



POLİFOSFORİK ASİT (PPA) MODİFİYE BİTÜMÜN FİZİKSEL VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

İslam GÖKALP*

Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü,
Adana, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>Modifiye bitüm.</i> <i>Polifosforik asit.</i> <i>Penetrasyon.</i> <i>Yumuşama noktası.</i> <i>Viskozite.</i> <i>Reoloji.</i>	Gelişen otomotiv endüstrisine, artan nüfusa ve nüfusun araç talebine bağlı olarak trafiğe çıkan araç sayılarının da belirgin bir yükseliş söz konusudur. Geleneksel bitümler ile inşa edilen yol kaplamaları, ağır taşıt trafiği ve zorlayıcı çevresel koşullar altında beklenen yapısal ve/veya fonksiyonel performansı gösterememektedirler. Yol üst yapısında beklenen performansı sağlamak ve bitüm özelliklerini iyileştirmek amacıyla bitümler doğal, atık veya ticari amaçla üretilen çeşitli katkıları ile modifiye edilmektedir. Bu çalışmada, 70/100 penetrasyon grubuna sahip bitüm %0,5 ile %5,0 arasında değişen altı farklı oranda Polifosforik Asit (PPA) ile modifiye edilmiştir. Saf ve PPA modifiye bitüm numunelerine yumuşama noktası, penetrasyon, dört farklı sıcaklıkta Brookfield dönel viskozimetre testi uygulanmıştır. Saf, modifiye ve kısa-dönem yaşlandırılmış bitüm numunelerinin kompleks kesme modülü ve faz açısı değerleri reolojik testlerden biri olan dinamik kesme reometresi (DSR) testi ile belirlenmiştir. Ayrıca, bitüm numunelerinin ısı hassasiyetleri penetrasyon indeksi ile karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklıkları dönel viskozimetre testi sonuçları üzerinden tayin edilmiştir. Sonuç olarak PPA katkısının bitümün hem fiziksel hem de reolojik özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirmiştir. Modifikasyon ile beraber bitümün yumuşama noktası ve viskozitesi yükselmiş, penetrasyon ve ısı hassasiyeti düşmüştür. DSR testi ile yapılan reolojik incelemede, bitümün tekerlek izine karşı direnci PPA modifikasyonu ile arttığı görülmüştür.

INVESTIGATION THE PHYSICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYPHOSPHORIC ACID (PPA) MODIFIED BITUMEN

Keywords	Abstract
<i>Modified bitumen.</i> <i>Polyphosphoric acid.</i> <i>Penetration.</i> <i>Softening point.</i> <i>Viscosity.</i> <i>Rheology.</i>	Due to growing automotive industry, increasing population, the demand on vehicle ownership, there is an obvious increasing in number of vehicle introducing to traffic. Pavement constructed with conventional bitumen cannot meet the desired structural and functional performance under the hard traffic loads and environmental conditions. To provide the desired performance and to improve the bitumen characteristics, bitumen are modified with numerous natural, waste and commercially produced additives. The bitumen in class of 70/100 penetration grade was modified with Polyphosphoric Acid (PPA) in six different rates range between 0.5% and 5.0%. Softening point, penetration and Brookfield viscometer tests at four different temperatures were applied on bitumen samples. Dynamic Shear Rheometer test was conducted to find out complex modulus and phase angle of base, modified and short-term aged bitumen samples. In addition, the thermal sensitivities of bitumen were figure out by penetration index and mixing and compaction temperatures of bitumen samples were determined with the results of rotational viscometer test results. As a results PPA additive changes the physical and rheological properties, significantly. Softening point and viscosity of bitumen increases, while that of penetration and thermal sensitivity decreases. The rheological assessment done with DSR test showed that the rutting resistance of bitumen increases with PPA addition.

* İlgili yazar / Corresponding author: islammgokalp@gmail.com, +90-322-455-0000

Alıntı / Cite

Gökalp, İ. (2021). Polifosforik Asit (PPA) Modifiye Bitümün Fiziksel ve Reolojik Özelliklerinin Araştırılması, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 9(3), 785-795.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

İ. GÖKALP, 0000-0003-3198-3508

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	13.04.2021
Revizyon Tarihi / Revision Date	28.04.2021
Kabul Tarihi / Accepted Date	22.06.2021
Yayın Tarihi / Published Date	21.09.2021

1. Giriş (Introduction)

Bitüm; karbon, hidrojen, nitrojen, sülfür, oksijen kimyasal elementler ve az miktarda olsa da çeşitli metaller barındıran organik bir malzemedir. Katı ve/veya yarı katı formda doğal olarak temin edilebilen bitüm, aynı zamanda ham petrolün işlem görmesi sonrasında ve kömürün karbonizasyonu işlemi sırasında yan ürün olarak elde edilebilmektedir. Bitüm, ısıya karşı duyarlı bir malzemedir. Yüksek sıcaklıklarda akıcı bir forma, oda koşullarında ise katı veya yarı katı forma sahip olan bitümün farklı amaçlar doğrultusunda (çatı ve su yalıtımı, su yapılarında sızdırmazlık tabakası ve demir-çelikten üretilen boru ve hatlarının korozyona karşı korunması, sıcak karışım asfalt, vb.) kullanıldığı bilinmektedir. Böylelikle, bitümün ekonomik değeri yüksek olan bir yapı malzemesi olduğu söylenebilir (Gökalp, vd., 2019). Bitümlü bağlayıcılar agregalar ile beraber kullanılarak yol üstyapısını oluşturmaktadır. Bitümün üstyapıyı oluşturan sıcak karışımın içerisindeki oranı her ne kadar az olsa da (%4-7) yol üstyapısının yapısal ve fonksiyonel performansı üzerinde oldukça etkilidir (Gökalp ve Uz, 2019).

Hızla büyüyen otomotiv endüstrisi ile beraber araç sahipliği oranı artmaktadır. Toplumun güvenli, konforlu ve ekonomik bir şekilde seyahat imkânı verecek yol ağına olan ihtiyacı ve beklentisi bu bağlamda yükselmiştir. İhtiyacın hâsıl olduğu bölgelerin çevresel ve trafik koşullarına dayanabilecek kalitede yol üstyapısının inşa edilmesi, sürdürülebilir bir ulaşım ağının oluşturulması açısından oldukça önemlidir. Gerek ülkemizde gerekse dünya çapında yol ağları %90 oranında esnek üstyapılardan oluşmaktadır. Esnek üstyapı malzemelerinden olan bitümlü bağlayıcıların kaynakları ve elde edilme süreçlerindeki farklılık, fiziksel, kimyasal, mekanik ve reolojik özelliklerinde farklılık oluşturmaktadır. Uygun özelliklere sahip bitümün yol üstyapı inşaatında kullanılmasıyla, üstyapıdan beklenen yapısal ve fonksiyonel performans temin edilebilmesi, yol yüzeyinde olağan bozulmaların görülme sıklığının düşürülebilmesi ve böylelikle uzun ömre sahip bir yol üstyapısı sağlanabilmesi mümkün olacaktır (Gökalp, vd., 2018). Zira bitümlü bağlayıcı inşaatın yapılacağı bölgenin zorlayıcı çevresel ve trafik koşullarına karşı dayanıklı olması beklenmektedir.

Günümüzde değişen iklim, artan nüfus, büyüyen otomotiv endüstrisine bağlı olarak çeşitliliği artan araç türleri yol üstyapısından daha yüksek performans beklentisi oluşturmuştur. Bu beklentileri karşılamakta geleneksel bitümlü bağlayıcıların yetersiz kaldığı görülmüştür (Rossi, vd., 2015). Bu nedenle, beklentileri karşılayacak dayanıma sahip bitümlü bağlayıcıların temin edilebilmesi veya geliştirilip üretilmesi gerekmektedir. Bunu sağlamak için bir dizi fiziksel ve/veya kimyasal işlemler ile bitümün özelliklerinin iyileştirilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bunu gerçekleştirmek için bitümün çeşitli doğal ürünlerle, evsel/endüstriyel atık ürünlerle ve/veya ticari amaçla geliştirilen kimyasal ürünlerle modifiye edilebilmesine yönelik araştırmalar uzun yıllardır yapılmaktadır (Gökalp vd., 2019).

Polifosforik asit (PPA) katkısı gıda, metal, inşaat, ilaç, kozmetik vb. gibi birçok sektörde kullanılan bir üründür. Bu çalışma kapsamında, ticari amaçla geliştirilen PPA farklı oranlarda bitüm ile karıştırılarak saf bitümün modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bitüm bağlayıcıların modifikasyonunda PPA katkısı kullanımı birçok uluslararası çalışmada (Edwards vd., 2006; Baldino vd., 2012; Liu, vd., 2018) değerlendirilmiş olup farklı katkıları ile uyumu ve üstyapının yapısal ve fonksiyonel performansına olan etkisi ilgili çalışmalarda araştırılmıştır. Güncel ve geçmiş uluslararası çalışmaların bazılarında bu çalışma kapsamında aşağıdaki gibi yer verilmiştir.

Orange vd., (2004) tarafından yapılan çalışmada farklı kaynaklardan elde edilen bitümleri %15 (bitümün ağırlığına) oranında SBS ve EVA polimerler ile modifiye etmiş, modifiye edilen bitümlere sonrasında %0,2; 0,4 ve 0,6 oranlarında PPA katkısı ile ilave edilmiştir. Çalışmada aynı zamanda her bir modifikasyon parametresi ile bitümlü sıcak karışım (BSK) numuneleri de üretilmiştir. Modifiye bitümlerin ve BSK numunelerinin özellikleri farklı test yöntemleri ile araştırılmış, PPA katkısı ile üretilen modifiye bitüm ve BSK numunelerinin soyulma, tekerlek izi, neme karşı direncinin diğerlerine nazaran daha yüksek olduğu belirtilmiştir, PPA katkısının bitümün viskozitesini ve modifiye bitümlerin depolama kararlılığını iyileştirdiği ifade edilmiştir. Kodrat vd., (2007) ve Fee vd., (2010) yaptıkları çalışmalarda, PPA katkısının Yüksek Performanslı Asfalt Kaplama (Superior Performing Asphalt Pavement: Superpave) sınıflandırması üzerinde etkili olduğu, düşük bir oranda PPA katkısı ile modifiye edilen bitümün Superpave sistemine göre performans sınıfının değiştiği rapor edilmiştir. PPA katkılı bitümlerin yüksek sıcaklık performanslarının saf bitümlere ve bazı polimer modifiye bitümlere kıyasla daha iyi sonuç verdiği

belirtilen çalışmalarda, bitümlerin düşük sıcaklık performanslarında ve yaşlanma davranışları üzerine olan etkisinin ise belirgin bir farklılık görülmediğine yer verilmiştir. Çalışmalarda aynı zamanda PPA modifiye bitümlerin yorulma dayanımı saf bitümlere kıyasla daha düşük seviyede kaldığı vurgulanmıştır. Miknis ve Thomas (2008) tarafından nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile PPA modifiye bitümün farklı zaman periyotları için rezonans karakteristiğinde meydana gelen değişimi ve reaktif ter-polimerlerden olan Elvaloy ile reaksiyona girip girmediği araştırılmıştır. Spektroskopi sonuçlarında, PPA' nın başlangıçta ortofosforik asit, sonrasında orta ve son grup fosfat atom gruplarının görüldüğü ifade edilmiştir. Ancak uzun süre rezonans etkisi altında kalan PPA modifiye bitümün tekrar ortofosforik asit atomlarının NMR spektroskopisine belirlendiğine işaret edilen çalışmada Elvaloy ile PPA' nın reaksiyona girmediğine vurgu yapılmıştır. Xiao vd., (2014) tarafından belli oranlarda SBS, okside edilmiş polietilen polimerleri ve PPA ile modifiye edilen bitümlü bağlayıcıların düşük ve yüksek sıcaklık performansları reolojik test yöntemleri ile araştırılmıştır. Bitüm ağırlığınca %0,5 oranında kullanılan PPA katkısının etkisi çalışmada kullanılan her bir polimerin %1'lik oranında gösterdiği etkiye denk geldiği vurgulanmıştır. Zhang vd., (2018) tarafından PPA ve EVA ile modifiye edilen bitüm özellikleri araştırılmış, %5 oranında EVA ve %0,75 oranında PPA katkısı ile modifiye edilen bitümde meydana gelen değişimler şu şekilde belirtilmiştir. EVA modifiye bitümün PPA katkısı ile beraber yüksek sıcaklık performansı iyileşmiştir. EVA polimerinin asit reaksiyonu nedeniyle bir kısmı modifikasyon içerisinde çözünmemiştir. EVA ve PPA molekülleri arasında hidroliz reaksiyonu gerçekleşmiştir. Qian vd., (2019) çalışmalarında öğütülmüş kauçuk (%9,0) modifiye bitüme PPA(%0,0-2,0) katkısının ilave edilmiştir. PPA katkısının eklenmesi ile beraber kauçuk modifiye bitüm özelliklerinde meydana gelen değişim geleneksel ve reolojik testlerin yanı sıra kimyasal analiz yöntemleri ile araştırılmıştır. Çalışma sonucunda öğütülmüş kauçuk modifiye bitümün reolojik özelliklerinin geliştirilmesinde ve modifiye bitümün depolama kararlılığının iyileştirilmesinde PPA katkısının oldukça etkili olduğunun altı çizilmiştir.

Bu çalışma kapsamında %0,5 ile %5,0 (bitüm ağırlığınca) arasında altı farklı oranda PPA kullanılarak 70/100 penetrasyon sınıflı bitüm modifiye edilmiştir. Modifiye bitümler fiziksel bitüm testlerine (yumuşama noktası, penetrasyon ve viskozite) tabi tutulmuştur. Bu test yöntemlerin çıktıları kullanılarak modifiye bitümleri ısıl hassasiyeti penetrasyon indeksi belirlenmiş, modifiye bitümlerin sıcak kaplama inşaatında kullanımı noktasında karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklıkları belirlenmiştir. PPA modifiye bitümlerin reolojisindeki değişimi belirlemek amacıyla, dinamik kesme reometresi (DSR) kullanılmış ve bu test ile numunelerin kompleks kesme modülü ve faz açısı değerleri farklı sıcaklıklar için ortaya konmuştur. Bu iki parametre üzerinden PPA modifiye bitümlerin farklı sıcaklıklarda visko-elastik davranışında ve tekerlek izine karşı dirençlerinde ve Superpave sistemine göre yüksek sıcaklık sınıfında bir değişim olup olmadığı değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

Bu bölümde, çalışmada kullanılan malzemelere ve malzemelerin temel özelliklerine ve takip edilen test yöntemlerine yer verilmiş olup, test yöntemlerinin uygulanma esaslarına kısaca değinilmiştir.

2.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada kullanılan bitümlü bağlayıcı 70/100 penetrasyon sınıfına sahiptir. Bitüm numuneleri Karayolları Genel Müdürlüğüne bağlı Karayolları 5. Bölge Müdürlüğü çatısı altında hizmet veren ve merkezi Adana'da olan Bitüm şefliği üzerinden temin edilmiştir. İlgili birimler temin edilen bitümün kaynağının İzmir Aliağa rafinerisinde üretilen bitüm olduğu bilgisini paylaşmış olup, bitümün sahip olduğu temel mühendislik özellikleri laboratuvar ortamında yapılan bir dizi test yöntemi ile belirlenmiştir. Bitümün temel mühendislik özelliklerini gösteren testlerden elde edilen sonuçlar Tablo 1' de paylaşılmıştır.

Tablo 1. Bitümün mühendislik özellikleri (Engineering properties of bitumen)

Testler	Birim	Standart	Sonuç
Penetrasyon	0,1 mm	ASTM D5	76,2
Yumuşama Noktası	°C	ASTM D36	49,0
Parlama Noktası	°C	ASTM D92	259,0
Uzama Miktarı	cm	ASTM D113	104,3
Viskozite (135 °C)	cP	ASTM D 4402	517,5
Viskozite (165 °C)			139,2

Çalışmada kullanılan PPA kurumsal bir firmadan, hibe olarak, temin edilmiştir. Firma tarafından verilen ürün kataloğunda çalışma kapsamında kullanılan PPA' ya ait teknik özelliklere yer verilmiş olup, ilgili teknik özellikler Tablo 2' deki gibi sunulmuştur.

Tablo 2. PPA'nın özellikleri (Properties of PPA)

Özellik	Durum
Fiziki Hal	Sıvı
Görünüm	Kıvamlı
Renk	Renksiz - Buz Beyazı
PH	< 2
Koku	Kokusuz
Yoğunluk	2060 kg/m ³
Suda Çözünürlüğü	Çözünür
Organik Çözücülerde Çözünürlüğü	Çözünür (Alkoller)
Kaynama Noktası	> 300 °C
Erime Noktası	15 - 30 °C

Bu çalışmanın bulgular ve tartışma kısmında her bir bitüm numunesine ait sonuçlar tanımlanan numune kodları üzerinden sunulmuştur. Bu doğrultuda her bir numune için kodlama sistemi geliştirilmiştir. Çalışmada kullanılan bitüm numunelerinin kodlarına ilişkin bilgiler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Bitüm numunelerinin kodları (Codes of bitumen samples)

No	Numune Kodu	Modifikasyon Parametreleri
1	SB	Saf bitüm
2	PPAM-0,5	Saf bitüm + %0,5 PPA
3	PPAM-1	Saf bitüm + %1 PPA
4	PPAM-2	Saf bitüm + %2 PPA
5	PPAM-3	Saf bitüm + %3 PPA
6	PPAM-4	Saf bitüm + %4 PPA
7	PPAM-5	Saf bitüm + %5 PPA

2.2. Modifikasyon işlemi (Modification process)

Bu çalışmada kullanılan bitümün PPA ile modifiye edilmesi aşağıda verilen işlemler dizisi takip edilerek yapılmıştır. Modifikasyon işleminde takip edilen adımlar Kodrat vd., (2007), Fee vd., (2010) ile Gökalp vd. (2019) tarafından sunulan çalışmalar ışığında belirlenmiştir. Modifikasyonda takip edilen işlemler dizisi aşağıda verildiği gibidir.

- Saf bitüm 150 ± 5 °C'de 90 dakika kadar ısıtılarak akıcı hale getirilir,
- Akıcı hale getirilen bitüm numunesinden 500 gram kadar tartılarak bir metal kaba aktarılır,
- Metal kaba aktarılan bitümün katılaşmasını önlemek için numune dolu kap ısı kontrollü bir ısıtıcının üzerinde yerleştirilir,
- Bitüm ağırlığınca tanımlanan oranlarda tartılarak hazırlanan PPA numunesi, ısıtıcı üzerinde yerleştirilmiş olan bitümlü bağlayıcının üzerine eklenir,
- Isıtıcı 180±5 °C'ye kadar kademeli bir şekilde ayarlanarak metal kap ve bitüm arasındaki ısıl denge sağlanması için 30 dakika süresince herhangi bir işlem yapılmadan beklenir,
- PPA karışımı bitümün dakikada 2000 devir yapabilen üç bıçaklı geleneksel kanatlı bir karıştırıcı kullanılarak dakikada 800 dönme devrinde (rpm) olmak üzere 2 saat süresince karıştırılarak numuneler deneye hazır hale getirilir.

Yukarıda takip edilene modifikasyon işlem dizisi, her bir modifikasyon parametresi için ayrı ayrı tüm adımlar takip edilerek tekrar edilir.

2.3. Yöntem (Method)

2.3.1. Yumuşama noktası (Softening point)

Yumuşama noktası, bitümün ısıtılma noktasının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel bitüm testlerindedir. Yumuşama noktası deneyi, kademeli olarak artırılan homojen yayılımı sağlanmış ısıl bir ortam içerisinde yapılır. Deney, standart boyutlara sahip iki halka (yüzük), halkalar içerisine dökülen bitümlü bağlayıcı numuneleri, eş ve standart boyut ve ağırlıkta) bir yüklemeye (bilye) altında, bitüm numunesinin belli bir mesafe için akmasına dayanır. Deney sonuçları standartta belirtilen ve tekrar edilebilirlik şartlarını sağlayan sonuçlara üzerinden 0,2 °C yaklaşımı üzerine rapor edilir. Bu çalışma kapsamında, ASTM D36 standardı takip edilerek (ASTM, 2014) bitüm numunelerine yumuşama noktası testi yapılmıştır.

2.3.2. Penetrasyon (Penetration)

Penetrasyon testi, bitümlerin sınıflandırmasında kullanılan geleneksel bir test olma özelliğine sahiptir. Bitümlü bağlayıcıların oda koşullarındaki sıcaklıklarda kıvamını belirleyebilmek için geliştirilen penetrasyon testi, belli bir yük altında (100 veya 200 gram), özel boyutlara ve konik bir uca sahip olan standart bir iğnenin ve 5 saniye için bitüme serbest bir şekilde batmasına dayanır. Deney için bitüm numuneleri ısıtıldıktan sonra standart penetrasyon kaplarına hava kabarcıkları oluşturulmadan dökülüp oda koşullarında 1 ile 1,5 saat süre bekletilir. Sonrasında 25 °C su banyosunda 1 saat süreyle bekletilip teste tabi tutulur. En az üç okumanın yapılması gereken test 2 dakika içerisinde tamamlanmalıdır. Deney standartta belirtilen tekrar edilebilirlik şartlarını sağlayan sonuçlara sahip numunenin sonuçları raporlanır. Çalışma kapsamında, ASTM D5 standardı (ASTM, 2013) takip edilerek, 100 gram yükleme ve oda koşulları altında 5 saniye içerisinde yarı otomatik bir cihaz ile penetrasyon testi yapılmıştır.

2.3.3. Brookfield viskozimetre (Brookfield viscometer)

Bitümlü bağlayıcılar visko-elastik bir özelliğe sahip olup ilgili teknik şartnamelere uygun olarak hazırlanan agregalar ile belli oran ve sıcaklıklarda karıştırılarak esnek yol üstyapısını oluştururlar. Bitümler, gerek agregalar ile karıştırılması sırasında gerekse de hazırlanan BSK' nin yol platformuna serilip sıkıştırılması sırasında işlenebilir durumda olmalıdır. İşlenebilir bitüm katkı olmaksızın uygun sıcaklık ve viskozite ile elde edilebilir. Saf bitümlü bağlayıcılar üzerinde uygulanan. Homojen ve işlenebilir bir BSK üretimi ve uygulaması için önerilen sıcaklık değerlerine karşılık viskozite değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, ASTM D4402 standardı (ASTM, 2015) takip edilerek Brookfield dönel viskozite 110, 135, 150 ve 165 °C' de olmak üzere dört farklı sıcaklıkta, 100 rpm dönme hızında ve üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Aynı zamanda, 135 ve 165 °C' de elde edilen ölçüm sonuçları üzerinden bitümlerin karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklıkları belirlenmiştir.

2.3.4. Dinamik kesme reometresi (Dynamic shear rheometer)

Bitümün sabit yükleme koşulları altında ve farklı sıcaklıklarda visko-elastik özelliklerinin ortaya konabilmesi, bitümün yapısal özelliklerinin daha açık ortaya konmasını sağlayacaktır. DSR cihazı farklı sıcaklıklarda farklı yükleme koşulları altında bitümlü bağlayıcıların visko-elastik özelliğini ortaya koyabilmektedir. Reolojik test yöntemlerinde biri olan dinamik kesme reometresi (DSR) cihazının ölçüm prensibi, sabit plaka ile hareketli plakalar arasında belli yükseklik miktarınca yerleştirilen bitüm numunesinin hareketli plakanın tanımlanan frekanslarda salınımı ile bitümde meydana gelen burulma davranışına dayanmaktadır. Bu burulmaya karşı direncin yüksek olması numunenin daha elastik, düşük olması ise numunenin daha viskoz olduğunu göstermektedir. DSR şu bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlar:

- (1) ölçüm cihazı,
- (2) cihaza bağlı bilgisayar ve bilgisayar programı,
- (3) kompresör,
- (4) ölçüm milleri ve sabit ve hareketli plakalar (25 mm, 8 mm),
- (5) numune döküm kalıplarıdır (25 ve 8 mm).

Bu çalışma kapsamında ASTM D7552 kodlu standart (ASTM, 2009) takip edilerek bitüm numunelerine DSR ile testler yapılmıştır. DSR ile bitümlü bağlayıcının visko-elastik davranışı ilgili test sıcaklığında kompleks modül (G) ve faz açısı (δ°) ölçülerek belirlenmektedir. 90° faz açısı bitüm numunesi tam viskoz, 0° faz açısı ise bitümün tam elastik olduğuna işaret etmektedir. Aynı zamanda, G ve δ° arasında kullanılan bağıntılar ile bitümün hem fiziksel hem de reolojik özellikleri hakkında derin bilgi edilebilmek mümkündür. Nitekim herhangi bir yaşlandırma işlemine tabi tutulmayan veya kısa-dönem yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş saf veya modifiye bitümlerin tekerlek izine karşı direnci performansı kompleks modül değerinin $\sin(\delta^\circ)$ değerine bölünmesiyle belirlenir ve G^* ile gösterimi yapılır. Yaşlandırma işlemi görmemiş bitüm numuneleri için G^* değerinin 1000 Pa, kısa-dönem yaşlanmaya tabi tutulmuş bitüm numuneleri için G^* değerinin 2200 Pa altına düştüğü sıcaklık tekerlek izine karşı direncin yenilme sıcaklığı olarak tanımlanır. Superpave performans derecelendirme sistemine göre yenilme sıcaklığından bir önceki sıcaklık değeri ise performans sınıfı olarak belirtilir.

2.3.5. Kısa dönem yaşlandırma metodu (Short-term aging method)

Bitümlü bağlayıcıların kısa-dönem yaşlandırılması, Superpave performans derecelendirme sisteminde yer alan dönel ince film etüvü (RTFO) test metodu ile ASTM D2872 standardına uygun olarak laboratuvar ortamında yapılabilmektedir (ASTM, 2012). Bu test metodunda, bitüm belli boyutlarda olan cam kaplara 35 gram kadar döküldükten sonra, bitüm numuneleri ısıtmalı dönel bir fırın içerisinde 163 °C altında ve 10 devir döndürme hızında dakikada 4000 ml sıcak havaya toplamda 85 dakika maruz bırakılarak yaşlandırılır.

2.3.6. Penetrasyon indeksi (Penetration index)

Bitümlü bağlayıcılar ısıya karşı hassas bir yapı malzemesi olup elde edildikleri kaynağa ve/veya üretilme işlemlerine bağlı olarak ısıya karşı farklı hassasiyet gösterebilir. Bir bitümün ısıya karşı duyarlılık özelliği, bitümlü bağlayıcının kullanılacağı karışım için harcanacak enerji ve süreyi etkilemektedir. Bu açıdan, ısıya karşı hassasiyetin bilinmesi önem arz etmektedir. Bitümlü bağlayıcıların ısıl hassasiyetinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri penetrasyon ve yumuşama noktası test sonuçları tabanında geliştirilen penetrasyon indeksidir. Penetrasyon indeksi değeri aşağıda verilen 1 ve 2 numaralı denklemler kullanılarak belirlenmektedir (Hadiwardoyo vd., 2013). Bir bitümlü bağlayıcı için ideal penetrasyon indeksi değerlerinin (+) 2 ile (-) 2 arasındadır. Penetrasyon indeksi değerinin -2'den küçük olması bitümün ısıya karşı çok duyarlı olduğu, +2'den büyük olması ise ısıya karşı az duyarlı olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

$$A = \frac{[(\text{Log}800) - (\text{Log}P_{25})]}{T_{YN} - 25} \quad (1)$$

$$PI = \frac{20 - 500A}{1 + 50A} \quad (2)$$

Burada,

P25: Bitümün 25 °C'deki penetrasyon testi sonucunu,

T_{YN}: Yumuşama noktası testi sonucunu,

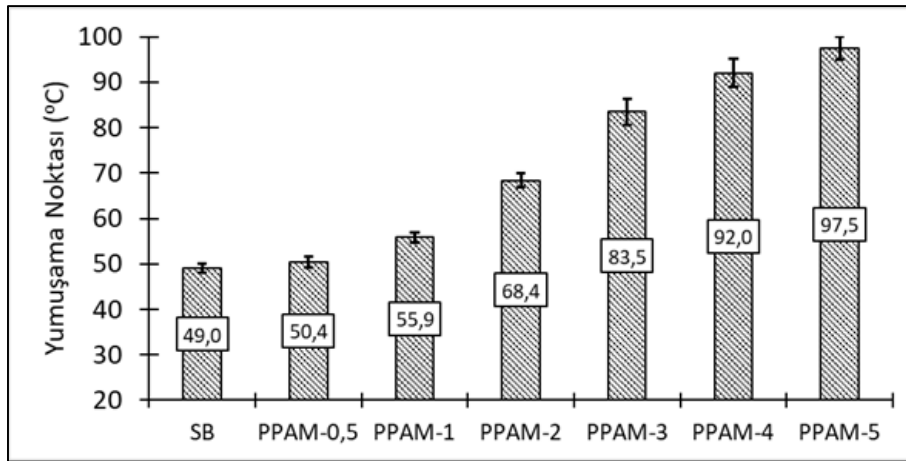
PI: Penetrasyon indeksini ifade etmektedir.

3. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

Bu bölümde, bitüm ağırlığınca % 0,5 ile % 5 arasında değişen altı farklı oranda PPA katkısı kullanılarak modifiye edilen bitümün özelliklerinde meydana gelen değişimlerin belirlendiği fiziksel ve reolojik testlere dair sonuçlar verilmiştir.

3.1. Yumuşama noktası testi sonuçları (Softening point test results)

Yaygın olarak kullanılan geleneksel test yöntemlerinden olan yumuşama noktası testi sonuçları altı farklı oranda PPA ile modifiye edilen bitüm numunelerine en az iki tekrarlı olmak üzere uygulanmış olup test sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.



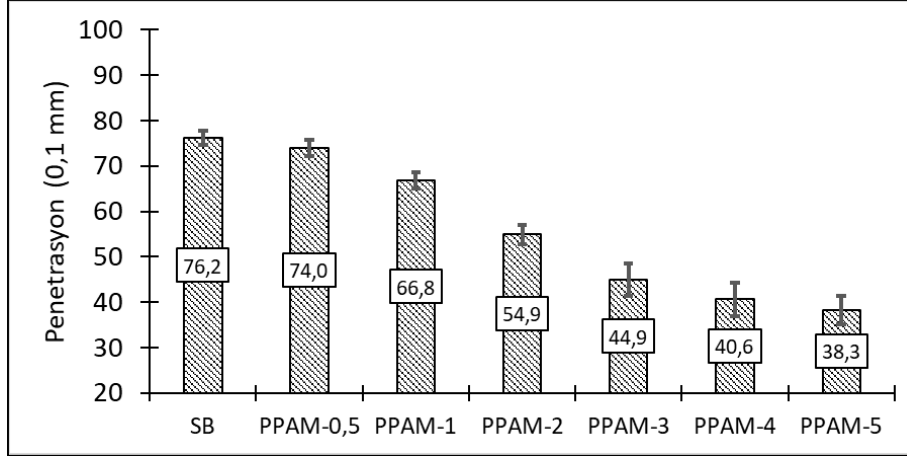
Şekil 1. Yumuşama noktası sonuçları (Softening point results)

Şekil 1'de verilen sonuçlar, PPA katkısı ile yapılan modifikasyonun bitümün yumuşama noktası üzerinde etkili olduğunu açıkça göstermektedir. Ancak, düşük oranlarda PPA katkısının yumuşama noktası üzerindeki etkisini daha az iken artan oranlarda PPA kullanımı etki seviyesi yükselmektedir. Nitekim oransal olarak saf bitüme göre yumuşama noktası değerindeki değişim oranı PPAM-0,5 için yaklaşık % 3, PPAM-5 için bu değişim yaklaşık oranı % 99 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, PPAM-1 ile PPAM-2 arasında 12,5 °C, PPAM-2 ile PPAM-3 arasında ise 15,1 °C yumuşama noktası değer farkı bulunmaktadır. Ayrıca, yumuşama noktasındaki değer farkları PPA katkı oranı

artıkça da azalan bir artış eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

3.2. Penetrasyon testi sonuçları (Penetration test results)

Bitümlü bağlayıcıların oda sıcaklığında sertliğinin veya kıvamının belirlenmesinde kullanılan diğer yaygın geleneksel testlerde olan penetrasyon testi, farklı oranlarda PPA ile modifiye edilen bitüm numunelerine en az iki tekrarlı olmak üzere uygulanmış, testlerden elde edilen sonuçlar Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. Penetrasyon testi sonuçları (Penetrasyon test results)

Şekil 2'de paylaşılan test sonuçlarından farklı oranlarda kullanılan PPA katkısının bitümün penetrasyon değerlerini farklı oranlarda etkilediği açıkça görülmektedir. Saf bitüme göre PPA katkılı modifiye bitümlerin penetrasyon değerlerindeki düşüş oranı, PPAM-0,5 için % 3, PPAM -1 için % 12, PPAM-2 için % 28, PPAM-3 için % 41, PPAM-4 için % 47 ve PPAM-5 için % 50 olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği üzere, PPA modifiye bitümleri yumuşama noktası sonuçlarındaki artış, penetrasyon değerlerinde azalışı meydana getirmiştir. Çünkü bitümün yüksek yumuşama noktasına sahip olması daha katı bir bitüm formu oluştuğunu göstermektedir. Test yöntemlerine bağlı karşılaştırma yapıldığında, farklı sayısal değerler görülecektir ki, bu olağan bir durumdur.

3.3. Brookfield viskozimetre testi sonuçları (Brookfield viscometer test results)

Gerek yumuşama noktası gerekse penetrasyon testi sonuçlarından PPA modifikasyonun bitümde daha katı bir form oluşturduğu görülmüştür. İlgili testler standartlarının işaret ettiği oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıktan başlayarak kademeli olarak artan sıcaklık koşullarında yapılmıştır. Bilindiği üzere düşük sıcaklıklarda bitüm katı hal formunda olmakta iken yüksek sıcaklıklarda ise akıcı yani viskoz hale gelen bir yapı malzemesidir. Bitümün viskoz davranışını ve yüksek sıcaklıklar altındaki işlenebilirlik düzeyini ve kıvamını ortaya koymak uygulayıcı ve araştırmacı için oldukça önemlidir. Bu durum gözetilerek, saf ve PPA modifiye bitümlerin her biri için dört farklı sıcaklıkta (110, 135, 150 ve 165 °C) viskozite ölçümü Brookfield dönel viskozimetre kullanılarak yapılmıştır. Her biri üç tekrarlı olarak yapılan testlere ait sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Viskozite testi sonuçları (Viscosity test results)

No	Numune Kodu	Test Sonuçları (cP)			
		110 °C	135 °C	150 °C	165 °C
1	SB	581,0±1,1	517,5±0,9	328,4±0,5	139,2±0,1
2	PPAM-0,5	598,4±2,0	533,0±1,8	338,3±1,3	143,4±0,6
3	PPAM-1	800,5±3,9	713,0±3,9	452,5±2,1	191,8±1,7
4	PPAM-2	1246,8±9,1	1110,5±8,0	704,7±8,9	298,7±2,1
5	PPAM-3	2085,1±10,9	1857,2±10,5	1178,5±9,2	499,6±6,3
6	PPAM-4	3635,5±12,9	3238,1±12,8	2054,9±12,4	871,0±7,0
7	PPAM-5	5133,2±19,0	4572,2±18,0	2901,5±14,1	1229,9±10,1

Tablo 4'te verilen sonuçlar, hem yumuşama noktası hem de penetrasyon testi sonuçlarını desteklemektedir. PPA ile modifiye edilen bitümün kıvamının arttığı yapılan viskozite testinde de görülmüştür. Zira düşük sıcaklıkta daha yüksek viskozite değerleri elde edilmiş yüksek sıcaklıklarda ise viskozite değerinin düştüğü belirlenmiştir. Bitümün ısıya karşı duyarlı olduğu ve artan ısı ile beraber daha akıcı bir hal aldığı, farklı ve yüksek sıcaklıklarda yapılan viskozite test sonuçlarından da açıkça görülmektedir. Genellikle bitümlü bağlayıcılar üzerinde uygulanan dönel viskozimetre deneyinde işlenebilirlik için 135°C'deki viskozite değeri 3 Pa.s veya 3000 centiPoise (cP) aşmaması istenmektedir. Bu durum göz önüne alındığında PPAM-4 ve PPAM-5 kodlu numuneler için belirlenen

viskozite değerleri 3000 cP' un üzerinde olduğundan dolayı %4 ve 5 oranında PPA katkısı ile yapılan modifikasyonun işlenebilirlik açısından uygun olmayacağı değerlendirilmektedir.

Bitümlü bağlayıcılar yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak sıcak kaplama imalatında kullanılmaktadır. Bitümün ısıtılıp diğer kaplama imalatında kullanılacak agrega ve katkıları ile karıştırılması ve sonrasında BSK' nın yola serilip sıkıştırılması için ideal sıcaklık koşullarının bilinmesi ve/veya belirlenmesi gerekmektedir. Çünkü yapısal ve fonksiyonel açıdan daha uzun ömürlü, dayanıklı ve sürdürülebilir bir yol üstyapısı için ideal koşullarda BSK imalatının ve yol inşaatının yapılması zorunludur. Bunun için bitümün karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklıkları belirlenmelidir. Bu iki sıcaklık bitümün kökenine, sınıfına ve imalat koşullarına ve modifiye edilmiş katkısının türü ve oranına bağlı olarak belirgin bir şekilde değişebilmektedir. Karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklık aralıklarının belirlenmesi noktasında ilgili ASTM standardında sırasıyla 170±20 cP ve 280±30 cP değerlerine karşılık gelen sıcaklık aralıkları önerilmiştir. Çalışma kapsamında önerilen bu ilke dikkate alınarak 135 ve 165 °C'de elde edilen viskozite değerleri kullanılarak karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklık aralıkları belirlenmiştir. Saf ve PPA modifiye bitümleri karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları Tablo 5'te verilmiştir.

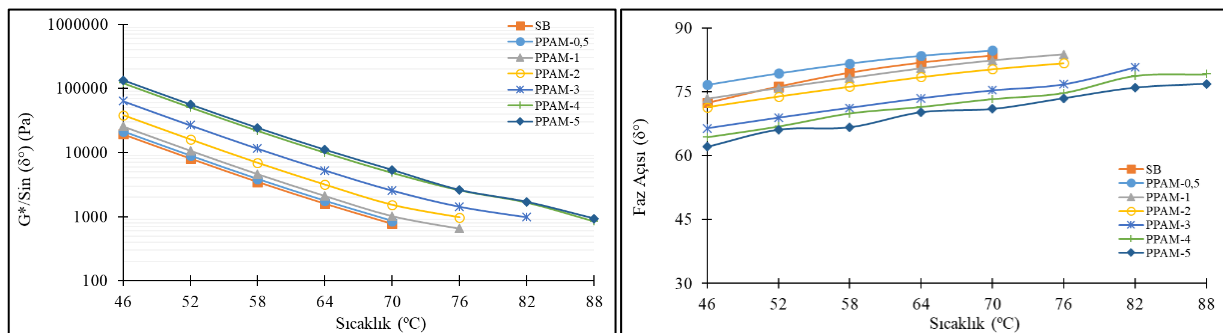
Tablo 5. Bitümlerin karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları (Mixing and compaction temperatures of bitumen)

No	Numune Türü	Sıcaklık (°C)					
		Karıştırma			Sıkıştırma		
		150 cP	170 cP	190 cP	250 cP	280 cP	310 cP
1	SB	164,1	162,6	161,0	156,2	153,8	151,5
2	PPAM-0,5	164,5	163,0	161,4	156,8	154,5	152,2
3	PPAM-1	167,4	166,3	165,1	161,7	159,9	158,2
4	PPAM-2	170,5	169,8	169,0	166,8	165,7	164,6
5	PPAM-3	172,7	172,3	171,8	170,5	169,9	169,2
6	PPAM-4	174,1	173,9	173,6	172,9	172,5	172,1
7	PPAM-5	174,7	174,5	174,3	173,8	173,5	173,3

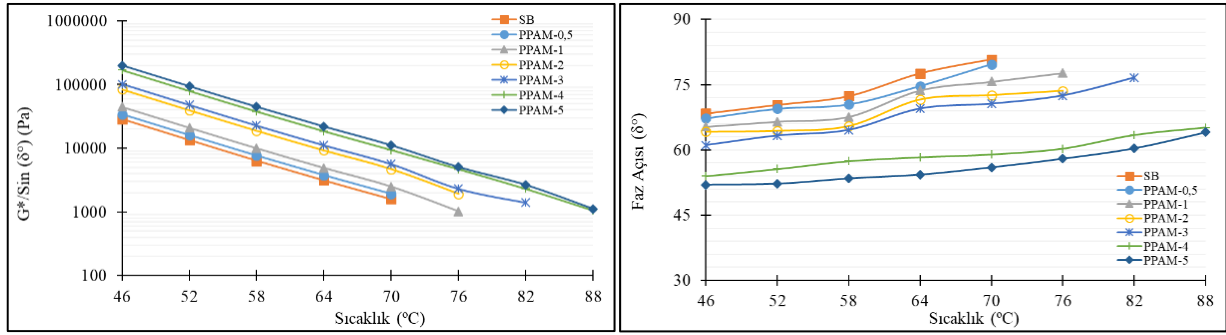
Tablo 5' te saf bitüm karıştırılma sıcaklığı 161-164,1 °C arasında iken sıkıştırılma sıcaklığı ise 151,5-156,2 °C arasında belirlenmiştir. PPA katkısının bitüme ilave edilmesi sonrasında kıvamı artan bitümün hem karıştırılma hem de sıkıştırılma sıcaklıklarındaki artış belirgin bir şekilde görülmüştür. Önemli bir diğer husus hem karıştırılma hem de sıkıştırılma sıcaklıklarının değerinde 10 °C' ye varan bir artış olmasıdır. PPA katkı oranının %4 ve üzeri olduğu modifikasyonlarda bu durum daha belirgindir. Sıcaklık değerinde artış, PPA modifikasyonun çevresel ve ekonomik bir çözüm olmayabileceğini ortaya koymaktadır. Ancak, PPA katkısından beklenen teknik yararı destekleyen ancak bitümün kıvamını düşürecek ve dolayısıyla bitümlü bağlayıcının karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklıklarının saf bitüm için belirlenen sıcaklıklara indirilebilecek farklı katkıları ile kullanımının göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Zira yüksek oranda PPA katkısı ile modifiye edilen bitüm ile üstyapı inşaatının yapılacağı çalışmalarda bu durum göz önünde bulundurulmadığında önemli boyutlarda çevresel ve ekonomik kaybın doğabilecektir.

3.4. Dinamik kesme reometresi- DSR- testi sonuçları (Dynamic shear rheometer-DSR- test results)

Reolojik test yöntemlerinden biri olan DSR, farklı sıcaklıklara ve yüklenme ile yaşlanma koşulları altında saf ve modifiye bitümün visko-elastik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Bunun yanında kompleks kesme modülü ve faz açısı parametrelerinin belirlenebildiği test yöntemi ile bitümlü bağlayıcının tekerlek izine ve yorulmaya karşı dayanımı hakkında bilgi alınabilmektedir. Bu çalışma kapsamında herhangi bir yaşlandırma işlemi yapılmadan hazırlanan saf ve PPA modifiye bitüm numuneleri üzerinde yapılan DSR testi neticesinde kompleks modül ve faz açısı tayini testi sonuçları Şekil 3'te, kısa dönem yaşlandırılmış saf ve modifiye bitüm numunelerini DSR test sonuçları ise Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Saf ve modifiye bitümün DSR testi sonuçları (DSR test results of base and modified bitumen)

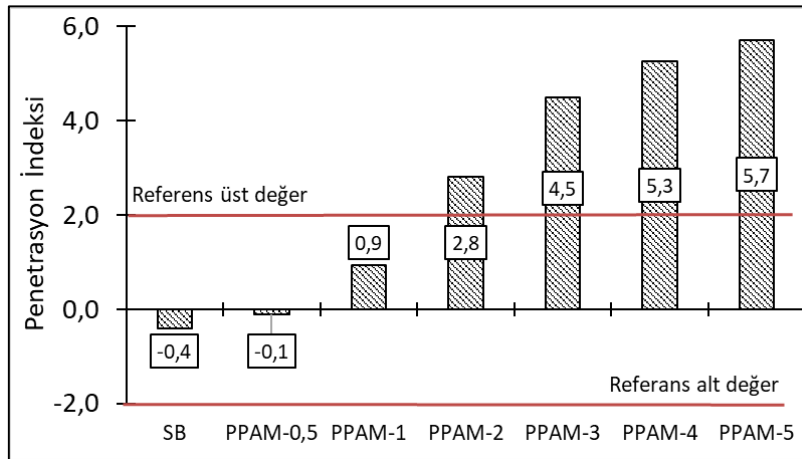


Şekil 4. Kısa dönem yaşlandırılmış bitümlerin DSR testi sonuçları (DSR test results of short-term aged bitumen)

Superpave performans derecelendirme sisteminde beklendiği gibi hem kısa dönem yaşlandırılmış hem de yaşlanma işlemine tabi tutulmamış numunelerin DSR sonuçları (Şekil 3 ve Şekil 4) arasında uyum bulunmaktadır. Zira her iki durumda da yenilme sıcaklıkları aynı belirlenmiştir. Numunelerin yenilme sıcaklıklarına bakıldığında SB, PPAM-0,5 kodlu numuneler 70 °C' de, PPAM-1 ve PPA -2 numuneleri ise 76 °C' de olduğu görülecektir. Yanı sıra PPAM -3 ve PPAM -4 82 °C' de yenilmiştir. PPAM-5 numunesi için diğer numuneler cihazın ölçüm yapabildiği 88 °C' de dahi yenilmemiştir. Verilen faz açısı grafikleri değerlendirildiğinde, saf ve modifiye bitüm numunelerine ait faz açısı değerlerinin 60° ile 90° arasında, kısa dönem yaşlandırılmış numunelerin faz açısı değerlerinin 50° ile 70° arasında olduğu görülecektir. Dolayısıyla saf ve modifiye bitüm viskoz bir forma, beklendiği gibi kısa dönem yaşlandırılmış numuneler ise elastik forma sahiptir.

3.5. Penetrasyon indeksi sonuçları (Penetration index results)

Yumuşama noktası ve penetrasyon testlerinin sonuçları kullanılarak geliştirilen penetrasyon indeksi analizi ile bitümlerin sıcaklığa karşı hassasiyetini tahmin etmek mümkündür. Penetrasyon indeksi değerleri için referans alt ve üst değerleri (+) 2 ve (-) 2'dir. Bitüm numuneleri için ideal görülen bu aralık dışında olan değerlere sahip olanlar, ya ısıya karşı oldukça hassas ya da tam tersine duyarız olmaktadır. Penetrasyon indeksi (+)2 değerinin üstünde kalan bitümlerin ısıya karşı duyarlılığını az, (-) 2 değerinin altında kalan bitümler ise ısıya karşı daha çok duyarlı olduğunu göstermektedir. Bu çalışma kapsamında her bir PPA katkı oranına karşılık gelen modifiye bitüm numuneleri için anılan test sonuçları kullanılarak penetrasyon indeksi hesaplanarak, indeks değerlerine ait sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Penetrasyon indeksi sonuçları (Results of penetration index)

Şekil 5' te verilen penetrasyon indeksi sonuçlarına göre SB ile kodlanan saf bitüm ile PPAM-0,5 ve PPAM-1 ile kodlanan PPA modifiye bitümlerin penetrasyon indeks değerlerinin (+) 2 - (-) 2 referans aralığında kaldığı görülmektedir. En düşük penetrasyon indeksine sahip SB kodlu saf bitüm ısıya karşı diğer PPA ile modifiye edilen bitüm numunelerine oranla daha hassas özelliktedir. %2 ve daha fazla oranda PPA kullanılarak modifiye edilen bitümlerin penetrasyon değerlerinin (+) 2 referans üst değerini aştığı, dolayısıyla PPA modifikasyonun bitümün ısıya karşı hassasiyetini belirgin bir şekilde azalttığı söylenebilir.

4. Özet ve Sonuçlar (Summary and Results)

Bu çalışmada, 70/100 penetrasyon sınıfına sahip saf bitüm %0,5 ile %5,0 (bitüm ağırlığına) arasında değişen altı farklı oranda PPA katkısı ile standart bir yöntemle modifiye edilmiştir. Saf ve PPA katkısının farklı oranlarda

kullanımı ile hazırlanan modifiye bitümlerin fiziksel ve reolojik açıdan mühendislik özellikleri bir dizi test yöntemi ile belirlenmiştir. Fiziksel veya geleneksel test metotlarından olan yumuşama noktası, penetrasyon ve dört farklı sıcaklıkta (110, 135, 150 ve 165 °C) Brookfield dönel viskozimetre ile bitüm numunelerinin viskozitesi belirlenmiştir. Viskozite test sonuçlarından bitümlere ait karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklıkları tayin edilen çalışmada, herbir bitümün ısıya karşı hassasiyetpenetrasyon indeksi metodu ile tanımlanmıştır. Reolojik test yöntemlerinden biri olan dinamik kesme reometresi (DSR) testi bu çalışma kapsamında saf ve PPA modifiye bitümlerin yaşlandırılmış ve işlem görmemiş numuneleri üzerinde kullanılmıştır. Bu şekilde bitümlerin tekerlek izine karşı dirençleri ortaya konmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak, saf bitümün artan oranlarda PPA katkısı ile modifiye edilmesi sonrasında bitümün;

- (1) yumuşama noktasını arttırdığı
- (2) penetrasyon değerini düşürdüğü,
- (3) viskozite değerlerini yükselttiği,
- (4) yaklaşık 10 °C kadar karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarını olarak artırdığı,
- (5) tekerlek izine karşı direncini artırdığı,
- (6) ısıl hassasiyetini düşürdüğü görülmüştür.

Yukarıda açıklanan çalışma çıktıları arasında bitümlü karışımın hem karıştırılma hem de sıkıştırılma safhasında işlemlerin kolayca tatbik edilebilmesi için işlenebilir bir kıvam elde edilmesi önemli bir husustur. PPA modifiye bitüm için belirlenen sıcaklık değerleri saf bitüme nazaran daha yüksektir. Bu durumda, PPA modifikasyonu ekonomik ve çevresel kayıplara neden olabileceği aşikârdır. Bu durumun ortadan kaldırılması amacıyla PPA ile iyileştirilen bitüm özelliklerini koruyan ancak bitümün viskozitesini düşüren farklı katkıların kullanılması gerekecektir. Bu şekilde, bitümlü karışımın karıştırılma ve sıkıştırılma sıcaklıklarında artışın önüne geçilebilecek, enerji sarfiyatının önüne geçilerek ekonomik kazanım elde edilebilecek yanı sıra çevreye salınan emisyon gazının düşürülerek ile çevreye verilen zarar azaltılmış olacaktır.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the author.

Teşekkür (Acknowledgement)

KGM 5. Bölge Müdürlüğüne bağlı Adana bitüm şefliğine bitüm numunelerinin temininde ve temel bitüm testlerinin yapılmasında verdikleri destekte dolayı teşekkür ederim.

Kaynaklar (References)

- ASTM, 2009. D7552 Standard Test Method for Determining The Complex Shear Modulus, G^* , of Bituminous Mixtures Using Dynamic Shear Rheometer (DSR). USA, ASTM International.
- ASTM, 2012. D2872 Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test), USA, ASTM International.
- ASTM, 2013. D05 Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials. USA, ASTM International.
- ASTM, 2014. D36 Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-And-Ball Apparatus), USA, ASTM International.
- ASTM, 2015. D 4402 Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using A Rotational Viscometer. USA, ASTM International.
- Baldino, N., Gabriele, D., Rossi, C. O., Seta, L., Lupi, F. R., Caputo, P., 2012. Low Temperature Rheology of Polyphosphoric Acid (PPA) Added Bitumen. *Construction and Building Materials*, 36, 592-596.
- Edwards, Y., Tasdemir, Y., Isacson, U., 2006. Influence of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid on Bitumen and Asphalt Concrete Performance at Low and Medium Temperatures. *Materials and Structures*, 39(7), 725-737.
- Fee, D., Maldonado, R., Reinke, G., Romagosa, H., 2010. Polyphosphoric acid modification of asphalt. *Transportation Research Record*, 2179(1), 49-57.
- Gökalp, I., Çetin, H. M., Özinal, Y., Gündoğan, H. Uz, V. E., 2019. Polimer Modifiye Bitüm Modifikasyonuna Etki Eden Parametreler Üzerine Bir Literatür Araştırması. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2), 954-964.
- Gökalp, İ., Özinal, Y. Uz, V. E., 2018. Atık Bitkisel Yemelik Yağların Saf Bitüm Özelliklerine Etkisinin Araştırılması. *Journal of Engineering Sciences*, 6(4), 570-578.
- Gökalp, İ. ve Uz, V. E., 2019. Utilizing of Waste Vegetable Cooking Oil in Bitumen: Zero Tolerance Aging Approach. *Construction and Building Materials*, 227, 116695.
- Hadiwardoyo, S. P., Sinaga, E. S., Fikri, H., 2013. The Influence of Buton Asphalt Additive on Skid Resistance based on Penetration Index and Temperature. *Construction and Building Materials*, 42, 5-10.
- Kodrat, I., Sohn, D., Hesp, S. A., 2007. Comparison of Polyphosphoric Acid-Modified Asphalt Binders with Straight and Polymer-Modified Materials. *Transportation Research Record*, 1998(1), 47-55.
- Liu, X., Li, T., Zhang, H., 2018. Short-Term Aging Resistance Investigations of Polymers and Polyphosphoric Acid Modified Asphalt Binders under RTFOT Aging Process. *Construction and Building Materials*, 191, 787-794.

- Miknis, Francis P., Thomas Kenneth P., 2008 NMR Analysis of Polyphosphoric Acid-modified Bitumen, Road Materials and Pavement Design, 9:1, 59-72.
- Orange, G., Martin, J. V., Menapace, A., Hemsley, M., Baumgardner, G. L., 2004. Rutting and Moisture Resistance of Asphalt Mixtures Containing Polymer and Polyphosphoric Acid Modified Bitumen. Road materials and Pavement Design, 5(3), 323-354.
- Qian, C., Fan, W., Ren, F., Lv, X., Xing, B., 2019. Influence of Polyphosphoric Acid (PPA) on Properties of Crumb Rubber (CR) Modified Asphalt. Construction and Building Materials, 227 (2019). 117094. 1-13.
- Rossi, C. O., Spadafora, A., Teltayev, B., Izmailova, G., Amerbayev, Y. Bortolotti, V., 2015. Polymer Modified Bitumen: Rheological Properties and Structural Characterization. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 480, 390-397.
- Xiao, F., Amirkhanian, S., Wang, H., Hao, P., 2014. Rheological Property Investigations for Polymer and Polyphosphoric Acid Modified Asphalt Binders at High Temperatures. Construction and Building Materials, 64, 316-323.
- Zhan, F., Hu, C., Zhang, Y., 2018. Influence of poly (phosphoric acid) on The Properties and Structure of Ethylene-Vinyl Acetate-Modified Bitumen. Journal of Applied Polymer Science 46553. 1-8.