



**INVESTIGATION OF PENETRATION AND PENETRATION INDEX IN
BITUMEN MODIFIED WITH SBS AND REACTIVE TERPOLYMER**

Seyfullah KEYF*

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Received/Geliş: 22.10.2009 Revised/Düzeltilme: 16.03.2010 Accepted/Kabul: 23.03.2010

ABSTRACT

The aim of this work is to develop properties of bitumen in asphalt which modifying is applied on road in city. In order to reduce the sensitivity of bitumen against to temperature and to increase service-life of over structure was formed new asphalt composition. ELVALOY RET, elastomeric reactive terpolymer, which was developed by DUPONT company was used as a new additive. With addition of Elvaloy RET and SBS in bitumen, the values of penetration decreased, penetration index increased in final product according to binding with pure bitumen.

Keywords: Modified bitumen, elastomeric reactive terpolymer, SBS.

**SBS VE REAKTİF TERPOLİMER İLE MODİFİYE EDİLMİŞ BİTÜMDE PENETRASYON VE
PENETRASYON İNDEKSİNİN İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, kent içi karayollarında uygulanmakta olan asfalttaki bitümün modifiye edilerek özelliklerinin geliştirilmesidir. Bitümün sıcaklığa karşı duyarlılığını azaltmak ve üst yapının hizmet ömrünü artırmak amacıyla bitüme katkı maddesi ekliyerek yeni asfalt bileşimi oluşturuldu. Yeni bir katkı malzemesi olarak DUPONT firması tarafından geliştirilen elastomerik reaktif terpolimer olan ELVALOY RET kullanıldı. Elvaloy RET ve SBS in bitüme ilave edilmesiyle son üründe saf bitümlü bağlayıcıya göre penetrasyon değerinin azaldığı, penetrasyon indeksinin arttığı belirlendi.

Anahtar Sözcükler: Modifiye bitüm, elastomerik reaktif terpolimer, SBS.

1. GİRİŞ

Karayolu üst yapısında genel olarak karışım ve yapısal tasarım olmak üzere iki adet kavram bulunmaktadır. Yapısal tasarımın amacı, asfalt bağlayıcılı tabakanın tabanında oluşan ve asfalt betonu içerisinde çatlamalara neden olan çekme gerilmelerine ve taban zemini üzerinde oluşan ve basınç bozulmalarına dayanıklı bir üstyapı tasarlamaktır. Karışım tasarımındaki genel düşünceyse karışımı en uygun hale getirmek ve yapısal tasarım için gerekli verileri mantıklı ve doğru tahmin etmektir. Bu değerlendirme yöntemlerinin matematiksel yöntemlerle desteklenmesi gerekmektedir.

* keyf@yildiz.edu.tr, tel: (212) 383 47 77

Asfalt üst yapıların işleyişinin ölçülmesi, üst yapıda oluşabilecek tehlikeli duruma göre değerlendirilmektedir;

- Isıl çatlaklar (yüksek ya da düşük sıcaklık çatlakları)
- Yorulma çatlakları
- Tekerlek izi ya da kalıcı bozulmalarıdır.

Bunların dışında, nemden ileri gelen bozulmalar, sürtünme katsayısındaki azalma gibi sürüş güvenliğini azaltacak nedenler de üst yapının bozulması açısından tehlikeli olabilir. Ancak bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar genelde yukarıda belirtilen üç tehlikeli durum için yapılmıştır. Tüm bunlara karşın yük ve çevre koşulları bakımından üst yapının işleyişi ya da servis yeteneği indeksindeki azalma;

- Yorulma çatlakları
- Isıl çatlaklar
- Kalıcı bozulma
- Nemden dolayı bozulma [1].

Asfalt genelde doymunlar, aromatikler, reçine ve asfaltın içerir. Asfalt yolun performansı, yüksek oranda sıcaklıktan ve yük kuvvetinden etkilenebilir. Düşük sıcaklıkta asfaltta çatlama, yüksek sıcaklıkta yumuşama gözlenir, asfaltın esneklik sıcaklık aralığı dardır ve baskı altında belirgin bir gevşeme ve sünme göstermesi olağandır.

Bitüm, viskoelastik ve termoplastik özelliklere sahip olması nedeniyle, dünyada en çok kullanılan malzemelerin başında gelmektedir. Hem yük altında hem de ısı karşısında değişiklik göstermektedir. Bu yönüyle çok dikkatli ve çoğunlukla "modifiye" edilerek kullanılması gerekmektedir [2]. Yol üst yapısında oluşan bozulmaların önüne geçebilmek için yapılan modifikasyon, karışımın modifiyesi ve bitümün modifiyesi olarak iki farklı şekilde olmaktadır. Asfalta polimer eklenmesiyle asfaltın yapısı ve kullanım performansı değiştirilebilir [3].

Bu nedenle bağlayıcı olarak kullanılan bitümün bileşiminin ısıl değişikliklere, havadaki oksijene, neme, ışığa karşı dayanımının artırılması gerekmektedir. Bu etkilere karşı dayanımının artırılması için bitümün modifiye edilmesinin çalışmaları oldukça önemlidir [4].

Günümüzde asfaltın modifikasyonu amacıyla bir çok çeşit polimer kullanılır. Stiren butadien stiren (SBS) bu polimerlere bir örnektir [1].

İyi tasarlanmış polimer modifiye birimün (PMB) reaktif etilen terpolymer (Elvaloy RET) katkılı olması yola uzun servis ömrü katar ve yol bakım ihtiyaçlarının önemli ölçüde azaltır. Bunlar test sonuçlarıyla kanıtlanmıştır ve saha tecrübesi DuPont EGA terpolimeriyle yapılan asfaltın modifiye edilmemiş ya da stiren-butadien-stiren (SBS) blok kopolimeri gibi çok kullanılan modifiye kimyasallarla modifiye edilen asfaltın tersine soyulma, kızışma, çatlama ve yorulmaya karşı üstün direnç gösterdiği anlaşılmıştır [5].

Bu çalışmada bitüm, SBS ve reaktif etilen terpolymer (Elvaloy RET) ile modifiye edilerek Elvaloy RET in çatlama ve yorulmaya karşı direnci ile SBS in elastikiyet özellikleri birleştirilmeye çalışılarak, SBS ve reaktif etilen terpolymer kullanılan bitüm için penetrasyon ve penetrasyon indeksi değerleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Bitüm Modifiye Eden Kimyasallar

Bitümü sıcak karışım olarak modifiye eden kimyasalları genel olarak ikiye ayırabiliriz.

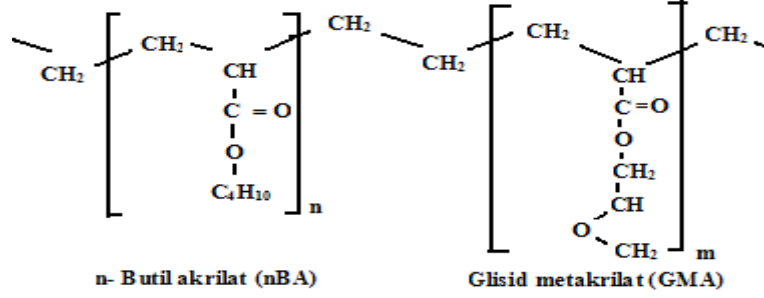
1. Fiziksel olarak karıştırılanlar (homojen karışım zamanla birbirinden ayrılan)

- (VE) VESTOPLAST (Plastomer)
- (OL) OLEXOBİT (Elastomer)
- (GL) GILSONITE (Kaya Asfaltı)

- (VI) VIATOP (Fiber)
- (KR) KRATON D 1101 CM (Elastomer)
- (EL) ELVALOY AC (Elastomer)

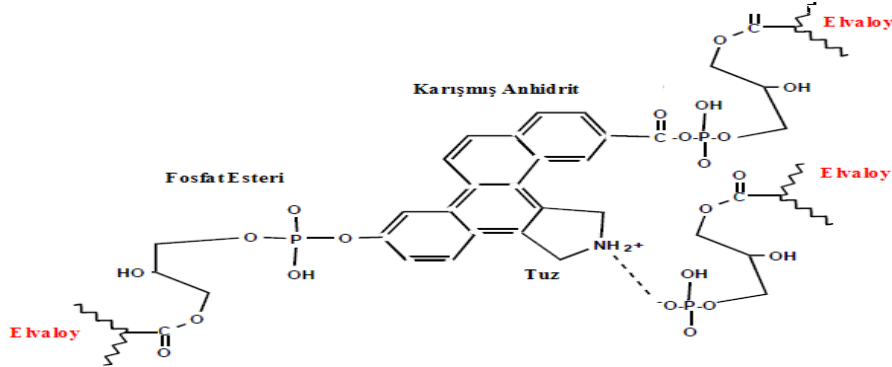
2. Kimyasal olarak karıştırılanlar (bitümün içerisindeki asfaltenin karboksilik asit gruplarıyla tepkimeye girerek bitüme bağlanan yeni kimyasal bir yapının oluşturulması) [6].

ELVALOY RET (EVLR) (Elastomer)



Şekil 1. Reaktif etilen terpolimerin (Elvaloy RET) yapısı [7].

Reaktif etilen terpolimer (Elvaloy RET) yapısında etilen, n-bütül akrilat ve glisid metaakrilatı (GMA) gelişigüzel içeren bir terpolimerdir. Moleküler ağırlık ve komonomer basamaklar polimerin üretimi esnasında farklılıklar gösterebilir. Elvaloy RET asfaltla karıştırıldığında ve ısıtıldığında asfaltenin karboksilik asit grubuyla kimyasal tepkimeyi veren GMA kısmıdır. Tepkimedden sonra Elvaloy RET terpolimerleri asfalt molekülüyle kovalent bağ yapar ve ayrılmaz. [5].



Şekil 2. Bitümün reaktif etilen terpolimerle tepkimesi [5].

SBS blok kopolimerleri bitümün elastikiyetini arttıran elastomer olarak sınıflandırılır ve bunlar bitümün modifikasyonu için en uygun polimerlerdir. Düşük sıcaklık elastikiyetini arttırırsa da bazı çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda penetrasyona dirençte düşme gözlemlendiğini iddia etmektedir. SBS kopolimerlerinin direnç ve elastikiyeti fiziksel ve üç boyutlu yapıda molekül içi bağların çapraz bağlı gibi davranmasından kaynaklanmaktadır [8].

2.2. Bitüm Modifikasyonu

Deneyde kullanılan 50/70 bitüm TÜPRAŞ rafinerisinden temin edilmiştir. Bitüme % 1-5 aralığındaki oranlarda, SBS fiziksel olarak katılmasıyla beraber Elvaloy RET'in bitüm içindeki asfaltinin karboksilik asit grubuyla kimyasal tepkime vererek katılması sağlanmıştır. Bitümün elastikiyet ve yük altında dayanımının artırılması hedeflenmiştir.

2.2.1. Deneysel Çalışma

2.2.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasalların Teknik Özellikleri

2.2.1.1.1. Elvaloy RET'in Teknik Özellikleri

Çizelge 1. Elvaloy RET'in teknik özellikleri [1]

Fiziksel özellikler	Değerler	Test yöntemleri
Yoğunluk	0,94 g/cm ³	
Eriyik akış hızı (190 °C/2,16 kg)	8 g/10 dak	ASTM D1238 ISO 1133
Isıl özellikler	Değerler	Test yöntemleri
Erime noktası	72°C	
Süreçteki en yüksek sıcaklık	280°C	

2.2.1.1.2. Stiren Butadien Stiren (SBS)'in Teknik Özellikleri

Çizelge 2. SBS'nin teknik özellikleri [9]

Özellik	Test yöntemi	Birim	Tipik değer
Eriyik akış hızı 200°C/5 kg	ISO 1133	g / 10 dak.	< 1
Özgül ağırlık	ISO 2781		094
Yığın yoğunluğu	ASTM D1895 B metodu	mg/m ³	0,3 (F)
Yığın yoğunluğu	ASTM D1895 B metodu	mg/m ³	0,4 (S,U,M,MU)
Sertlik	ISO 868	Shore A (30s)	72
Gerilme direnci ^[b]	ISO 37	MPa	33
Kopma anında uzama ^[b]	ISO 37	%	880
%300 modül ^[b]	ISO 37	MPa	2,9

^[b]Toluen çözeltilisinde şekillendirilmiş filmler üzerinde ölçülmüştür.

2.2.1.1.3. Elvaloy RET'in Bitüm İçindeki Asfaltinin Karboksilik Asit Grubuyla Kimyasal Tepkimeyi Hızlandıran Polifosforik Asit'in Teknik Özellikleri

Polifosforik asidin genel formülü $n > 1$ için $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 'dir. Deneyin 4. saatinde 2 numune alındıktan sonra sisteme ilave edilerek tepkimenin oluşum zamanını 24 saatten 6 saate kadar düşürür.

Çizelge 3. Polifosforik asidin teknik özellikleri [10]

Fiziksel durum	Sıvı
Görünüm	Kıvamlı
Renk	Renksiz-soluk yeşil
PH	<2
Erime noktası	16-30°C
Kaynama noktası	310°C
Özgül yoğunluğu (25 °C)	1920 kg/m ³
Suda çözünürlüğü	Çözünür, reaktiftir
Organik çözücülerdeki çözünürlüğü	Alkollerde çözünür, reaktiftir
Dinamik viskozitesi	25°C'de 840 mPa 100°C'de 35 mPa.s

2.2.1.2. Deneysel Çalışmanın Yapılışı

50-70 AC li bitüm 2- 3 kg arası tartılır, aşağıdaki işlemler yapılarak devam edilir.

Başlangıç: 220 °C'ye kadar bitüm ısıtılır, yüzdesi belli olan SBS içine katılır ve 90 devir/dk devirle sürekli karıştırılır.

- 1. saat: SBS'in bitümde eritilmesine devam edilir.
 - 2. saat: SBS'in bitümde eritilmesine devam edilir, sıcaklık 195 °C'e düşürülerek yüzdesi belli olan Elvaloy RET ilave edilir.
 - 3. saat: SBS ve Elvaloy RET içeren 1. numune alınır.
- Her iki modifiyer iyice karıştırıldıktan sonra;
- 4. saat: 2.numune alınır, yüzdesi belli olan süper polifosforik asitten katılarak Elvaloy RET'in asfaltenik asitle tepkimesi hızlandırılır.
 - 5. saat: 3. numune alınır.
 - 6. saat: 4.numune alınır
 - 7. saat: 5. numune alınır
 - 8. saat: 6. numune alınır

Deney yapılan numunelere penetrasyon testleri yapılır. Değişik karışımlardaki testlerdeki numunelerin modifikasyonun aşamalarındaki gelişimi ve değişimi incelemek için gereklidir;

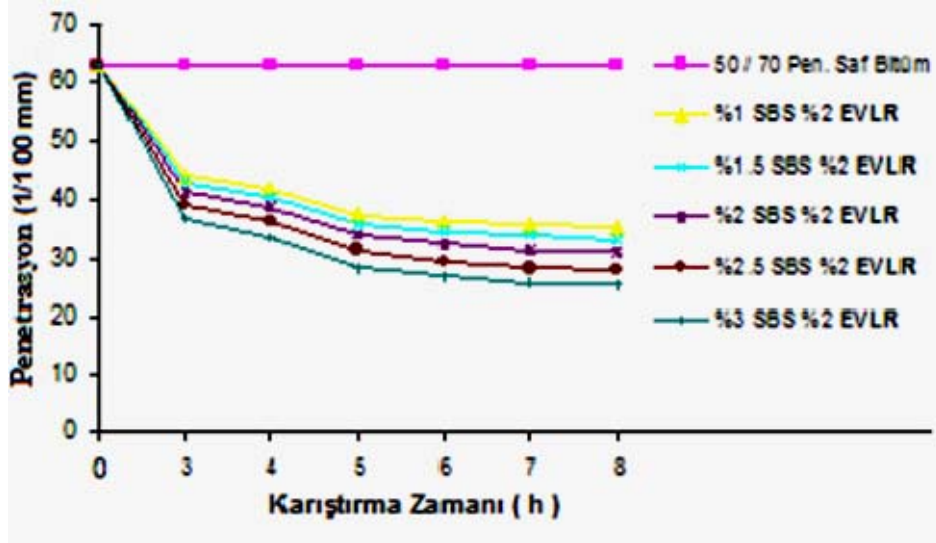
- 1. numune SBS ve Elvaloy RET 'in karışımının değerlerini test etmek için elde edilir.
- 2. numune süper polifosforik asitin Elvaloy RET ve asfaltenik asit tepkimesinin hızlanmasıyla değişen özellikleri test etmek için elde edilir.
- 3. numune SBS ve Elvaloy RET karışımından, Elvaloy RET'in asfaltenin karboksilik asit grubuyla kimyasal tepkimeye girmesiyle değişen fiziksel özellikler test edilir.
- 4. numune 3. numunedeki değişimlerin devam edip etmediği gözlemlenir.
- 5. numuneyle tepkime sonlanmaya yaklaştığı gözlemlenir.
- 5. numune ile 6. numune değerlerinin birbirine yakın olması durumunda tepkimenin bittiğini belirlemek için incelenir.

2.3. DENEYSEL ÇALIŞMA TEST SONUÇLARI

2.3.1. Penetrasyon Testi

Bitümlü bağlayıcıların kıvamlılığı é penetrasyon deneyi ile tayin edilir. Penetrasyon; özellikleri belli bir iğnenin belirli yük altında, belli bir süre içinde, belli sıcaklıkta bağlayıcıya dikey doğrultuda batma uzunluğudur.

Yapılan test sonucu penetrometrede okunan değerler aşağıdaki grafikte görülmektedir.



Şekil 3. SBS ve Elvaloy RET (EVLRL) ile modifiye edilen 50/70 bitüme ait penetrasyon değerleri

50/70 saf bitümün penetrasyon değeri 63 bulunmuştur, bitüm içeriğindeki SBS oranı arttıkça penetrasyon değerlerinde düşme olmuştur. SBS'in katılmasıyla penetrasyon değerinin azaldığını göstermektedir. Penetrasyon değerlerinde gerçekleşen azalma, yüzdesi belli benzer SBS konsantrasyonlu diğer çalışmalardaki penetrasyon azalması değerinden daha fazla penetrasyon düşüşü Elvaloy RET'in bitüme katılması ve tepkimesinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

2.3.2. Yumuşama Noktası

Yumuşama noktası genel olarak; bir su banyosu içine yerleştirilmiş ve üzerinde bir bilye bulunan standart bir kalıp içerisindeki bitümlü malzemenin, belirli bir hızla ısıtılması sonucunda yumuşayarak tabana değdiği anda termometreden okunan sıcaklık olarak tanımlanabilir.

Yapılan test sonucu numunelerin yumuşama noktası değerleri aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 4. SBS ve Elvaloy RET (EVLr) ile modifiye edilen 50/70 bitüme ait yumuşama noktası değerleri

Test Numarası	%1 SBS %2 EVLR Yumuşama Noktası °C	%1.5 SBS %2 EVLR Yumuşama Noktası °C	%2 SBS %2 EVLR Yumuşama Noktası °C	%2.5 SBS %2 EVLR Yumuşama Noktası °C	%3 SBS %2 EVLR Yumuşama Noktası °C
1.Num.	62	63	64	66	68
2.Num.	63	64	66	68	71
3.Num.	67	68	70	73	77
4.Num.	69	70	72	75	79
5.Num.	70	71	73	76	80
6.Num.	71	72	74	77	81

2.3.3. Bitümlü Bağlayıcıların Isıya Karşı Duyarlılığını (Penetrasyon İndeksi)

Bitümlü bağlayıcıların ısıya karşı duyarlılıkları, karışım hazırlama sırasında enerji ve süre bakımından, uygulamada ise kaplamaların yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyon ve düşük sıcaklıklarda ısıl çatlak oluşumu bakımından büyük önem arz etmektedir. Isı duyarlılığı düşük bağlayıcılar karışım hazırlama sırasında olumsuzluklara neden olmasına rağmen kaplama performansının artmasını sağlamaktadır. Bitümlü bağlayıcıların ısıya karşı duyarlılığını saptamak amacıyla yumuşama noktası ve standart penetrasyon deney sonuçları kullanılarak Penetrasyon İndeksi (PI) değeri belirlenmektedir [12].

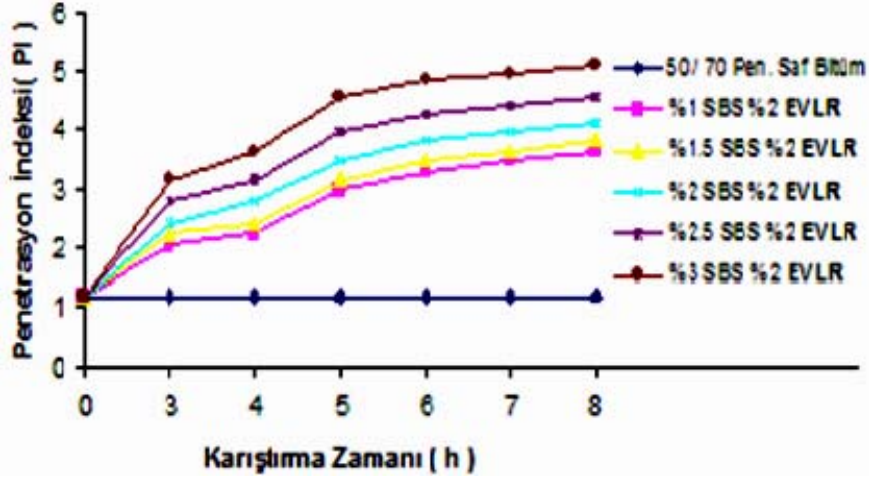
$$A = (\log 800 - \log P_{25}) / (T_{YN} - 25) \quad (1)$$

$$PI = (20 - 500A) / (1 + 50A) \quad (2)$$

Formüldeki P_{25} , bitümün 25°C'deki penetrasyon değerini, T_{YN} ise yumuşama noktasını göstermektedir. Bitümlü bağlayıcıların ısıya karşı duyarlılıkları arttıkça PI değerleri azalmaktadır. Penetrasyon İndeksi'nin 2'den küçük olması bitümün ısıya çok duyarlı olduğunu, 2'den büyük olması ise ısıya karşı az duyarlı olduğunu göstermektedir.

50/70 saf bitümün yumuşama noktası değeri 48 °C belirlenmiştir. Bitüm içeriğindeki SBS ve Elvaloy RET (EVLr) oranı arttıkça penetrasyon indeksinin belirgin olarak bir artış olduğu belirlenmiştir. Saf bitümün ısıya karşı duyarlı olduğunu, bitüm içerisindeki SBS ve Elvaloy REY (EVLr) oranı arttıkça bitümün sıcaklığa karşı duyarlılığını azaldığı belirlendi.

Yapılan test sonuçlarıyla penetrasyon indeksi hesaplanarak penetrasyon indeksinin zamanla değişimi aşağıdaki grafikte görülmektedir.



Şekil 4. SBS ve Elvaloy RET (EVL) ile modifiye edilen 50/70 bitüme ait penetrasyon indeksi grafiği

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bitümün modifiyesinde heteropolimer (SBS) ve reaktif terpolimer (Elvaloy RET) kullanıldı. Bitümün heteropolimer ve reaktif terpolimer ile modifiye edilen numuneleri penetrasyon, testlerine tabi tutularak çıkan sonuçlar değerlendirilmiştir.

Saf bitüme bitümle reaksiyona giren Elvaloy RET ve bitüme fiziksel karışan SBS (Kraton D1101) ilave edilmesiyle son üründe saf bitümlü bağlayıcıya göre penetrasyon değerinin azaldığı belirlendi. Penetrasyon değerlerindeki azalmanın katılan SBS (Kraton D1101)'den ve özellikle oksijenden dolayı bitümün sertleşmesini geciktirmede etkili olan reaktif terpolimer (Elvaloy RET)'den kaynaklandığı bilinmektedir. Penetrasyon testinde öncelikle başlangıçtan itibaren 2 saat süreyle SBS'nin eritilmesiyle penetrasyon değerinde oldukça önemli oranda bir azalma görülmüştür, ortama Elvaloy RET'in katılmasından sonra eklenen katalizör polifosforik asitin 4. saatten 5. saate doğru Elvaloy RET'in tepkimeye girmesinden kaynaklı penetrasyon değerinde bir azalmanın olduğu belirgin bir şekilde tespit edilmiştir. Penetrasyon indeksi öncelikle başlangıçtan itibaren 2 saat süreyle içinde SBS'nin eritilmesiyle penetrasyon indeksi değeri önemli ölçüde bir artma görülmüştür, ortama Elvaloy RET'in katılmasından sonra eklenen katalizör polifosforik asitin 4. saatten 5. saate doğru Elvaloy RET in tepkimesinden kaynaklı penetrasyon indeksi değerinde artışa neden olduğu belirgin bir tespit edilmiştir. 50/70 saf bitümün penetrasyon indeksi 1.28 iken diğer bir deyişle sıcaklıktan oldukça etkilenirken, SBS ve Elvaloy RET ile modifiye edilen bitüm en düşük 2.04 en yüksek 5.11 gibi değerlere ulaşarak sıcaklıktan çok az etkilenen bitüm olacağı tespiti yapılmıştır.

Bu çalışmada SBS ve Elvaloy RET ile modifiye edilen bitümün penetrasyon değerleri azalttığını ve penetrasyon indeksini arttırdığı tespit edilmiştir. Penetrasyon azalmaya bağlı olarak modifiye edilmiş bitümün; sıcaklığa karşı dayanımının arttığını, daha uzun kullanım ömrüne sahip olacağı belirlenmiştir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] M. Ilıcalı, S. Tayfur, H. Özen, “The Effects of SBS Additives on the Properties of Bituminous Binders”, EUROASPHALT&EUROBITUME Congress Spain, 20 September, 2000.
- [2] <http://www.e-kutuphane.imo.org.tr/pdf/11160.pdf> [Erişim Tarihi: Eylül 24, 2009].
- [3] Cont, Y., Huang, W., Liao, K., “Compatibilty Between SBS and Asphalt”, Petroleum Science and Technology, 26: 346-352., 2008.
- [4] Keyvanklıoğlu, N. “Köprüler ve Viyadüklerde Kullanılan Modifiye Asfalt Bazlı Yalıtım Örtüsü”, I. Asfalt Sempozyumu, 1996, pp 176-183, Ankara
- [5] http://www2.dupont.com/Elvaloy/en_US/assets/downloads/elvaloy_4170.pdf [Erişim Tarihi: Eylül 6, 2009].
- [6] M.W. Witczak, I. Hafez., and X. Qi., “Laboratory Characterization of Elvaloy Modified Asphalt Mixtures”, Vol 1. Technical Report, June 1995, pp 1-13
- [7] Keyf, S., Özen, H. “Terpolimerle Bitüm Modifiyesi Test Sonuçlarının İncelenmesi”, UKMK 6, 6. Ulusal Kim. Müh. Kong. 2004, KT -117,
- [8] Sengöz, B. ve Isıkyakar, G., “Evaluation of The Properties and Microstructure of SBS and EVA Polymer Modified Bitumen”, Construction and Building Materials, Volume 22, Issue 9, Pages 1897-1905, 2008.
- [9] <http://docs.kraton.com/pdfDocuments/2009091710530834364453.PDF> [Erişim Tarihi: Ekim 16, 2009].
- [10] http://www.thermpos.com/Brochures/~/_media/Pdf/brochure/Brochure01%20pdf.ashx [Erişim Tarihi: Eylül 26, 2009].
- [11] Keçeciler, A. F., Akkol, G., Gümrükçüoğlu, A. ve Gökçe, A. F., “Bitümlü Malzemeler Laboratuvar El Kitabı”, Araştırma Dairesi Başkanlığı, Ankara, 1990.
- [12] Yılmaz, M., Ahmedzade, P., “Saf ve sbs modifiyeli bitümlü bağlayıcıların kısa dönem yaşlanmadan sonraki özelliklerinin iki farklı yaşlandırma yöntemi kullanılarak incelenmesi”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 23, No 3, 569-575, 2008.