


## LİNEER ALKİL BENZEN SULFONİK ASİT MODİFİKASYONUNUN BİTÜMÜN SICAKLIK HASSASİYETİ VE VİSKOELASTİK DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

*Derya KAYA ÖZDEMİR* \* 

Alınma: 17.02.2021; düzeltme: 04.05.2021; kabul: 19.05.2021

**Öz:** Alkil benzen'den türetilmiş amfifillerin, asfaltın çökmesini geciktirici özellikleri sebebiyle, asfalt endüstrisinde kullanıldığı bilinmektedir, ancak bu konuda yapılmış çalışmalar kısıtlıdır. Çalışma kapsamında, deterjan endüstrisinde kullanılan lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA) sürfaktanın bitüm ile kullanımı, penetrasyon ve yumuşama noktası deneyi ile dinamik kayma reometresi kullanılarak incelenmiştir. Farklı LABSA içerikleri ile üretilmiş numunelerin penetrasyon indeksi ve kompleks kayma modül değerleri göz önünde bulundurularak sıcaklık hassasiyeti ve viskoelastik davranışları araştırılmıştır. Ayrıca, numunelerin kısa dönem ve uzun dönem yaşlanma sonrasındaki performansları da incelenerek LABSA içeriğinin yaşlanmaya karşı etkileri irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, LABSA kullanımının sıcaklık hassasiyetini belirgin özellikte azalttığı ve bitüme elastik davranış kazandırdığı görülmektedir. Bitüm ağırlığının %2'si oranında LABSA kullanımı, sıcaklık hassasiyeti ve elastik performans açısından en uygun sonuçları vermektedir. Bununla birlikte, LABSA modifikasyonunun bitümün yaşlanmaya karşı direncini artırmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Lineer alkil benzen sülfonik asit, Bitüm modifikasyonu, Sıcaklık hassasiyeti, Kompleks kayma modülü, Yaşlanma

### Investigation of the Effects of Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid Modification on the Temperature Susceptibility and Viscoelastic Behaviour of Bitumen

**Abstract:** It is known that, alkyl benzene derived amphiphiles are used in the asphalt industry due to their retarding properties of asphaltene precipitation, but studies on this subject are limited. Within the scope of this study, the utilization of linear alkyl benzene sulfonic acid (LABSA) surfactant with bitumen was evaluated by penetration and softening point tests together with dynamic shear rheometer investigations. Considering the penetration index and complex shear modulus values of the samples produced with different LABSA contents, temperature sensitivity and viscoelastic behaviours were investigated. In addition, the performance of the samples after short-term and long-term aging was also examined, so that the effects of LABSA content against aging were studied. According to the results, it is seen that the use of LABSA significantly reduces the temperature susceptibility and improves the bitumen's elastic behaviour. Additionally, LABSA modification increased the aging resistance of the bitumen. Utilization of LABSA at the rate of 2% of bitumen weight provided the best results in terms of temperature sensitivity and elastic performance among the samples.

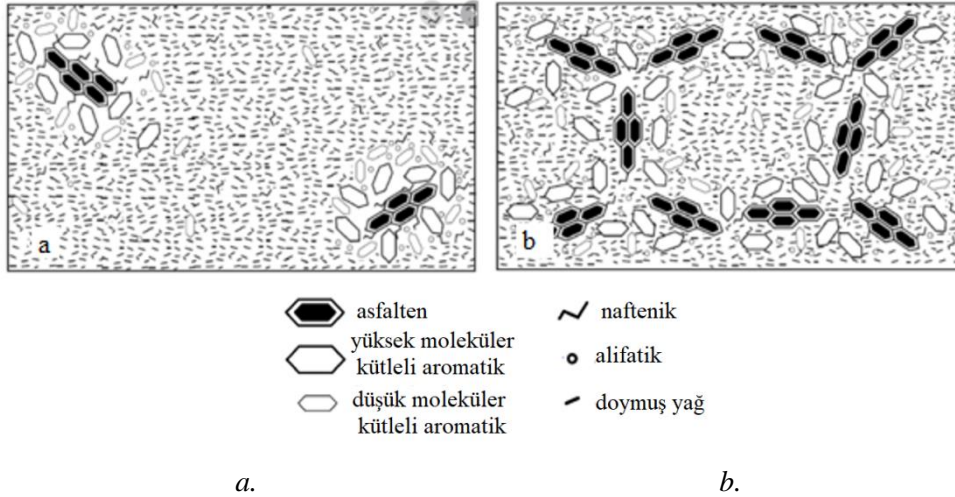
**Keywords:** Linear alkyl benzene sulphonic acid, Bitumen modification, Temperature susceptibility, Complex shear modulus, Aging

\* Dr. Derya KAYA ÖZDEMİR, Dokuz Eylül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 35390 İzmir, Türkiye  
İletişim Yazarı: [d.kaya@deu.edu.tr](mailto:d.kaya@deu.edu.tr)

## 1. GİRİŞ

Bitüm, malten (doymuş yağlar, aromatikler, rezinler) ve asfaltların meydana getirdiği kolloidal bir yapıdan oluşmaktadır. Maltenlerin polar elementi olan rezinler, asfaltın bileşenlerinin stabilizasyonundan sorumludur ve bu da bitümün mikro yapısal ve mekanik özelliklerini belirlemektedir. Bitümlü malzemeler kolloidal özellikleri bakımından, sol (viskoz), jel (elastik) ve sol-jel (viskoelastik) olmak üzere üç kategoride incelenebilir. Sol tipi bitümler, viskozite değerinin kayma gerilmesinden bağımsız hareket ettiği Newtonian davranışına sahiptir. Diğer taraftan, jel tipi bitümler ise kuvvet karşısında deformasyona uğrayan ancak kuvvetin kaldırılması ile başlangıç şekline dönen elastik davranış göstermektedirler. Son grup olan sol-jel tipi davranış ise nispeten küçük deformasyonlardan sonra elastik davranış gösteren malzemelerdir (Barth, 1962; Bonemazzi ve Giavarini, 1999; Pfeiffer, 1936). Bitümün malten ve asfaltın içeriklerini değerlendirerek kolloidal davranışı incelenecek olursa aşağıdaki yorumlar yapılabilir (Read ve Whiteoak., 2003).

- Sol tipi bitüm: Bitüm içeriğinde çözme kapasitesi yeterli olan rezin ve aromatik miktarlara sahiptir. Asfaltın miselleri kolloidal sistem içerisinde dağılmış durumdadır ve bu sayede asfaltın miselleri gerekli mobilitelere sahip olmaktadır (Şekil 1a).
- Jel tipi bitümlerde ise asfaltın ile rezin içerikleri yetersiz miktarda çözünme kapasitesine sahiptir ve böylece asfaltın miselleri birbirine bağlı konumda bulunur (Şekil 1b).



**Şekil 1:**  
*Bitümün kolloidal yapısının şematik gösterimi*  
**a. sol tipi bitüm b. jel tipi bitüm** <(Read ve Whiteoak; 2003)>

Asfaltınler farklı fonksiyonel gruplarla alkil zincirler vasıtasıyla aromatik halkalara bağlanmaktadır (Strausz ve diğ., 1992). Asfaltın bileşenlerinin içeriğindeki oksijen, nitrojen ve sülfür miktarları bitüme polar özellikleri kazandırdıklarından dolayı bitüm karakteristik özelliklerinde belirleyicidir (Jada ve Salou, 2002). Özellikle oksijen miktarı bitüm reolojik özellikleri için son derece önemlidir. Yüksek oranda asfaltın miktarı daha sert ve viskoz bitüme sebep olmakta bu da daha düşük penetrasyon ile daha yüksek yumuşama noktası ile gözlemlenebilmektedir. Bu sebeple, penetrasyon ve yumuşama noktası deneyleri ile bitüm içeriğindeki asfaltın miktarı ve stabilitesi ile ilgili yorum yapılabildiğini söylemek mümkündür.

Asfaltınler kolloidal yapı içerisinde topaklanmaya meyillidirler, bu durum bazen nano boyutta olmasına rağmen bazı durumlarda büyük boyutlu çökelmeler olarak gözlemlenmiştir (Mullins ve diğ., 2011). Asfaltın çökmesi asfalt endüstrisinde üretim, ulaştırma ve serme gibi aşamalarda çeşitli operasyonel sorunlara sebep olmaktadır (Wei ve diğ., 2015). Ayrıca, kullanılacak olan asfaltın tekerlek izi, sıcaklık ve yorulma çatlakları gibi kalıcı deformasyonlara

daha çok maruz kalmasına sebep olmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı asfaltın performansı açısından son derece önemlidir.

Alkil benzenden türetilmiş amfiillerin asfaltın çökmesini geciktirici özelliğe sahip sürfaktan olarak kullanılabileceği geçmiş çalışmalarda ortaya konulmuştur (Rogel ve Leon, 2001; Hu ve diğ., 2005; Rogel, 2011; Razipour ve diğ., 2021). Kullanılan amfiillerin alkil zincir uzunlukları ve polarite özellikleri asfaltın stabilitesindeki önemli parametrelerdendir (Ahmad ve Chen; 2021). Uzun alkil zincirler asfaltın moleküllerinin çevresini daha iyi sararak daha stabil olmasını sağlamaktadır (Chang ve Fogler, 1994). Sürfaktan olarak kullanılacak amfiillerin kimyasal özelliklerinin yanı sıra kullanım oranlarının da etkili olduğu söylenebilir. Optimum miktardan fazla oranda kullanılan amfiillerin asfaltın moleküllerinin birbirleri ile etkileşimini engelleyerek stabil yapıların oluşmasını engel olduğu bilinmektedir (Hashmi ve diğ., 2012; Wei ve diğ., 2015). Diğer yandan, gerekenden az miktarda kullanılan amfiiller asfaltın birleşmesine neden olmakta ve bu da beraberinde koloidal stabilite problemlerine sebep olmaktadır (Hashmi ve diğ., 2012; Goual ve diğ., 2004).

Alkil benzen türevi bir sürfaktan olan Dodesil benzen sulfonik asit (DBSA)'in asfaltın çökmesini engelleme potansiyeli göz önünde bulundurularak performansı incelenmiştir. Çalışma sonucunda asfaltın oranının %5'i oranında DBSA kullanımının koloidal stabiliteyi arttırdığı görülmüştür (Subramanian ve diğ., 2015). DBSA'nın asfaltın topaklanmasını engelleyerek koloidal yapı stabilizasyonunu sağlamasında en etkin özelliklerinden biri içeriğindeki sulfonik bileşendir (Goual ve Sedghi, 2015). DBSA'nın uzun alkil zinciri asfaltın agregalarına bağlandığında, oluşturduğu yapının diğer asfaltınlarla etkileşimini engelleyerek asfaltın topaklanmasını önler (Jiang ve diğ., 2019). Alhreez ve diğ., tarafından yapılan benzer bir çalışmada ise DBSA nano emülsiyonlar ile birlikte kullanılmış ve bu kombinasyonun asfaltın inhibitörlerinin kontrolünde daha etkili olduğu savunulmuştur (Alhreez ve Wen, 2018). İnhibitörlerin asfaltın çökmesi üzerindeki etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada ise, DBSA katkısının kimyasal yapısı sebebi ile asfaltın topaklanmasını engellemek için kullanılan en etkili sürfaktan olduğu ortaya konulmuştur (Hosseini-Moghadam ve diğ., 2021).

Alkil benzen içeriğindeki sürfaktanların asfaltın çökmesini kontrol etme potansiyelleri yıllar geçtikçe popülerleşmiştir ancak asfalt endüstrisindeki kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlıdır. Ortega ve diğ., DBSA'nın bitüm ile kullanımının bağlayıcı termomekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, bitüm ağırlığının %3'ü oranında kullanılan DBSA bitümün termomekanik özelliklerini iyileştirmiştir. Ayrıca, bitüm ile kullanılan katkı arasında sürfaktan özelliğinin oluşması için içeriğinde sulfonik asit grup varlığının önemini ortaya koymuşlardır (Ortega ve diğ., 2018).

Bu çalışma kapsamında, deterjan endüstrisinde kullanılan lineer alkil benzen sulfonik asit (LABSA) sürfaktanının bitüm ile kullanımını araştırılmıştır. Farklı oranlarda (bitüm ağırlığının %1, %2 ve %3'ü) LABSA içeren bitüm örneklerinin üzerinde penetrasyon ve yumuşama noktası deneyleri ile sıcaklık hassasiyetleri incelenmiştir. Ayrıca, LABSA modifikasyonunun bitümün viskoelastik davranışına olan etkileri, Dinamik Kayma Reometresi (DSR) kullanılarak iki farklı frekansta (yüksek ve düşük) sıcaklık taraması deneyleri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar dikkate alınarak, asfaltın çökmesini engelleme özelliği bulunan LABSA sürfaktanının bitüm modifikasyonunda kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Malzemeler

Çalışmada İzmir ve çevresinde kullanımı uygun görülen 50/70 penetrasyon sınıfına ait bitüm kullanılmıştır. Kullanılan bitümün geleneksel deney sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1. Saf bitüme ait geleneksel bitüm deneyi sonuçları**

Deney	ASTM Standardı TS EN Standardı	Sonuçlar	Limitler
Penetrasyon (25°C; 0,1mm)	ASTM D5/D5M-13 TS EN 1426	55	50-70
Yumuşama Noktası (°C)	ASTM D36/D36M-12 TS EN 1427	49	46-54
Viskozite (135°C)	ASTM D4402/D4402M-13	412,5	-
Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT) sonrası	ASTM D 2872 TS EN 12607-1	-	-
Kütle Değişimi (%)	-	0,04	0,5 (maks.)
Tutulan Penetrasyon Değeri (%)	ASTM D5/D5M-13 TS EN 1426	65,1	50 (min.)
Yumuşama Noktası (°C)	ASTM D 2872 TS EN 1427	54	48 (min)
Düktilite (25°C; cm)	ASTM D113-07 TS EN 13589	121	>100
Özgül Ağırlık	ASTM D70-09e1 TS EN 15326	1,03	-
Parlama Noktası (°C)	ASTM D92-12b TS 123 EN 22592	+260	230 (min)

İyileştirici olarak önerilen LABSA katkısı, lineer alkil benzen (LAB)'in sülfonasyonu ile üretilmiştir. Alkil benzen sülfonik asit (ASA) 10-13 karbon atomunun birbirine bağlanması ile oluşan doymuş hidrokarbon zincirlerinden meydana gelmektedir (Dolganova ve diğ., 2018). Lineer alkil benzen sülfonat lineer olmayan alkil benzen sülfonatın (BAS) toprakta çözülebilen imitasyonudur. LAS başlangıçta deterjan ve temizlik endüstrisi için üretilmiş olsa da emülsiyon olarak kullanımı da söz konusudur. LABSA, yüksek verim oranı ve doğada çözünebilir olması gibi avantajları sayesinde yaygın kullanılan anyonik sürfaktan türlerindedir (Karaaslan ve diğ., 2002; Mühlberger ve diğ., 2019). LABSA katkısına ait kimyasal ve fiziksel özellikler Tablo 2'de sunulmuştur.

**Tablo 2. Kullanılan LABSA katkısının fiziksel ve kimyasal özellikleri**

Özellik	Sonuçlar
Form	Viskoz-likit
Renk	Açık kahverengi
Anyonik aftiflik	Min 96%
Serbest Yağ	Maks 2%
Serbest Sülfirik Asit	Maks 1,8%
Asitlik	178-190 mg koH/gr
Su	Maks. 0,5%
Moleküler Ağırlık	322gr/mol

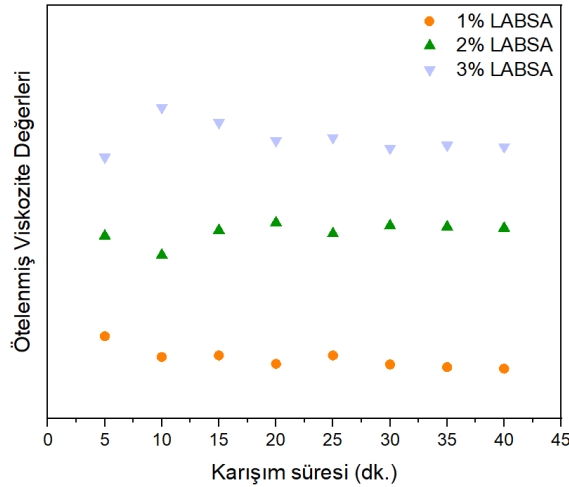
Çalışma kapsamında, deneysel çalışmaların sonuçları sunulurken, numuneler kısaltmalar ile anılmıştır. Tablo 3 çalışma kapsamında kullanılan numunelerin yaşlanma özellikleri ve LABSA içerikleri ile birlikte kullanılan kısaltmaları sunmaktadır.

**Tablo 3. LABSA katkılı ve saf bitüm numunelerinin katkı içerikleri ve yaşlanma durumları**

Kısaltma	İçeriğindeki LABSA miktarı (% bitüm ağırlığı)	Yaşlanma durumu
N-U	*saf bitüm	Yaşlandırılmamış
%1 LABSA-U	1	Yaşlandırılmamış
%2 LABSA-U	2	Yaşlandırılmamış
%3 LABSA-U	3	Yaşlandırılmamış
N-RTFO	*saf bitüm	Kısa dönem Yaşlandırılmış
%1 LABSA-RTFO	1	Kısa dönem Yaşlandırılmış
%2 LABSA-RTFO	2	Kısa dönem Yaşlandırılmış
%3 LABSA-RTFO	3	Kısa dönem Yaşlandırılmış
N-A	*saf bitüm	Uzun dönem Yaşlandırılmış
%1 LABSA-A	1	Uzun dönem Yaşlandırılmış
%2 LABSA-A	2	Uzun dönem Yaşlandırılmış
%3 LABSA-A	3	Uzun dönem Yaşlandırılmış

## 2.2. LABSA Katkılı Bitümlerin Üretimi

LABSA oda sıcaklığında viskoz bir sıvıdır. Bu nedenle, homojen ve etkili bir modifikasyon sağlanması amacıyla bitüme doğrudan ilave edilmiştir. Farklı miktarlarda LABSA (bitüm ağırlığınca % 1-3 oranında) saf bitüme eklenmiş ve tüm numuneler aynı karıştırma koşulları ile üretilmiştir. Karışım sıcaklığı ve hızı, alkil benzen türevi bitümlü modifiye katkıları kullanılarak yapılan önceki çalışmalar referans alınarak  $150 \pm 5$  ° C ve 800-1000 rpm olarak seçilmiştir (Ortega ve diğ., 2018). Karıştırma sıcaklığı ve süresi sabit tutularak hazırlanan numunelerden 5'er dakikalık aralıklarla örnek alınmış ve bu örnekler üzerinde viskozite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 2). Homojen karışım oluşturmak için yeterli olmayan sürelerde karıştırılmış örneklerde (30 dk altındaki karışım süreleri ile hazırlanan örnekler), viskozite değerleri karıştırma süresi etkisi göz önünde bulundurulduğunda anlamlı bir değişim göstermemektedir. Ancak, 30 dakika ve üzerindeki karıştırma süreleri ile üretilmiş numunelerin viskozite değerleri kıyaslandığında önemli farklılıklar gözlemlenmemiştir. Böylece, LABSA ile bitümü 30 dk karıştırmanın ardından hazırlanan numunenin homojen içeriğe sahip olmaya başladığını söylemek mümkündür. Sonuç olarak karışım koşulları, homojen ve etkili bir karışım elde etmek için,  $150$  ° C, 30 dakika ve 800-1000 rpm olarak belirlenmiştir.



**Şekil 2:**  
Karıştırma süresi ile viskozite değişimi grafiği

### 2.3. Numunelerin Yaşlandırma İşlemleri

Trafik yükü ve yüksek sıcaklıkların sebep olduğu yaşlanma bitümün koloidal sistemine zarar vermektedir. LABSA'nın iyileştirici özelliğini incelemek için modifiye edilmiş numunelerin yaşlanmaya karşı performanslarını değerlendirmek mümkündür. Bu nedenle, farklı oranlarda LABSA içeriğine sahip numuneler kısa dönem ve uzun dönem yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Kısa dönem yaşlanma esas olarak karışım üretimi, karıştırma, nakliye ve serme sırasında meydana gelir ve çoğunlukla yüksek sıcaklık ortamından etkilenir (Jiang ve diğerleri, 2020). Öte yandan, uzun dönem yaşlanma ise hizmet ömrü sırasında ortaya çıkmaktadır (Lin ve diğ., 2016). Kısa ve uzun dönem yaşlanma etkilerini laboratuvar ortamında simüle eden test yöntemleri mevcuttur. Kısa dönem yaşlanmayı simüle etmek için geçerli ve en popüler test yöntemi Dönel ince film halinde ısıtma deneyidir (RTFOT). Deney, içerisine 35-40 g bitüm dökülen silindir RTFO kaplarına 163° C'da 4000ml/dak. akımındaki havanın 85 dakika boyunca uygulanması ile gerçekleştirilir (ASTM D2872). Uzun dönem yaşlanma simülasyonunda ise, Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV) kullanılır ve koşulları şu şekildedir: 100 ° C sıcaklık, 2.1Mpa hava basıncı ve 20 saatlik yaşlandırma süresi (ASTM D6521). Servis ömrü sonundaki asfalt kaplamanın maruz kaldığı yaşlanma etkileri, söz konusu yaşlandırmaların bir arada kullanılması (RTFOT + PAV) ile daha doğru gözlemlenmektedir (Jiang ve diğerleri, 2020). Bu nedenle, çalışma kapsamında uzun dönem yaşlandırılmış numuneler iki yaşlanmanın birleşik modda uygulanması ile elde edilmiştir.

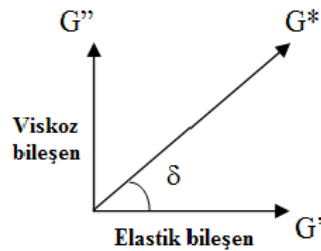
### 2.4. Deneysel Yöntemler

Çalışma kapsamında farklı oranlarda LABSA içeriğine ve farklı yaşlanma özelliklerine sahip numunelerin sıcaklık hassasiyetleri Penetrasyon İndeksi (PI) değerlerinin kıyaslanması yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık hassasiyeti, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tutarlılık parametresindeki değişiklik olarak tanımlanır. PI hesaplamasına ilişkin en yaygın yaklaşım, Denklem 1'de verilmiştir (Read and Whiteoak; 2003):

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

Pen25, numunenin 25 °C de ölçülen penetrasyon değeri, SP ise yumuşama noktası sıcaklığıdır.

Bitüm, viskoz elastik ya da viskoelastik davranış sergilemektedir. Bitümün bu davranışı oksidasyon ve koloidal yapı stabilitesi gibi özelliklere göre değişmektedir. DSR ile uygulanan kayma gerilmeleri ve oluşan kayma deformasyonları kullanılarak kompleks kayma modülü ( $G^*$ ) elde edilebilmektedir. Şekil 3 kompleks kayma modülünün bileşenlerini göstermektedir.



Şekil 3:  
Kompleks kayma modülünün bileşenleri

Kompleks kayma modülü ( $G^*$ ), kayıp modül ( $G''$ ) ve depolama modülünün ( $G'$ ) bileşenlerinden oluşmaktadır. Elastik bileşeni ifade eden depolama modülü her bir yükleme devri boyunca numunede saklanan enerji miktarını göstermektedir. Viskoz bileşeni ifade eden kayıp modül ise her bir yükleme devri boyunca numunedeki kayıp enerji miktarını göstermektedir. Şekil 3'den de görüldüğü üzere bitümün viskoelastik davranışındaki değişimleri kompleks kayma modül değeri ile incelemek mümkündür. Çalışma kapsamında, Bohlin (Gemini II) marka DSR kullanarak farklı oranlarda saf ve LABSA içeren bitüm numunelerinin kısa ve uzun dönem yaşlanma sonucundaki kompleks kayma modül ( $G^*$ ) değerlerindeki değişimler incelenmiş ve böylece LABSA katkısının bitüm koloidal yapı stabilitesi üzerindeki etkilerinin yaşlanma ile değişen viskoelastik davranışı üzerindeki etkileri yorumlanmıştır. Deney sırasında kullanılan frekans değerleri düşük frekans için 0,1 Hz, yüksek frekans için ise 10 Hz olarak seçilmiş, sıcaklıklar ise 40, 50, 60, 70 ve 80°C'olarak belirlenmiştir. Deney sırasında 25 mm'lik plak ve plaklar arası boşluk 1mm olarak kullanılmıştır. Şekil 4'de deneysel çalışmalarda kullanılan DSR cihazı ve ekipmanları sunulmaktadır.



**Şekil 4:**  
*Deneysel çalışmalarda kullanılan DSR cihazı ve ekipmanları*

### 3. DENEYSEL SONUÇLAR

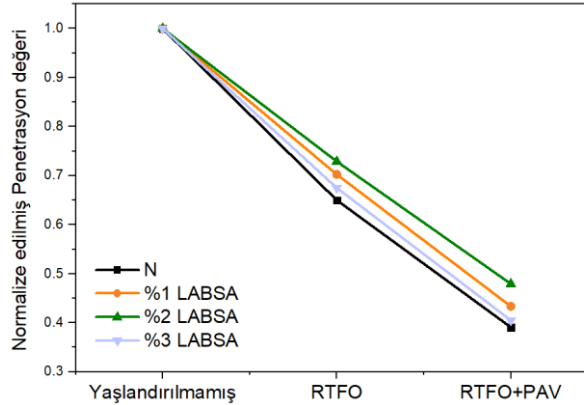
LABSA içeriğinin bitümün sıcaklık hassasiyeti üzerindeki etkilerinin incelenmesi için penetrasyon ve yumuşama noktası deneyleri yapılmıştır. LABSA'nın etkilerini ortaya koyabilmek amacıyla kontrol numunesi olarak katkı içermeyen saf bitüm üzerinde de aynı deneyler uygulanmıştır. Tablo 4 farklı yaşlandırma koşullarındaki numunelerin penetrasyon ve yumuşama noktası değerlerini göstermektedir.

**Tablo 4. Numunelerin penetrasyon ve yumuşama noktası deneyi sonuçları**

Numune adı	Penetrasyon değeri	Yumuşama Noktası
N-U	55	49
N-RTFO	35,8	55,6
N-A	21,5	60,7
% 1LABSA-U	57,7	52,4
% 1LABSA-RTFO	40,5	58,9
% 1LABSA-A	25	64,6
% 2LABSA-U	59,7	53,3
% 2LABSA-RTFO	43,5	59,6
% 2LABSA-A	28,6	65,2
% 3LABSA-U	56,3	50,9
% 3LABSA-RTFO	38	57,4
% 3LABSA-A	22,8	62,8

Tablo 4’de de görülebileceği gibi, LABSA katkısı numunenin saf bitüme kıyasla hem penetrasyon noktasını hem de bitümün akmaya başladığı sıcaklık değeri olan yumuşama noktası değerini arttırmaktadır. Bunun sebebini LABSA katkısının bitümün koloidal stabilitesini arttırarak daha kararlı bir hale gelmesini sağlaması ile açıklamak mümkündür. Ayrıca yine LABSA katkısının bitüm içeriğindeki asfaltlenlerin topaklanmasını engelleyerek bitüm sertliğini düşürdüğü söylenebilir.

LABSA modifikasyonunun saf bitümün penetrasyon değerini arttırması katkı oranı ile doğrusal bir değişim göstermemektedir. Katkı oranının bitüm ağırlığına %1’den %2’ye çıkarılması penetrasyon değerinde artış yakalamaya sebep olsa da %3 LABSA içeren numunenin penetrasyon değerinde %2 içerikli LABSA’ya oranla düşüş yaşanmaktadır. Bu durum, asfaltlenler için gerekli miktardan daha fazla sürfaktan varlığının koloidal yapıda çökelmelere sebep olması ile açıklanabilir (Hashmi ve diğ., 2012; Wei ve diğ., 2015). %2 içerikli LABSA numunesi yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış durumlarda numuneler içerisinde daima en yüksek penetrasyon değerine sahiptir. Böylece %2 LABSA’nın yaşlanma durumlarından bağımsız olarak numuneler arasında daima en düşük kıvama ve dolayısı ile en yüksek işlenebilirliğe sahip olduğunu söylemek mümkündür. Numunelerin penetrasyon değerleri göz önünde bulundurularak yaşlanmaya karşı dirençlerini incelemek amacıyla her bir numunenin normalize edilmiş penetrasyon değerleri hesaplanmıştır. Normalizasyon işlemi için referans olarak yaşlandırılmamış numuneler seçilmiştir. Diğer bir deyişle, farklı yaşlandırma koşullarındaki numunelerin penetrasyon değerleri yaşlandırılmamış durumdaki numunenin penetrasyon değerine bölünerek normalize edilmiş penetrasyon değerleri hesaplanmıştır. Normalize edilmiş penetrasyon değerleri Şekil 5’de sunulmaktadır.

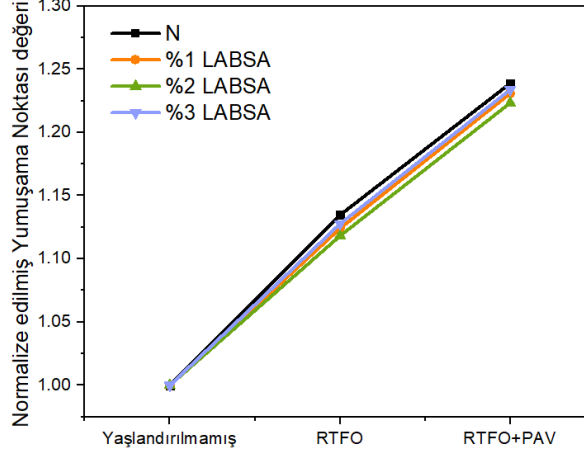


**Şekil 5:**  
*Numunelerin normalize edilmiş penetrasyon değerleri*

Şekil 5’den de anlaşılacağı gibi, yaşlanma ile birlikte numunelerin penetrasyon değerleri azalmakta yani numuneler sertleşmektedir. Tüm numuneler içerisinde saf bitüm hem kısa dönem hem de uzun dönem yaşlanma sonucunda en fazla penetrasyon değeri kaybını yaşayan numunedir. Diğer taraftan, %2 oranında LABSA içeren numunenin penetrasyon değeri açısından en az kaybı yaşamasından ötürü için en yüksek yaşlanma direnimine sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ancak %3 oranında LABSA kullanımı bu iyileşmeyi azaltmaktadır. Buna sebep olarak, fazla miktarda sürfaktan kullanımının asfaltlenlerin birbiri ile etkileşimini engelleyerek koloidal stabiliteyi riske atması gösterilebilir. Ayrıca, elde edilen bir diğer sonuç ise, yaşlandırılmamış numunelerin kısa dönem yaşlanma sonrasında yaşadığı penetrasyon değerlerindeki kaybın, kısa dönem yaşlandırılmış numuneler ile uzun dönem yaşlandırılmış numuneler arasındaki kayıptan fazla olmasıdır. Bu durum, yaşlanmadan kaynaklı bitüm sertleşmesinin büyük ölçüde karıştırma, sıkıştırma ve serme aşamalarında yaşandığını ortaya koymaktadır.



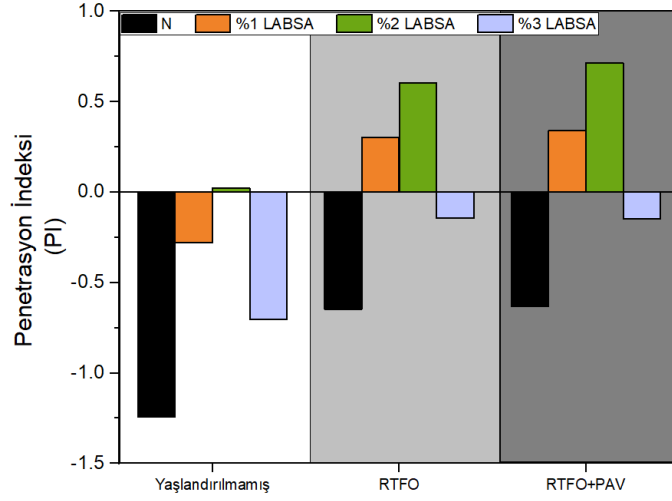
Sıcaklık hassasiyeti değerlendirmelerinde kullanılan bir diğer özellik ise numunenin yumuşama noktasıdır. Tablo 4’de görülebileceği gibi, bitüm modifikasyonunda LABSA kullanımı yumuşama noktasında artışa sebep olmaktadır. Yumuşama noktasındaki artış karışımların tekerlek izine karşı dirençli olabileceği anlamını taşımaktadır (Şengöz ve Işıkyakar, 2008 ). Buna göre, numunelerin tekerlek izine karşı dayanımları sırasıyla %2 LABSA, %1 LABSA, %3 LABSA ve modifiye edilmemiş saf bitüm şeklindedir. Penetrasyon deneyi sonuçlarında olduğu gibi, yumuşama noktası deney sonuçları da yaşlanmamış numunelere göre normalize edilerek numunelerin yaşlanmaya karşı yumuşama noktası değişimleri incelenmiştir (Şekil 6).



**Şekil 6:**  
*Numunelerin normalize edilmiş yumuşama noktası değerleri*

LABSA katkılı numunelerin yaşlanmaya karşı yumuşama noktası artış oranları saf bitüme kıyasla daha azdır. Bu durum LABSA modifikasyonunun kolloidal stabiliteyi arttırması ile birlikte yaşlanmaya karşı direnç kazanması ile açıklanabilir. Ayrıca, numunelerin yaşlanması ile birlikte yumuşama noktası yükselmekte yani tekerlek izine karşı dayanımları artmaktadır. Penetrasyon değeri sonuçları ile benzer şekilde, RTFO ve PAV işlemlerine bir arada maruz bırakıldığı uzun dönem yaşlanma işlemi sonucunda numunelerin yumuşama noktalarındaki değişim kısa dönem yaşlanmaya kıyasla daha azdır.

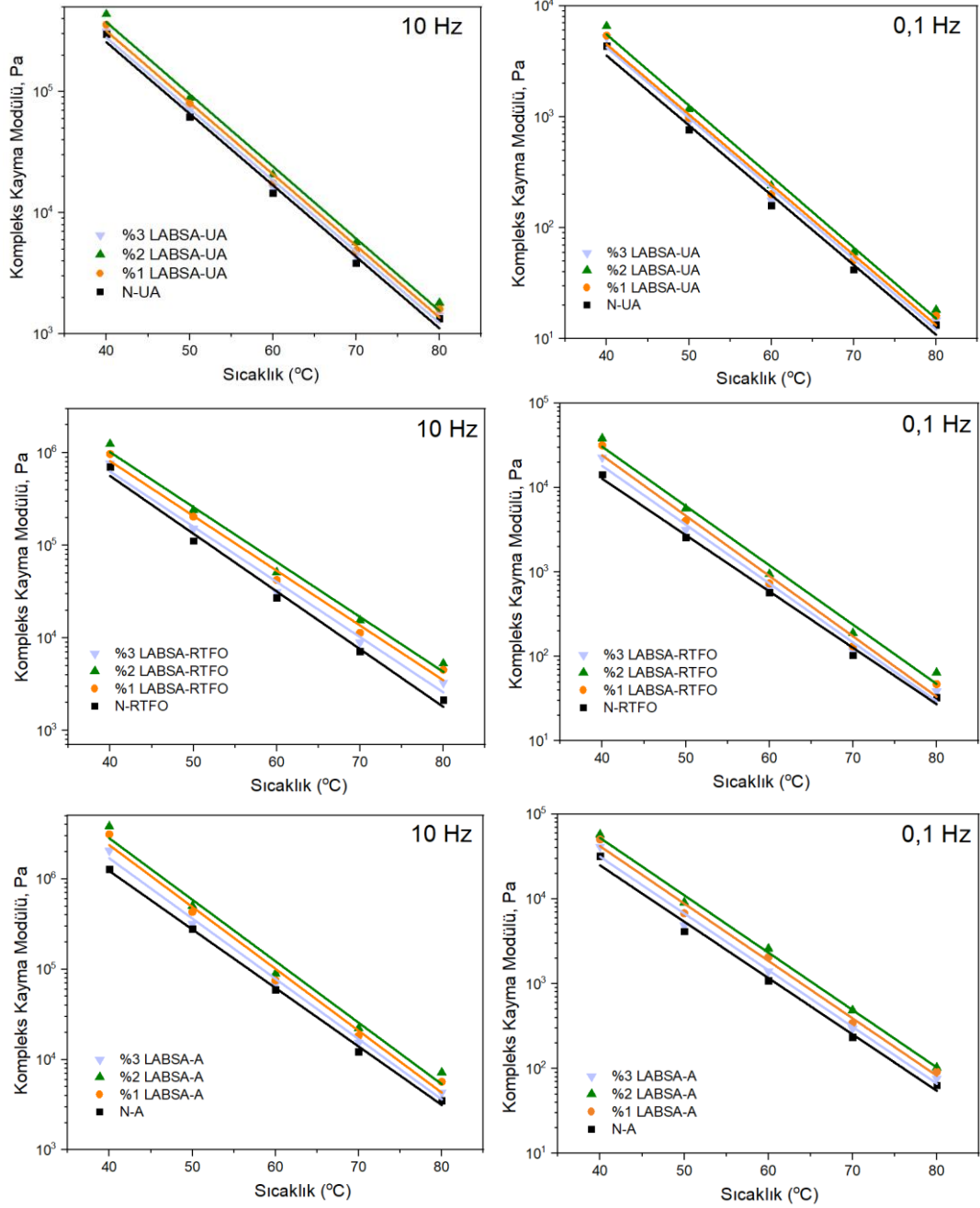
Penetrasyon İndeksi (PI) numunelerin sıcaklık hassasiyeti özelliklerini değerlendirmekte kullanılmaktadır. Penetrasyon İndeksi değerinin -2’den küçük olması bitümün ısıya duyarlılığının çok yüksek olduğunu, +2’den büyük olması ise ısıya karşı az duyarlı olduğunu göstermektedir. PI değeri düşük olan numunelerin kaplama performansları daha yüksektir. Çünkü ısıya karşı duyarlılık yüksek sıcaklıklarda tekerlek izi, düşük sıcaklıklarda ise çatlakların oluşumu ile doğrudan ilgilidir (Keyf, 2010). Her bir numune için denklem (1) kullanılarak hesaplanan PI değerleri Şekil 7’de verilmiştir.



**Şekil 7:**  
Numunelerin PI değerleri

Saf bitümün PI değeri tüm numuneler arasında en düşük değere sahiptir ve bu her yaşlandırma koşulu için geçerlidir. Bu sebeple, LABSA ile yapılan modifikasyonun bitümün sıcaklık hassasiyetini azalttığı dolayısıyla numuneye sıcaklıktan kaynaklı çatlaklara karşı direnç kazandırdığını söylemek mümkündür. %2 içerikli LABSA numunesi her yaşlandırma koşulu için en yüksek PI değerini sağlamaktadır. Böylece LABSA'nın bitüm ağırlığının %2'si oranında kullanımının sıcaklık hassasiyeti performansı açısından çalışma kapsamındaki en uygun içerik olduğunu söylemek mümkündür. Numuneler yaşlandıkça PI değerleri artmaktadır, bu oksidasyonun numunenin sıcaklık hassasiyetini azalttığını göstermektedir. Bu artış kısa dönem yaşlanma için uzun dönem yaşlanmaya oranla daha belirgindir. Bu durum bitümlü malzemelerin servis ömürleri boyunca maruz kaldıkları oksidasyonun %70'ini kısa dönem yaşlanma ile %30'unu ise uzun dönem yaşlanma ile tamamlamaları ile ilgilidir (Read and Whiteoak; 2003).

Son olarak, LABSA modifikasyonunun, yüksek taşıt hızı etkisi altındaki bitümün viskoelastik davranışına katkısını incelemek amacıyla yüksek frekans (10 Hz), duran veya yavaş hareket eden taşıt altındaki etkisi için ise düşük frekans (0,1 Hz) durumlarında sıcaklık taraması deneyleri yapılarak elde edilen kompleks kayma modul değerleri incelenmiştir. Sıcaklık taraması İzmir ili için kullanılacak bitüm özelliklerini belirlemede etkili olan yüksek sıcaklık değerleri için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'da sunulmaktadır.



**Şekil 8:**  
Numunelerin düşük ve yüksek frekanstaki kompleks kayma modül değerleri

Tüm numunelerin her iki frekansta da kompleks kayma modül değeri artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Çünkü bitümler artan sıcaklık ile birlikte daha viskoz davranış göstermeye başlamaktadır. Ek olarak, yüksek frekanstaki kompleks kayma modül değeri düşük frekanslara oranla oldukça yüksektir. Bunun sebebi, bitümün yüksek frekans altında diğer bir deyişle yüksek hızla giden araçlar için esnek davranış göstermesidir. Ayrıca, LABSA katkılı numuneler tüm yaşlandırma durumları için saf bitüme oranla daha yüksek kompleks kayma modül değeri sağlamaktadır. Böylece, LABSA katkısının bitüme elastik davranış kazandırdığını söylemek mümkündür. Ancak, geleneksel bitüm deneylerinde olduğu gibi, LABSA katkı oranının %1'den %2'ye çıkarılması bitümün elastik davranışındaki iyileştirmeyi arttırsa da, %3 oranında

kullanılması bu iyileşmenin azalmasına sebep olmaktadır. Buna sebep olarak, yüksek oranda LABSA kullanımının sebep olduğu asfaltın çökmesi gösterilebilir. Yine Şekil 8’de görülebilecek bir diğer sonuç ise numunelerin yaşlandıkça artan kompleks kayma modül değerleridir. Bunun nedeni, bitümlü malzemelerin yaşlandıkça viskoz davranıştan elastik davranışa geçiş yapmasıdır (Garcia et al., 2019). En yüksek kompleks kayma modül değerini uzun dönem yaşlandırılmış numuneler vermektedir. Fakat yaşlandırılmamış numuneler ile kısa dönem yaşlandırılmış numuneler arasındaki artış, kısa dönem yaşlandırılmış numuneler ile uzun dönem yaşlandırılmış numuneler arasındaki artıştan belirgin oranda daha fazladır. Bunun sebebinin yaşlanmadan kaynaklı bitüm sertleşmesinin ağırlıklı olarak kısa dönem yaşlanmanın sonucunda gerçekleşmesi olduğu düşünülmektedir.

#### 4. SONUÇLAR

Çalışmanın kapsamında bir sürfaktan olan LABSA katkısının bitüm modifikasyonunda kullanılabilirliği penetrasyon deneyi, yumuşama noktası deneyi ve DSR cihazı kullanılarak incelenmiştir. Farklı oranlarda LABSA katkısı içeren numunelerin Penetrasyon indeksi değerleri hesaplanarak sıcaklık hassasiyetleri incelenmiş olup, farklı sıcaklık ve frekanslardaki kompleks kayma modül değerleri farklı yaşlandırma koşulları için incelenerek, viskoelastik davranışlarındaki değişim değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda sunulmuştur:

- LABSA modifikasyonu bitümün penetrasyon noktasını ve yumuşama noktasını yükseltmektedir. LABSA katkılı numunelerin Penetrasyon değerinin yüksek olması bitümün kıvamının azaldığını dolayısı ile işlenebilirliğinin arttığını göstermektedir. Yumuşama noktasının düşmesi ise modifikasyonun tekerlek izine direnç kazandırdığını ortaya koymaktadır. Yaşlandırılmış numunelerin penetrasyon ve yumuşama noktası deney sonuçları, LABSA içeriğinin bitümün yaşlanmaya karşı direncini arttırdığını düşündürmektedir.

- LABSA ile modifikasyon bitümün PI değerini yükseltmekte, yani; sıcaklık hassasiyetini azaltmaktadır. Bu sonuç, numunelerin sıcaklıktan kaynaklı bozulmalara karşı direnç kazandırdığını göstermektedir. Ayrıca kısa dönem yaşlanma sonrasında numunelerin oksidasyondan kaynaklı olarak sıcaklık hassasiyeti dikkat çekici seviyede azalırken, uzun dönem yaşlanmaya maruz bırakılan numunelerin PI değerleri ile kısa dönem yaşlandırılmış numunelerin PI değerleri arasında ciddi bir artış yaşanmamaktadır.

- Bitümlü malzemelerin kompleks kayma modül değeri artan sıcaklık ile birlikte azalmakta ancak yüksek frekans altında artmaktadır. LABSA modifikasyonu, malzemeye elastik davranış kazandırmakta ve bu durum özellikle %2 katkı içeren numunelerde belirginleşmektedir. Ayrıca, kısa dönem ve uzun dönem yaşlanma numunelerin sahip olduğu elastik özellikleri arttırmaktadır. Fakat, yaşlandırılmamış numuneler ile kısa dönem yaşlandırılmış numuneler arasındaki kompleks kayma modül değerindeki artış, kısa dönem yaşlandırılmış numuneler ile uzun dönem yaşlandırılmış numuneler arasındaki artıştan belirgin oranda daha fazladır. Buna sebep olarak, numunelerin oksidasyondan kaynaklı sertleşmeyi büyük oranda kısa dönem yaşlanma sürecinde yaşaması gösterilebilir.

- Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, bitüm ağırlığının %2’si oranında LABSA kullanımı sıcaklık hassasiyeti ve elastik performans açısından en uygun sonuçları vermektedir. Ancak bu oranın üzerinde kullanılan LABSA içeriği iyileştirme oranını düşürmektedir. Buna sebep olarak, gerekenden fazla sürfaktan kullanımının asfaltın çökmesine sebep olarak koloidal stabiliteyi bozması gösterilebilir ancak bu durum kimyasal analizler, termomekanik ve yapısal karakterizasyon gibi çalışmalar ile desteklenmelidir.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadır.

## YAZAR KATKISI

Derya KAYA ÖZDEMİR çalışmanın kavramsal ve tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetimi, veri toplama, veri analizi ve yorumlama, makale taslağının oluşturulması, fikrinsel içeriğin eleştirel incelemesi, son onay ve tam sorumluluk aşamalarını tamamlamıştır.

## KAYNAKLAR

1. Ahmadi, M. ve Chen, Z. (2021) Comprehensive molecular scale modeling of anionic surfactant-asphaltene interactions. *Fuel*, 288, 119729. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119729>
2. Alhreez, M. ve Wen, D. (2018) Controlled releases of asphaltene inhibitors by nanoemulsions, *Fuel*, 234, 538-548. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.079>
3. Barth, E.J. (1962) *Bitumen Science and Technology*, Gordon and Breach, New York.
4. Bonemazzi, F. ve Giavarini, C. (1999). Shifting the bitumen structure from sol to gel, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22(1-3), 17-24. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00052-7)
5. Chang, C. L. ve Fogler, H. S. (1994) Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques, *Langmuir*, 10(6), 1758-1766.
6. Dolganova, I. O. Dolganov, I. M. Bunaev, A. A. ve Pasyukova, M. A. (2019) Nature of highly viscous component in the alkylbenzene sulfonic acid technology and its influence on the process efficiency, *Petroleum & Coal*, 61(1), 25-31.
7. García, A. Aguiar-Moya, J. P. Salazar-Delgado, J. Baldi-Sevilla, A. ve Loria-Salazar, L. G. (2019) Methodology for estimating the modulus of elasticity of bitumen under different aging conditions by AFM, *Road Materials and Pavement Design*, 20(1), 332-346. <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1588152>
8. Goual, L. ve Firoozabadi, A. (2004) Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE journal*, 50(2), 470-479. <https://doi.org/10.1002/aic.10041>
9. Goual, L. ve Sedghi, M. (2015) Role of ion-pair interactions on asphaltene stabilization by alkylbenzenesulfonic acids. *Journal of colloid and interface science*, 440, 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.043>
10. Hashmi, S. M. Zhong, K. X. ve Firoozabadi, A. (2012) Acid–base chemistry enables reversible colloid-to-solution transition of asphaltenes in non-polar systems, *Soft Matter*, 8(33), 8778-8785. doi: 10.1039/C2SM26003D
11. Hosseini-Moghadam, S. M. A. Zahedi-Nejad, A. Bahrami, M., Torkaman, M. ve Ghayyem, M. A. (2021) Experimental and Modeling Investigations of Temperature Effect on Chemical Inhibitors of Asphaltene Aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 108858. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108858>
12. Hu, Y. F. ve Guo, T. M. (2005) Effect of the structures of ionic liquids and alkylbenzene-derived amphiphiles on the inhibition of asphaltene precipitation from CO<sub>2</sub>-injected reservoir oils, *Langmuir*, 21(18), 8168-8174. <https://doi.org/10.1021/la050212f>
13. Jada, A. ve Salou, M. (2002) Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumens on the water–bitumen interface properties, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 33(1-3), 185-193. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00185-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00185-1)

14. Jiang, B. Zhang, R. Yang, N. Zhang, L. Sun, Y. Jian, C. ... ve Xu, Z. (2019) Molecular mechanisms of suppressing asphaltene aggregation and flocculation by dodecylbenzenesulfonic acid probed by molecular dynamics simulations. *Energy & Fuels*, 33(6), 5067-5080. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00821>
15. Jiang, W. Bao, R. Lu, H. Yuan, D. Lu, R. Sha, A. ve Shan, J. (2021) Analysis of rheological properties and aging mechanism of bitumen after short-term and long-term aging, *Construction and Building Materials*, 273, 121777. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121777>
16. Karaaslan, U. Uluneye, E. ve Parlaktuna, M. (2002) Effect of an anionic surfactant on different type of hydrate structures, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 35(1-2), 49-57. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(02\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00163-8)
17. Keyf, S. (2010) Investigation of penetration and penetration index in bitumen modified with sbs and reactive terpolymer, *Sigma*, 28, 26-34.
18. Lin, J. Hong, J. Liu, J. ve Wu, S. (2016) Investigation on physical and chemical parameters to predict long-term aging of asphalt binder, *Construction and Building Materials*, 122, 753-759. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.121>
19. Mühlberger, M. Janko, C. Unterweger, H. Schreiber, E. Band, J. Lehmann, C., ... ve Tietze, R. (2019) Functionalization of T lymphocytes for magnetically controlled immune therapy: Selection of suitable superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 473, 61-67. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.022>
20. Mullins, O. C. (2011) The asphaltenes, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4, 393-418.
21. Ortega, F. J. Navarro, F. J. ve García-Morales, M. (2017) Dodecylbenzenesulfonic acid as a Bitumen modifier: a novel approach to enhance rheological properties of bitumen, *Energy & Fuels*, 31(5), 5003-5010. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00419>
22. Pfeiffer P.M Van Doormal (1936) The rheological properties of asphaltic bitumens, *Journal of the Institute of Petroleum*, 22, 414-440.
23. Razipour, M. Samipour Giri, M. ve Majidian, N. (2021) Application of surfactants on asphaltene stability in heavy oil by interfacial tension approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-13. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1752332>
24. Read, J. ve Whiteoak, D. (2003) *The shell bitumen handbook*. Thomas Telford, New York.
25. Rogel, E. (2011) Effect of inhibitors on asphaltene aggregation: A theoretical framework, *Energy & fuels*, 25(2), 472-481. <https://doi.org/10.1021/ef100912b>
26. Rogel, E. ve León, O. (2001) Study of the adsorption of alkyl-benzene-derived amphiphiles on an asphaltene surface using molecular dynamics simulations, *Energy & fuels*, 15(5), 1077-1086. <https://doi.org/10.1021/ef000152f>
27. Sengoz, B. ve Isikyakar, G. (2008) Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen, *Construction and Building Materials*, 22(9), 1897-1905. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.013>
28. Strausz, O. P., Mojelsky, T. W. ve Lown, E. M. (1992) The molecular structure of asphaltene: an unfolding story, *Fuel*, 71(12), 1355-1363. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90206-4)
29. Subramanian, D. ve Firoozabadi, A. (2015) Effect of surfactants and water on inhibition of asphaltene precipitation and deposition, *International Petroleum Exhibition and Conference*. Society of Petroleum Engineers, Abu Dhabi. <https://doi.org/10.2118/177669-MS>

30. Wei, D. Orlandi, E. Simon, S. Sjöblom, J. ve Suurkuusk, M. (2015) Interactions between asphaltenes and alkylbenzene-derived inhibitors investigated by isothermal titration calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(3), 1835-1846. doi: 10.1007/s10973-015-4542-z

