması geciktirici etkisi görülmektedir.

3.4. Dönel Viskozite Deney Sonuçları (Rotational Viscosity Test Results)

Saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümlere ait 135 ve 165 °C'deki dönel viskozite (RV) deney sonuçları, viskozite indisleri ve viskozite değerleri kullanılarak hesaplanan karşılaştırma ve sıkıştırma sıcaklık değerleri (BSK'lar için) Tablo 3'de verilmiştir. Göründüğü üzere γ -HDPE_R katkı ilavesi ile bitümün viskozite değerlerinde belirgin artışlar meydana gelmektedir. Ayrıca, katkı miktarı arttıkça viskozite değerleri sürekli olarak artmaktadır. Ancak, her iki sıcaklık değerinde de özellikle %5 γ -HDPE_R katkı oranından sonra artışın daha şiddetli olduğu görülmektedir. Örneğin, %1 γ -HDPE_R katkı ilavesi, 135 °C'de 202,5 cP olan saf bitümün viskozite değerini 230 cP'a çıkarırken, %7 γ -HDPE_R katkılı bitüm vizkozitesi 1312 cP olarak tespit edilmiştir. Benzer biçimde 165°C'de, %7 oranında kullanılan γ -HDPE_R katkısı bitümün viskozitesini 65,5 cP'dan 464 cP'a yükselmiştir.

Tablo 2. Saf ve γ -HDPE_R katkılı bağlayıcıların fizikal deney sonuçları (Physical test results of pure and γ -HDPE_R modified binders)

Özellikler	Bağlayıcı türü					
	B	1- γ -HDPE _R	3- γ - HDPE _R	5- γ - HDPE _R	7- γ - HDPE _R	9- γ - HDPE _R
Penetrasyon (0.1mm)	195,5	131	84	59	58	33
Yumuşama noktası (°C)	38,7	40,9	44	50,5	54,7	65,4
Düktilite (cm)	103	97	88	80	67	56
Penetrasyon indeksi (PI)	-0,73	-1,37	-1,62	-0,69	0,27	1,05
Kısa vadeli yaşlanma sonrası						
Kütle Değişimi (%)	0,76	0,68	0,65	0,40	0,37	0,35
Penetrasyon (0.1mm)	102	74	60,1	47	42,7	32,8
Kalıcı penetrasyon (0.1mm) (%)	52,0	56,5	71,5	81	72,3	99,4
Yumuşama noktası (°C)	41,5	46,1	49,9	55,3	61,5	66,7
Yumuşama noktasındaki Değişim (°C)	-2,8	-5,2	-5,9	-4,8	-6,8	-1,3

Tablo 3. Saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümelerin RV deney sonuçları (RV test results of the pure and γ -HDPE_R modified bitumens)

Bağlayıcı	Dönel viskozite (cP)		$\eta_{\text{modifeye}} / \eta_{\text{saf}}$		Sıcaklık aralıkları (°C)	
	135°C	165°C	135°C	165°C	Karıştırma	Sıkıştırma
B	202,5	65,5	1	1	135-142	122-128
B-1- γ -HDPE _R	230	90	1,14	1,37	142-150	127-134
B-3- γ -HDPE _R	350	102,5	1,73	1,56	150-155	138-143
B-5- γ -HDPE _R	730	150	3,60	2,29	160-164	151-155
B-7- γ -HDPE _R	1312	464	6,48	7,08	189-196	175-181
B-9- γ -HDPE _R	2390,5	790	11,80	12,06	203-209	190-196

Viskozite değerlerinde meydana gelen artış viskozite indislerini de (η) benzer şekilde etkilemektedir. Genel olarak, polimer modifikasyonlarında bitümde meydana gelen fiziksel sertleşmeden dolayı viskozite değerlerinde artış beklenmektedir [24]. SHRP tarafından önerilen karıştırma ve sıkıştırma değerleri göz önünde bulundurularak Matlab 2012.b programı yardımıyla hesaplanan, karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarında da katkı yüzdesinin artmasıyla, artışların meydana geldiği görülmektedir. Ancak, değerler incelendiğinde B-7- γ -HDPE_R ve B-9- γ -HDPE_R bağlayıcılarının karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıklarının genel olarak 180 °C'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Bu iki bağlayıcı türünün karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarının beklenen değerlerden yüksek olması, esnek üstyapının uygulama aşamalarında, BSK'in bu yüksek sıcaklık aralığında sabit tutulmasını gerektirecektir. Bu da, bitümün kısa dönem yaşlanmasıının, proses esnasında oluşan emisyonun ve enerji gereksinimlerinin artmasına neden olmaktadır.

3.5. Dinamik Kayma Reometresi Deney (DSR) Sonuçları (Dynamic Shear Rheometer (DSR) Test Results)

Saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümelerin yüksek sıcak PG sınıfları DSR cihazı yardımıyla tespit edilmiş ve Tablo 4'de verilmiştir. Ayrıca, Tablo 4 bitümelerin reolojik parametrelerinden, kompleks kayma modülü (G^*), faz açısı (δ) ve tekerlek izi ($G^*/\sin\delta$) değerlerini de içermektedir.

Tablo 4 incelendiğinde hem orijinal hem de yaşlandırılmış bağlayıcılarda genel olarak katkı miktarının artmasıyla G^* değerlerinin arttığı, δ değerlerinin azaldığı ve PG sınıflarının belirlenmesinde kullanılan $G^*/\sin\delta$ parametresinin de arttığı tespit edilmiştir. G^* değerinde meydana gelen artış, bitümün γ -HDPE_R katkısıyla birlikte tekrarlı kayma gerilmelerine karşı dayanım kazandığını göstermektedir. δ değerlerinde meydana gelen azalma, bitümün γ -HDPE_R katkısıyla birlikte daha elastik bir davranış sergilediğini ifade etmektedir. G^* ve δ değerleri ile hesaplanan $G^*/\sin\delta$ parametresi ise katkı miktarının artmasıyla birlikte sürekli olarak artmaktadır.

Bu sonuç, γ -HDPE_R katkılı bitümlü bağlayıcılarla yapılacak esnek üstyapıların normal bitümlü bağlayıcıya oranla daha az tekerlek izi bozulmalarına maruz kalacağını göstermektedir. $G^*/\sin\delta$ 'de meydana gelen bu artış PG sınıflarını da etkilemektedir.

Tablo 4'de görüldüğü üzere katkı miktarının artmasıyla birlikte yüksek sıcaklık PG sınıflarında sürekli bir artış meydana gelmektedir. Örneğin, saf bitümün PG 52-Y olan sınıfı %1 ve %3 oranında γ -HDPE_R (B-1- γ -HDPE_R ve B-3- γ -HDPE_R) ilavesiyle PG 58-Y'ye yükselmiştir. Ayrıca, B-5- γ -HDPE_R, B-7- γ -HDPE_R, B-9- γ -HDPE_R bağlayıcılarının performans sınıfları sırasıyla PG 64-Y, PG 70-Y PG 82-Y olarak bulunmuştur.

Bağlayıcıların yüksek sıcaklık PG sınıflarının belirlenmesinde kullanılan DSR sonuçları genel olarak incelendiğinde bitümlü bağlayıcıının γ -HDPE_R katkısıyla birlikte yüksek sıcaklık performansını önemli ölçüde artttırduğu görülmektedir.

PG değerlerinde meydana gelen bu iyileşme, γ -HDPE_R katkısının, sıcak hava koşullarında ve ağır taşit trafiği altında başta tekerlek izi olmak üzere meydana gelen esnek üstyapı bozulmalarını azaltmaya yönelik olan performans etkisini ortaya koymaktadır.

3.6. Kiriş Eğme Reometresi (BBR) Deneyi Sonuçları (Bending Beam Rheometer (BBR) Test Results)

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen BBR deneyi sonucunda bağlayıcıların sünme sertliği ve sünme oranı (m -değer) parametreleri elde edilmiştir. Bu parametreler ile bağlayıcıların düşük sıcaklık performans sınıfları hesaplanmıştır. Tablo 5'te görüldüğü üzere katkı miktarının artmasıyla birlikte genel olarak sünme sertliğinin artarken, m -değer azalmaktadır. γ -HDPE_R modifikasyonu sonrası bitümde meydana gelen fiziksel sertleşmeden kaynaklanan bu artış, aynı zamanda γ -HDPE_R katkı ilavesi sonrasında bitümün düşük sıcaklık performansında bir azalmaya neden olmaktadır.

Tablo 4. Saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümlerin DSR sonuçları (DSR results of the pure and γ -HDPE_R modified bitumens)

Bağlayıcı	Sıcaklık (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/sin δ (kPa)	Limit Değerler (kPa)	Sınıf
B	Orijinal	46	4,64	86,6	4,65	$\geq 1,00$
		52	1,85	87,4	1,85	
		58	0,766	88,2	0,767	
	Yaşlandırılmış	52	3,06	87,1	3,07	$\geq 2,20$
		58	1,39	87,2	1,39	
	Orijinal	52	4,57	85,3	4,59	$\geq 1,00$
		58	1,93	86,4	1,93	
		64	0,877	87,2	0,878	
		52	6,55	84,0	6,58	
		58	2,77	85,6	2,78	
		64	1,21	86,9	1,21	
	Yaşlandırılmış	52	7,11	84,5	7,14	$\geq 2,2$
		58	2,91	85,9	2,92	
		64	1,29	86,9	1,29	
		70	0,627	87,5	0,627	
		52	10,4	82,9	10,5	
		58	4,21	84,8	4,23	
B-3- γ -HDPE _R	Orijinal	64	1,87	86,2	1,87	$\geq 2,20$
		52	13,3	75,3	13,8	
		58	7,72	70,1	8,21	
		64	5,20	68,9	5,58	
		70	2,79	71,0	2,96	
		76	1,22	71,1	1,29	
	Yaşlandırılmış	82	0,695	70,9	0,74	$\geq 2,20$
		52	14,6	82,4	14,7	
		58	5,97	84,3	5,99	
		64	2,65	85,7	2,66	
		70	1,24	86,7	1,25	
		52	14,4	76,3	14,8	
B-5- γ -HDPE _R	Orijinal	58	6,62	76,6	6,80	$\geq 1,00$
		64	3,35	76,2	3,45	
		70	1,86	75,1	1,93	
		76	1,12	73,4	1,17	
		82	0,740	71,0	0,782	
		52	20,3	74,3	21,1	
	Yaşlandırılmış	58	9,54	74,5	9,90	$\geq 2,20$
		64	4,90	73,8	5,10	
		70	2,74	72,3	2,88	
		76	1,66	70,0	1,76	
		52	23,0	74,6	23,9	
		58	10,5	75,3	10,8	
B-7- γ -HDPE _R	Orijinal	64	5,22	74,9	5,40	$\geq 1,00$
		70	2,88	73,5	3,01	
		76	1,73	71,4	1,83	
		82	1,13	68,8	1,22	
		52	58,8	60,8	67,4	
		58	32,8	59,7	38,0	
	Yaşlandırılmış	64	20,1	57,4	23,8	$\geq 2,20$
		70	13,4	54,5	16,5	
		76	9,57	51,8	12,2	
		82	7,27	49,0	9,64	
		52	23,0	74,6	23,9	
		58	10,5	75,3	10,8	

Tablo 5. Saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümlerin BBR deney sonuçları (BBR test results of the pure and γ -HDPE_R modified bitumens)

Bağlayıcı	Sünme sertliği (MPa)			m-değer			Sınıf
	-16 °C	-22 °C	-28 °C	-16 °C	-22 °C	-28 °C	
B	42,13	99,50	199,05	0,479	0,432	0,295	PG X-22
B-1- γ -HDPE _R	78,84	138,06	190,832	0,433	0,356	0,242	PG X-22
B-3- γ -HDPE _R	71,27	127,26	253,79	0,367	0,303	0,243	PG X-22
B-5- γ -HDPE _R	76,82	137,79	106,92	0,394	0,308	0,258	PG X-22
B-7- γ -HDPE _R	95,18	118,61	-	0,316	0,277	-	PG X-16
B-9- γ -HDPE _R	81,79	127,53	-	0,314	0,256	-	PG X-16

Ancak, genel olarak, yüksek sıcaklık performansı üzerinde olumlu etki ortaya koyan polimer katkılarının bitümelerin düşük sıcaklık performanslarında iyileşme sağlamaması beklenen bir sonuçtır [25]. Ayrıca, deneye tabi tutulan bütün bağlayıcı numunelerinin tüm test sıcaklıklarında sünme sertliği parametresi için şartname kriteri olan 300 MPa limit değerini aşmadığı, diğer bir ifadeyle meydana gelen fiziksel sertleşmelerin kabul edilir mertebede olduğu gözlemlenmektedir.

3.7. Bağlayıcıların Yüksek ve Düşük Sıcaklık Performanslarının Değerlendirilmesi (Evaluation of the High and Low Temperature Performance of the Binders)

Çalışma kapsamında yapılan DSR deneylerinden γ -HDPE_R oranının artmasıyla birlikte bağlayıcıların yüksek sıcaklık PG sınıflarında belirgin artışların meydana geldiği, BBR deney sonuçlarına göre ise B-7- γ -HDPE_R ve B-9- γ -HDPE_R (yüksek katkı oranlarında) bağlayıcıların düşük sıcaklık PG sınıflarında, bir sınıf azalma olduğu tespit edilmiştir. γ -HDPE_R katkısının genel olarak bitüm üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için, çalışmada ayrıca her bağlayıcının ayrı ayrı şartname limitlerine yenildikleri yüksek ve düşük sıcaklık değerleri hesaplanmıştır. Tablo 6'da görüldüğü üzere yüksek sıcaklıkta katkı miktarının artmasıyla birlikte meydana gelen artışlar, düşük sıcaklıktaki azalmaların çok üzerindedir. Örneğin B-5- γ -HDPE_R bağlayıcının yüksek sıcaklığı değişimi saf bitüme göre 12,7 °C iken düşük sıcaklıkta meydana gelen azalma sadece 4,82 °C'dir. Bu sonuç, B-5- γ -HDPE_R bağlayıcının saf bitüme göre yaklaşık 8 °C daha geniş aralıkta kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Diğer bir ifadeyle, B-5- γ -HDPE_R ile yapılan esnek üstyapının deformasyona maruz kalmayıcağı ön görülen sıcaklık limitleri saf bağlayıcıya göre 8 °C daha genişir. Aynı sonuç, PG değerlerinden de takip edilebilmektedir. PG 52-22 sınıfı saf bitüme %5 oranında eklenen γ -HDPE_R katkısıyla (B-5- γ -HDPE_R) performans sınıfı PG 64-22'ye yükselmiştir. Burada, yüksek sıcaklık performans sınıfının iki derece arttığı görülmektedir.

Tablo 6. Saf ve γ -HDPE_R katkılı bitümlere ait performans değerleri (The performance values of the pure and γ -HDPE_R modified bitumens)

Bağlayıcı	Yüksek sıcaklık yenilme noktası (°C)	Düşük sıcaklık yenilme noktası (°C)	Yüksek sıcaklık değişimi (°C)	Düşük sıcaklık değişimi (°C)	Performans sınıfı (PG)
B	54,3	-27,78	-	-	PG 52-22
B-1- γ -HDPE _R	58,8	-23,94	4,5	-3,84	PG 58-22
B-3- γ -HDPE _R	62,1	-22,30	7,8	-5,48	PG 58-22
B-5- γ -HDPE _R	67,0	-22,96	12,7	-4,82	PG 64-22
B-7- γ -HDPE _R	70,1	-18,46	15,8	-9,32	PG 70-16
B-9- γ -HDPE _R	+82,0	-17,45	27,7	-10,33	PG 82-16

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışma kapsamında aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

FT-IR spektroskopisi ile gamma radyasyonu sonrası HDPE_R üzerinde serbest radikallerin oluştuğu tespit edilmiştir.

Floresan mikroskopu yardımıyla γ -HDPE_R katkılı bağlayıcının yüzey görüntüsü elde edilmiş, bitüm-polimer fazının arasında polimeri saran ve bitüm ile γ -HDPE_R polimeri arasındaki kimyasal etkileşimi gösteren üçüncü bir faz görüntülenmiştir.

γ -HDPE_R katkı oranının artmasıyla birlikte bağlayıcılar ait penetrasyon değerleri hızla azalırken, yumuşama noktası değerleri yükselmektedir. Fiziksnel deney yöntemlerinden elde edilen bu iki sonuç, bitümün γ -HDPE_R katkısı ile dayanım kazanarak sertleştiğini ifade etmektedir.

Bağlayıcıların RTFOT ile yaşlandırma sonrası kütle kayıpları incelenmiş ve γ -HDPE_R katkısının kısa vadeli yaşılanmayı azalttığı ortaya konmuştur.

RV deney sonuçlarına göre, bitümün γ -HDPE_R modifikasyonu ile viskozite değerleri her iki sıcaklıkta da (135 ve 165 °C) sürekli olarak artmaktadır. Ancak, özellikle %7 γ -HDPE_R katkı oranından sonra hesaplanan viskozite değerlerinin (veya indekslerinin) hem 135 °C hem de 165 °C sıcaklıkta saf bitümün viskozite değerlerinin çok üzerinde olması, bu bağlayıcılar ile yapılacak olan BSK'ların karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarını 180-200 °C aralığına yükselmiştir. Bu sonuç, enerji gereksinimleri açısından değerlendirildiğinde, γ -HDPE_R katkısının bitüm içerisinde kullanım oranına (%7'den az) bir sınırlama getirmektedir.

DSR cihazı yardımıyla tespit edilen yüksek sıcaklık PG sınıfları γ -HDPE_R oranının artmasıyla sürekli olarak artarak B-9- γ -HDPE_R bağlayıcısı için PG 82-Y'ye ulaşırken, BBR cihazıyla tespit edilen düşük sıcaklık PG sınıfları γ -HDPE_R oranının artmasıyla

azalmaktadır. Ancak, yapılan iki performans deneyi bir arada değerlendirildiğinde yüksek sıcaklık PG'lerinde meydana gelen iyileşmenin, düşük sıcaklık PG'lerinde meydana gelen azalmaların çok üzerinde olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma, Ege Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü (İzmir, Türkiye) ve Ukrayna Ulusal Bilimler Akademisi (NASU, Kiev, Ukrayna) kurumlarının beraber yürütütmekte oldukları ve TÜBİTAK tarafından desteklenen 110M400 Nolu proje kapsamında gerçekleştirılmıştır. Yazarlar desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Read, J. ve Whiteoak, D., *The Shell Bitumen Handbook* (5th ed). Thomas Telford, London, UK., 2003.
2. Uddin, W., "Viscoelastic Characterization of Polymer-Modified Asphalt Binders of Pavement Applications", *Applied Rheology*, Cilt 13, No 4, 191-199, 2003.
3. Lu, X. ve Isacsson, U., "Rheological Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Modified Bitumens", *Construction and Building Materials*, Cilt 11, No 1, 23-32, 1997.
4. Yılmaz, M. ve Ahmedzade, P., "Investigation of Pure and SBS Modified Bituminous Binder Properties after Short Term Ageing by Using Two Different Ageing Methods", *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 23, No 3, 569-575, 2008.
5. Airey, G.D. "Rheological Evaluation of Ethylene Vinyl Acetate Polymer Modified Bitumens", *Construction and Building Materials*, Cilt 16, No 8, 473-487, 2002.
6. Perez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., ve Gallegos, C., "Influence of Polymer Concentration on the Microstructure and Rheological Properties of High-Density Polyethylene (HDPE)-Modified Bitumen", *Energy Fuels*, Cilt 19, No 3, 1148-1152, 2005.
7. Çubuk, M., Gürü, M., Çubuk, M. K. ve Arslan, D., "Improvement of Properties of Bitumen by Organic-Based Magnesium Additive", *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 28, No 2, 257-264, 2013.
8. Arslan, D., Gürü, M. ve Çubuk, M.K., "Improvement of Bitumen and Bituminous Mixtures Performance Properties with Organic Based Zincphosphate Compound", *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 27, No 2, 459-466, 2012.
9. Gad, Y.H., Magida, M.M. ve El-Nahas, H.H., "Effect of Ionizing Irradiation on the Thermal Blend of Waste Low Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate/Bitumen for Some Industrial Applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 16, No 6, 1019-1024, 2010.
10. Fintzou, T.A., Kontominas, M.G., Badeka A.V., Stahl M.R. ve Riganakos, A.K., "Effect Of Electron-Beam and Gamma-Irradiation on Physicochemical and Mechanical Properties of Polypropylene Syringes as a Function of Irradiation Dose: Study Under Vacuum", *Radiation Physics And Chemistry*, Cilt 76, No 7, 1147-1155, 2007.
11. Craver, C. D., *Desk Book of Infrared Spectra*, Coblenz Society, Kirkwood, Mo., 1977.
12. ASTM D2872-12e1 Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test).
13. ASTM D6521-08 Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV).
14. TS EN 1426 Bitüm ve bitümlü bağlayıcılar-İgne batma derinliği tayini
15. TS EN 1427 Bitüm ve bitümlü bağlayıcılar-Yumuşama noktası tayini-Halka ve bilye yöntemi
16. TS 119 Bitümlü Maddelerin Duktilite Deneyi İçin Metod
17. Bahia, H.U. ve Anderson, D.A., *Strategic Highway Research Program Binder Rheological Parameters: Background and Comparison with Conventional Properties*, *Transportation Research Record*, 1488, TRB, National Research Council, Washington DC, 1995.
18. Zaniewski, J.P ve Pumphrey, M.E., *Evaluation of Performance Graded Asphalt Binder Equipment and Testing Protocol*, Asphalt Technology Program, West Virginia University, Morgantown, 2004.
19. Öztürk, E.A. ve Çubuk, M.K., "A New Method for Highway Flexible Pavement Mix Design: Superpave", *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 19, No 2, 175-184, 2004.
20. ASTM D7175-08 Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer.
21. Kennedy T.W., Huber G.A., Harrigan E.T., Cominsky R.J., Hughes C.S., Quintus H.V. ve Moulthrop J.S., *Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave): The Product of the SHRP Asphalt Research Program*, SHRP-A-410, National Research Council, Washington DC, USA., 1994.
22. ASTM D6648-08 Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of

- Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR).
23. Güngör, A.G., Sağlik, A., Orhan, F. ve Öztürk, E. A., "Polimer Modifiye Bitümlerin Superpave Performans Sınıflarının Belirlenmesi", **5.Uluslararası Asfalt Sempozyumu**, Ankara, 2009.
24. Brovelli, C., Hilliou, L., Hemar, Y., Pais, J., Pereira, P. ve Crispino, M., "Rheological Characteristics of EVA Modified Bitumen and Their Correlations with Bitumen Concrete Properties", **Construction and Building Materials**, Cilt 48, Kasım, 1202-1208, 2013.
25. Jun, L., Yuxia, Z. ve Yuzhen, Z., "The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen", **Construction and Building Materials**, Cilt 22, No 6, 1067-1073, 2008.