

Primljen / Received: 28.9.2021.

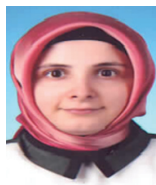
Ispravljen / Corrected: 28.7.2022.

Prihvaćen / Accepted: 30.12.2022.

Dostupno online / Available online: 10.8.2023.

Reološka svojstva sintetiziranih aditiva u vrućoj asfaltnoj mješavini

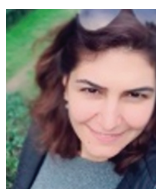
Autori:

**Hacer Yesilcicek**, dipl.ing.građ.

Tehničko sveučilište Karadeniz, Turska

Tehnološki fakultet

Odjel za građevinarstvo

haceryesilcicek@ktu.edu.tr**Merve Gulfer Bozdemir**, dipl.ing.građ.

Tehničko sveučilište Erzurum, Turska

Fakultet inženjerstva i arhitekture

Odjel za građevinarstvo

merve.ozcan@erzurum.edu.tr

Autor za korespondenciju

Prof.dr.sc. **Seref Oruc**, dipl.ing.građ.

Tehničko sveučilište Karadeniz, Turska

Fakultet inženjerstva

Odjel za građevinarstvo

oruc@ktu.edu.tr

Pregledni rad

Hacer Yesilcicek, Merve Gulfer Bozdemir, Seref Oruc

Reološka svojstva sintetiziranih aditiva u vrućoj asfaltnoj mješavini

Asfaltni kolnik je dio kolničke konstrukcije koji je pod najvećim utjecajem prometnog opterećenja. Stoga se u slojevima asfaltnog kolnika tijekom njegova trajanja javljaju oštećenja poput pukotina, kolotruga, zamora materijala, starenja te oštećenja uzrokovanih vlagom. Uzroci takvih oštećenja većinom su povećanje broja teških vozila, pogreške pri projektiranju i izvođenju te klimatski i okolišni uvjeti. Znanstvenici i inženjeri kontinuirano rade na poboljšanju svojstava asfaltnih kolnika. Nedavna istraživanja usmjerena su na poboljšanje svojstava asfaltnih mješavina kemijskom sintezom novog materijala u laboratoriju. Cilj je ovog rada prikazati pregled stanja u području učinaka kemijski sintetiziranih aditiva na svojstva asfaltnih mješavina i veziva. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da su ti novi aditivi pri upotrebi u odgovarajućim omjerima imali značajan učinak na reološka svojstva asfaltnih mješavina, kao što su kolotrasi, elastičnost i otpornost na zamor. Očekuje se da će ovo istraživanje poslužiti kao referenca i vodič za buduća istraživanja o proizvodnji novih sintetiziranih aditiva kao modifikatora asfaltnih mješavina.

Ključne riječi:

asfalt, modifikacija, novi aditivi, reologija, ponašanje kolničkih konstrukcija

Subject review

Hacer Yesilcicek, Merve Gulfer Bozdemir, Seref Oruc

Rheological properties of synthesised additives in hot mix asphalt

In civil engineering, pavement, which is a mixture of aggregate and bitumen, is the layer most affected by traffic loads. Thus, problems, such as cracking, rutting, fatigue, aging, and moisture damage occur in the asphalt pavement layer throughout its service life. Such problems are generally caused by the increase in the number of heavily loaded vehicles, design and construction errors, and climate and environmental conditions. Scientists and engineers are continuously working on improving the performance of asphalt pavements. Particularly, recent studies have focused on improving multiple properties of asphalt simultaneously by chemically synthesising a novel material in the laboratory. This study aims to present a review of the effects of chemically synthesised additives on the performance of asphalt binders and mixtures. The findings of this study show that these new additives had a significant effect on the rheological properties of asphalt, such as rutting, elasticity, and fatigue life, when used in appropriate proportions. This study is expected to serve as a reference and guide for future studies on the production of new synthesised additives as asphalt modifiers.

Key words:

asphalt, modification, novel additives, rheology, road performance

1. Uvod

Oštećenja asfaltnih kolnika uzrokovana su promjenom klimatskih uvjeta, brzim rastom broja stanovništva uslijed porasta životnog standarda koji je rezultat industrijskog razvoja i prevelikim volumenom prometa kojem su izložene kolničke konstrukcije. Ta oštećenja mogu uključivati kolotrage pri visokim temperaturama, zamor materijala pri srednjim temperaturama i pukotine pri niskim temperaturama. Istraživanja su se usredotočila na modificiranje asfaltnih mješavina i veziva širokim spektrom aditiva kako bi se smanjila pojava oštećenja, poboljšala svojstva asfaltnih kolnika i povećala kvaliteta i trajanje ceste. Sažetak nekih od relevantnih istraživanja je dan u nastavku.

Stiren-butadien-stiren (SBS) je termoplastični elastomer koji se obično upotrebljava kao aditiv pri modifikaciji bitumena. Elastičnost bitumena poboljšana je SBS aditivima [1-3], čime se povećava otpornost na zamor i nastanak pukotina [4, 5], povećava stabilnost veziva na visokim temperaturama povećanjem kompleksnog posmičnog modula [6, 7] i poboljšava otpornost na kolotraženje [8-10]. Međutim, kao rezultat dodavanja SBS-a, može doći do smanjenja penetracije i čvrstoće bitumena na visokim temperaturama [1], a vrijednosti protoka mješavina modificiranih SBS-om veće su od onih bez njega [11]. Etilen vinil acetat (EVA) je plastomer koji se koristi pri modifikaciji bitumena te utječe na njegovu fizikalna [12-14] i reološka [15] svojstva, doprinosi otpornosti asfaltne mješavine na pojavu pukotina uzrokovanih zamorom pri niskim temperaturama [16-18] i povećanju viskoznosti na visokim temperaturama [19-21]. Modificiranjem bitumena pomoću SBS i EVA polimera poboljšavaju se tradicionalna svojstva asfaltnih mješavina [11] i povećava otpornost na kolotraženje [22]. Stabilnost asfaltnih mješavina modificiranih stiren-butadienskom gumom (SBR) pri skladištenju na visokim temperaturama može se značajno poboljšati dodatkom polifosforne kiseline (PPA). Dodavanje sumpora asfaltnoj mješavini modificiranoj s PPA i SBR može poboljšati otpornost na kolotraženje i fizikalna svojstva pri niskim temperaturama, ali i reološka svojstva i adheziju [23-25]. Također se navodi da je polietilen niske gustoće (LDPE) poboljšao niskotemperaturna svojstva asfaltnih mješavina, a s povećanjem koncentracije LDPE-a smanjila se njihova otpornost na pojavu pukotina [26-28]. Iako su se vrijeme miješanja i temperatura bitumena modificiranog polietilenom visoke gustoće (HDPE) povećavali s povećanjem vrijednosti stabilnosti po Marshallu i modula elastičnosti [29-32], došlo je do odvajanja polimerne faze te je time asfaltna mješavina postala neprikladna za primjenu na cestama nakon kratkotrajnog skladištenja na visokim temperaturama [33]. Dodavanje mljevenih ili usitnjenih otpadnih automobilskih guma bitumenu ima značajan učinak na viskoznost i otpornost na pojavu pukotina pri niskim temperaturama [34-37], poboljšalo je učinak premaza [38, 39], rezultiralo je poboljšanjem otpornosti na trajne deformacije i svojstva pri visokim temperaturama [40] te smanjenjem buke i troškova održavanja cesta [41, 42]. Modifikacija bitumena

komercijalnim voskom poboljšala je fluidnost, reološka svojstva [43, 44] i ponašanje asfaltnih mješavina na visokim temperaturama [47] te ima pozitivan učinak na kratkoročno starenje [45, 46]. Prema rezultatima ispitivanja provedenih upotrebom pet različitih vlakana (tj. poliakrilonitrilnih vlakana, ligninskih vlakana, azbestnih vlakana i dva poliesterska vlakna) pri modifikaciji bitumena, dinamički modul smicanja poboljšan je s otpornošću bitumena na kolotraženje i tečenje [48]. Otpadna jestiva ulja dodana starim vezivima pokazala su svojstva slična fizikalnim i reološkim svojstvima izvornih veziva [49-51]. Nadalje, povećala se otpornost asfaltne mješavine na kolotraženje [52] te je nakon određenog udjela dodatka ulja (2 %) došlo do gubitka elastičnosti veziva [53]. Biljna ulja sve se češće upotrebljavaju pri modifikaciji bitumena zbog svoje održivosti i pozitivnih učinaka. Istraživanja su pokazala da primjena biljnih ulja u modifikaciji asfalta poboljšava učinkovitost veziva na visokim temperaturama, povećava njihovu viskoznost, otpornost na deformacije, otpornost na pojavu pukotina pri niskim temperaturama i temperaturnu osjetljivost [54-58]. Dodavanje furanske smole proizvedene iz furfurala dobivenog kiselinom hidrolizom biljnog otpada i komponenti aktivnog ugljena dobivenih vakuumskom pirolizom ljuške lješnjaka smanjilo je temperaturnu osjetljivost asfaltne mješavine i poboljšalo njena reološka svojstva [59, 60]. Nanomaterijali, koji čine osnovu nanotehnologije, imaju jedinstvena svojstva kao što su visoka temperaturna osjetljivost, visoka duktilnost, velika površina, visoka vlačna čvrstoća i mali električni otpor [61-64]. Zbog tih svojstava, nanomaterijali imaju široku primjenu. Odnedavno se primjenjuju kao aditiv pri modifikaciji asfaltnih mješavina. Najčešće upotrijebljeni nanomaterijali pri modifikaciji asfaltnih mješavina su ugljikove nanocijevi, nanožice, nanovlakna i nanokeramika [65]. Modifikacijom asfaltnih mješavina nanočesticama titanijevog dioksida (nano-TiO₂) smanjila se duktilnost bitumena i povećala njegova točka razmekšanja [66, 67], otpornost na kolotraženje i otpornost na starenje [68]. Nanomontmorilonit (nano-MMT) je vrsta gline koja se primjenjivala u mnogim istraživanjima o modificiranju asfaltne mješavine [69-71]. Dodavanje nano-MMT-a poboljšalo je točku razmekšanja i viskoznost bitumena poboljšanjem njegovih fizikalnih i reoloških svojstava [72] i otpornosti na kolotraženje te smanjilo njegov fazni kut [73-77]. Nanocinkov oksid (nano-ZnO) otporan je na toplinsku i fotooksidaciju te je poboljšao otpornost asfaltne mješavine na zamor [78-80], a nanokalcijev karbonat (nano-CaCO₃) poboljšao je svojstva pri visokim i niskim temperaturama, stabilnost pri skladištenju i otpornost na starenje [81]. Štoviše, navodi se da ugljikove nanočestice/vlakna poboljšavaju reološka svojstva bitumena, povećavaju otpornost asfaltnih mješavina na zamor i pojavu toplinskih pukotina te poboljšavaju otpornost na kolotraženje [82-84]. Zabilježeno je da nanosilika poboljšava konzistenciju i otpornost asfaltnih mješavina na kolotraženje i povećava otpornost na zamor [85, 86], a modifikacija nanokeramičkim otpadom povećala je točku razmekšanja i otpornost na kolotraženje te smanjila temperaturnu osjetljivost [87]. Epoksidna smola smanjila je viskoznost bitumena, točku

razmekšanja i temperaturnu osjetljivost te povećala otpornost na kolotražnje [88-90]. Međutim, to je negativno utjecalo na otpornost prema pojavi pukotina pri niskim temperaturama [91]. Navedeno je da modifikacija asfaltnih mješavina različitim uljima, uključujući ulja kukuruza, palmiranih koštica i soje, ima pozitivan učinak na otpornost prema zamoru i na ponašanje pri niskim temperaturama, povećava obradivost pri niskim temperaturama i djeluje regenerativno tijekom primjene recikliranog asfalta [92, 93]. Obradivost i otpornost na zamor mogu se poboljšati upotrebom recikliranih ulja pri modifikaciji asfaltnih mješavina [94, 95]. Međutim, ako je količina ulja upotrijebljenog kao modifikator veća od određenog udjela, otpornost na kolotražnje se smanjuje [96]. Asfaltna mješavina modificirana otpadnim polimerima ima povećanu elastičnost pri niskim temperaturama, povećanu otpornost na kolotražnje [97, 98] i nema utjecaja na svojstva asfalta pri niskim temperaturama [99]. Međutim, aditivi koji se primjenjuju u gore navedenim istraživanjima su skupi, troše velike količine energije, uzrokuju onečišćenost okoliša tijekom procesa modifikacije i zahtijevaju posebne pogone za miješanje. Stoga su novi, isplativi i ekološki prihvatljivi aditivi koji se kontinuirano proučavaju kako bi se poboljšala svojstva asfaltnih mješavina u središtu mnogih suvremenih istraživanja.

Cilj je ovog rada dati pregled objavljenih istraživanja u ovom području i sažeti utjecaj sintetiziranih aditiva na svojstva bitumena i asfaltnih mješavina. U prvom dijelu rada sažeti su učinci tradicionalnih metoda ispitivanja, kao što su penetracija, točka razmekšanja i ispitivanja duktilnosti, na fizikalna svojstva kao što su viskoznost, dinamički modul smicanja i niskotemperaturna svojstva veziva. Osim toga, opisuje se i djelovanje novih sintetiziranih aditiva u asfaltnim mješavinama. Sažetak je proširen kako bi uključio svojstva strukturne karakterizacije novih sintetiziranih aditiva.

2. Sinteza i priprema novih aditiva

Polimeri su u posljednje vrijeme najčešće primjenjivani aditivi pri modifikaciji bitumena. Dok različiti polimerni modifikatori poboljšavaju svojstva asfaltnih mješavina, nekompatibilnost nekih polimera s bitumenom može rezultirati odvajanjem kompozita u asfaltnoj mješavini [100].

U usporedbi s polimerima, sintetizirani aditivi nisu samo raspršeni u bitumenskoj matrici, već mogu i kemijski reagirati s bitumenom tijekom modifikacije, što rezultira novim svojstvima. Osim toga, kemijski reagensi mogu utjecati na performanse pri niskim udjelima aditiva, čime se smanjuju troškovi.

Kemijska sinteza je proces umjetnog dobivanja novog proizvoda s dvije ili više tvari putem kemijskih reakcija upotrebom sigurnih i široko dostupnih reagensa, industrijskih nusproizvoda i otpada koji je neškodljiv za okoliš. Ovisno o svojstvima koja se žele postići pri modifikaciji bitumena, iz ovih se proizvoda u laboratorijskim uvjetima dobivaju novi aditivi. Na temelju reagensa koji se primjenjuju u sintezi, upotrebljavaju se različite metode, katalizatori i otapala.

2.1. Aditivi na organskoj bazi

Organski spojevi uglavnom su spojevi ugljika koji sadrže vodik. Atom ugljika (C) može lako formirati nove spojeve uspostavljanjem kovalentne veze s metalima, kao što su kisik (O), dušik (N) i sumpor (S). Organske reakcije općenito su spore i zahtijevaju energiju, obično u obliku topline [102].

Martinez i sur. [103] sintetizirali su organski modifikator bitumena koji ima šest furanovih prstenova i četiri formilne skupine. Kao rezultat niza kemijskih procesa sintetizirano je šest različitih tvari iz 5-hidroksimetilfurfurala, 2-formiltiofena, 5-formil furanborne kiseline i 5-brom-2-formilfurana unakrsnim vezanjem i Suzukijevim reakcijama. Sintetizirano je šest novih tvari kao modifikatora bitumena i ispitan je učinak tih aditiva na njegova svojstva. Međuproizvod 3 nastao je reakcijom unakrsnog vezanja između 5-formil furanborne kiseline i 5-brom-2-formil furana. Zatim je spoj 8 dobiven iz Corey-Fuchsove reakcije [104] međuproizvoda 3. Nakon toga je spoj 8 prošao kroz paladijem kataliziranu reakciju unakrsnog vezanja s 5-formil furanbornom kiselinom kako bi nastao spoj 7 koji sadrži šest furanovih prstenova i četiri formilne skupine. Kemijski naziv sintetiziranog modifikatora bio je 2, 2'-Bis [2, 2-di (5-formil-2-furil) vinil] -5, 5'-bifuril. Modifikacija je provedena pomoću novog aditiva u omjeru od 1 % na masu bitumena.

Arslan i sur. [105] sintetizirali su spoj kalcija (Ca) i bornu kiselinu s abijetinskom kiselinom koja se sastoji od ugljikovodika u svrhu dobivanja modifikatora asfalta. Uređaji za sintezu sastojali su se od magnetske miješalice s grijanjem, sferične reaktorske tikvice s tri grla i povratnog hladila. CaO je dodan abijetinskoj kiselinu u ulju i kataliziran upotrebom sumporne kiseline (H_2SO_4) na $150^\circ C$, a sinteza je provedena uz pomoć magnetske miješalice i grijača. Omjer smole i ulja bio je 3:7. Na kraju eksperimenta dodan je etilni alkohol kako bi se osiguralo otapanje nastalih tvari. Isti postupak primijenjen je na spoj borne kiseline. Kao rezultat sinteze odvojeno su dobiveni organski spoj kalcija (engl. *organic based calcium compound* - OBCC) i organski spoj borne kiseline (engl. *organic based boric acid compound* - OBBAC). Modifikacija je provedena dodavanjem sintetiziranih aditiva bitumenu u udjelu od 1 %, 2 %, 3 %, 5 % i 10 %.

Çubuk i sur. [106] sintetizirali su magnezijev spoj kako bi se primjenjivao kao modifikator bitumena. Najprije je magnezijev oksid (MgO) usitnjen u prah i umiješan u ulje u laboratorijskim uvjetima. Mješavina je destilacijom dodana u mješavinu smole i ulja u reaktoru. U mililitri dobivene otopine sintetiziran je aditiv koji sadrži 0,0474 g metala Mg. Modifikacija je provedena dodavanjem sintetiziranog spoja Mg u udjelu od 0,1 % u zagrijani bitumen.

Arslan i sur. [107] sintetizirali su tri različita modifikatora bitumena pomoću istog procesa sinteze kao u njihovom prethodnom istraživanju [105]. Međutim, upotrijebili su smolu umjesto abijetinske kiseline. Različiti metalni oksidi, kao što je MgO za organski spoj magnezija (OBMAGC), MnO_2 za organski spoj mangana (OBMANC), i ZnO za organski spoj cinka (OBZC), odvojeno su dodani u mješavinu smola-ulje, a sumporna kiselina upotrijebljena je kao katalizator. Omjer smole i ulja kao

izvora abijetinske kiseline dodan je u različitim udjelima prema metalnim oksidima. Omjer smola-ulje bio je 7,5 : 17; 2,6 : 6,5 i 2,6 : 6 za OBAGC, OBMANC i OBZC. Na kraju eksperimenta dodan je etanol kako bi se nastale tvari otopile [106]. Tri dobivena aditiva dodavana su u bitumen odvojeno u udjelima od 1 %, 2 %, 3 %, 5 % i 10 % s ciljem njegove modifikacije.

2.2. Aditivi koji sadrže bor

Bor se nalazi kao spoj u vodi, tlu i stijinama, a primjenjuje se u raznim područjima, kao što su farmaceutska industrija i industrija stakla [108]. Godine 1982. bor je kemijski pomiješan s bitumenom. Čestice staklenih vlakana kemijski su reagirale s ortoesterom organskih metalnih spojeva, a dobiveni proizvod borne reakcije primijenjen je pri modifikaciji bitumena [109].

Arslan i sur. [110] u laboratorijskim su uvjetima sintetizirali polibor na bazi trietilenglikola (TEGPB) kao novi modifikator bitumena. Upotrijebili su reaktor opremljen kondenzatorom i magnetsku miješalicu s grijanjem. Potom se 150 g trietilenglikola čistoće 99 % i molekularne mase 150,18 g/mol zagrijava u reaktoru. Nakon toga je dodano 0,75 mL sumporne kiseline kao katalizatora i miješano magnetskom miješalicom. Kada je temperatura dosegla 70 °C, polako je dodano 90 g borne kiseline (čistoća ≥ 99 %) i proces miješanja-grijanja je nastavljen. Za sintezu je bilo potrebno 30 minuta na 120 °C upotrebom magnetske miješalice s grijanjem. Modifikacija je provedena dodavanjem dobivenog TEGPB modifikatora bitumenu u udjelima od 1 %, 2 %, 3 % i 5 %. Dva nova modifikatora bitumena dobivena su iz istog procesa sinteze pomoću monoetilen i dietilenglikola umjesto trietilenglikola [111]. Calisici i sur. [112] proizveli su novi modifikator iz dietilenglikola primjenom sličnih kemijskih postupaka i ispitali učinke modifikatora na svojstva bitumena. Dva dobivena modifikatora dodana su u bitumen u istom omjeru kao i modifikator TEGPB, a modifikacija je provedena zasebno za svaki modifikator.

Oruc i sur. [113] u laboratoriju su kemijski sintetizirali četiri nova modifikatora bitumena koji sadrže bor. U kemijskoj strukturi novih modifikatora primijenjene su alkilne skupine koje sadrže različite udjele ugljikovih atoma (etil, butil i oktil). Alkilne skupine se primjenjuju jer bitumen, koji ima strukturu ugljikovodika, s takvim modifikatorima može postići jači elektrostatički učinak. Sastav primijenjen u aditivu spoj-1 [4-(3-hidroksipropil)-3-metil-1H-1, 2, 4-triazol-5(4H)-on] i spoj-2 [etil 2-(4-(3-hidroksipropil)-3-metil-5-okso-4, 5-dihidro-1H-1, 2, 4-triazol-1-il) acetat] dobiven je pomoću metoda opisanih u [114-116]. Kap koncentrirane sumporne kiseline dodana je kao katalizator u mješavinu od 0,01 mol spoja-2, 0,02 mol alkohola (etanol, h-butanol i 1-oktanol) i 0,01 mol borne kiseline. Mješavina je refluksirana 4 do 6 sati na 140 do 160 °C. Nakon što je mješavina ohlađena, dodan je čisti etanol. Zatim je alkohol isparavanjem uklonjen iz mješavine. Kao rezultat, dobiven je novi adhezivni spoj-3 koji sadrži bor. Uobičajeni naziv spoja-3 je "etil-2-(4-(3-(di(alkoksboranil)oksi)propil)-3-metil-5-okso-4, 5-dihidro-1H-1, 2, 4-triazol-1-il) acetat". Aditivi tipa

spoja-3 dobiveni su zbog reakcije s različitim duljinama lanca između spoja-2 i alkohola [R-OH]. R-OH skupine bile su R: a (H₃CH₂C-), b (H₃CH₂CH₂C-), c (H₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C-), i d (H₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C- (H₂SO₄ katalizator)). Kao rezultat kemijske reakcije između spoja-2 prikazanog u "a" umjesto R i etila (H₃CH₂C- koji sadrži dva ugljika), dobiveni spoj je nazvan triazol borat ester etanol (TBEE). Kao rezultat kemijske reakcije između spoja-2 prikazanog pod "b" umjesto R i butila (H₃CH₂CH₂CH₂C- koji sadrži četiri ugljika), dobiveni spoj je nazvan triazolboratesterbutanol (TBEB). Rezultirajući spoj iz kemijske reakcije između spoja-2 i oktala (H₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C, koji sadrži osam ugljika) prikazan u "c" umjesto R, nazvan je triazolboratesteroktanol (TBEO). Kao rezultat kemijske reakcije između spoja-2 i oktala (H₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C- koji sadrži osam ugljika) prikazan u "d" umjesto R u katalizatoru sumporne kiseline, navedeni spoj je nazvan aditiv triazolboratesteroktanol-sumporna kiselina (TBEOISA). Proces modifikacije proveden je dodavanjem četiri različita modificirana bitumena koji sadrže bor u udjelu od 1 % njihove mase u bitumen. Oruc i sur. [117] sintetizirali su modifikator asfalta iz tri različite komponente, kao što su etil-(E)-2-(1-etoksietiliden) hidrazin-1-karboksilat, 2) 4-(3-bromopropil)-5-metil-2, 4-dihidro-3H-1, 2, 4-triazol-3-on i 3) 4-(3-hidroksipropil)-5-metil-2, 4-dihidro-3H-1, 2, 4-triazol-3-on, primjenom metoda prethodno opisanih u [12-15]. Kap koncentrirane sumporne kiseline dodana je u mješavinu spoja-3, borne kiseline i 1, 2-dihidroksipropana. Zatim je mješavina refluksirana 18 sati na 300 °C. Sustavni naziv nastale komponente cikličkog boratnog estera (CBE) je 5-metil-4-(3-((4-metil-1, 3, 2-dioksaborolan-2-il)oksi)propil)-2, 4-dihidro-3H-1, 2, 4-triazol-3-jedan. Modifikacija je provedena dodavanjem CBE u udjelu od 1 % njegove mase u bitumen.

2.3. Sukcinimidni aditivi

Sukcinimidi formule (CH₂)₂(CO)₂NH bijeli su, čvrsti i organski spojevi. Primjenjuju se u raznim organskim sintezama, industrijskim procesima posrebnja te u farmaceutskoj industriji. Sukcinimidi se također upotrebljavaju za stvaranje kovalentnih veza između proteina ili peptida i plastike, što je korisno u različitim tehnikama ispitivanja [118].

Kumar i sur. [119] sintetizirali su tri različita modifikatora bitumena, kao što su DDSA-TETA, DDSA-TEPA i DDSA-PEHA, s visokom polarnošću iz sukcinimidnog spoja. Modifikatori su sintetizirani jednostavnom refluksnom reakcijom između anhidrida dodecenilsukcinske kiseline (DDSA) i trietilentramina (TETA), odnosno tetraetilenpentiamina (TEPA) i pentaetilamina (PEPA). Za modifikator asfalta 50 mL toluena pomiješano je DDSA-TETA, 5,33 g (20 mmol) DDSA i 2,92 g (20 mmol) TETA u okrugloj boci od 250 mL s tri grla. Sadržaj je zagrijavao 6 sati uz miješanje na 130 °C. Svi postupci su provedeni u dušikovoj atmosferi kako bi se spriječilo raspadanje reaktanata. Mješavina je ohlađena. Zatim je toluen uklonjen primjenom rotirajućeg isparivača. Aditiv je ostavljen da se suši u pećnici na 100 °C

preko noći. Kao rezultat, dobiven je DDSA-TETA, polučvrsti spoj smeđe boje. TEPA (3,79 g) i PEPA (4,65 g) upotrijebljeni su umjesto TETA da se dobije DDSA-TEPA, odnosno DDSA-PEHA. Učinkovitost triju modifikatora bila je 7,50 g za DDSA-TETA, 8,14 g za DDSA-TEPA i 9,04 g za DDSA-PEHA. Modifikacija je provedena dodavanjem koncentracije aditiva u udjelima od 1,5 do 6,0 % mase bitumena.

2.4. Aditivi na bazi otpada

Recikliranjem se otpad može upotrijebiti u različitim proizvodnim procesima kao sirovina, čime se smanjuje količina otpada i nepotrebno trošenje resursa. Otpadni materijali koji se upotrebljavaju u raznim sektorima kemijski se sintetiziraju i primjenjuju kao modifikatori bitumena.

Padhan i sur. [120] sintetizirali su dva različita modifikatora kemijskom pretvorbom iz PET otpada kako bi povećali otpornost asfaltnih mješavina na ljuštenje. Otpadni PET polimeri su očišćeni, izrezani na male komadiće i osušeni na sobnoj temperaturi. Uređaj za ispitivanje sastojao se od tikvice od 500 mL s okruglim dnom i tri grla opremljene grijačem oblogom, vanjskom miješalicom, kondenzatorom vode, cijevi za propuhivanje plina dušika i zaštitnom cijevi koja sadržava termometar. Nadalje, 30 g PET-a, 100 mL ksilena i 60 g poliamina (PET-A za tetraetilenpentamin i PET-B za trietilentetramine) odvojeno je dodano u tikvicu s tri grla. Struja suhog dušika konstantno je održavana i mješavina je zagrijavana na 130-140°C do refleksa. Nakon 8 sati, otopina je postala homogena, a poliamini i glikoli koji nisu prešli u reakciju su dobiveni natrag pod vakuumom kada je razgradnja PET-a završena. Dobiveni proizvod bio je poluviskozna tekućina na sobnoj temperaturi. Modifikacija je provedena dodavanjem aditiva PET-A i PET-B u udjelu od 0, 5 % ukupne mase bitumena.

Parvez i sur. [121] dobili su novi modifikator asfalta vezanjem letećeg pepela od izgaranja ulja (engl. *oil fly ash* - OFA) na karboksilnu skupinu u laboratorijskim uvjetima. OFA je otpadni materijal u obliku crnog praha koji nastaje upotrebom sirovog i ostatnog ulja u proizvodnji električne energije. OFA je najprije ispran kako bi se uklonili ulje i pijesak. Potom je sušen na 105°C kako bi isparila voda. Pripremljene su otopine H₂SO₄ i HNO₃ u omjeru 3:1 u odnosu na OFA. Uzorak pepela od 200 g stavljen je u pećnicu, a otopina je polako izlivena na njega. Acidirajuća mješavina pretvorila se u tekuću otopinu, koja je zatim stavljena u sklop magnetske miješalice koji je sadržavao OFA/kiselu otopinu. Reakcija se nastavila 12 sati pri brzini od 1000 okretaja u minuti na 165°C. Mješavina razrijeđena deioniziranom vodom je filtrirana kroz vakuumfilter da se razdvoje neizreagirane tvari. Filtrirana mješavina je osušena na 90°C. Kao rezultat, dobiven je OFA-COOH modifikator. Modifikacija je provedena dodavanjem aditiva OFA-COOH u udjelu od 4 % mase bitumena.

Guru i sur. [122] u laboratorijskim su uvjetima sintetizirali novi modifikator bitumena koji se sastoji od melase šećerne repe i borova oksida. Melasa šećerne repe je organski otpad dobiven od sirovog šećera tijekom procesa rafiniranja, gusta je,

tamnosomeđe boje s udjelom šećera od približno 50 %. Uređaj za ispitivanje se sastojao od sferične tikvice s tri grla, reaktora, povratnog hladila i grijače obloge s magnetskom miješalicom. Omjer melase i borovog oksida primijenjen u reakciji bio je 5,2 : 1. U reakciji je melasa najprije reagirala s katalizatorom sumpornom kiselinom, a zatim je u mješavinu dodan borov oksid. Mješavina je miješana u magnetskoj miješalici 20 minuta na 90°C, a tijekom reakcije zamiječena je vodena para. Na kraju reakcije dobiven je plastičan i gust borov oksid na bazi melase (MBOC) nalik pasti. Modifikacija je provedena dodavanjem između 1-10 % masenog udjela aditiva MBOC u bitumen.

Padhan i sur. [123] proizveli su novi modifikator bitumena iz otpadnog PET-a. Postupak postavljanja i ispitivanja novog aditiva bio je isti kao i kod drugih modifikatora, kao što su PET-A i PET-B. Dodatno je 50 g otpadnih listića PET-a i 100 g kemikalija etanol amina podvrgnuto reakciji aminolize tijekom 8 sati u magnetskoj miješalici s grijačem. S nestankom listića, mješavine su postale homogene. Proizvod je filtriran i dobiven je bijeli kristalni prah nazvan BHETA. Zatim su 97 % bitumena, 1 % MDI i 2 % BHETA aditiva zagrijavani i miješani 2 sata te je dobiven poliuretanski modifikator na bazi BHETA.

Leng [124] je sintetizirao modifikator bitumena koji se primjenjuje zajedno s obnovljenim asfaltnim kolnikom metodom aminolize iz otpadnih PET boca u laboratoriju. Prikupljene su otpadne plastične boce s kojih su uklonjene etikete te su očišćene otopinom. Očišćene PET boce su osušene i izrezane na male komadiće od približno 5 mm te sušene 4 sata na 80°C. Ispitni uređaji sastojali su se od tikvice od 500 mL s okruglim dnom i tri grla opremljene grijačem oblogom, vanjskom miješalicom, kondenzatorom vode, cijevi za propuhivanje dušika i zaštitnom cijevi koja je sadržavala termometar. Boca je napunjena s 30 g PET-a i dodatnim trietilentetraminom (TETA) u prisutnosti plinovitog dušika. Mješavina je 2 sata zagrijavana na 130°C i 140°C do refleksa. Postala je homogena kada je PET razgradnja završila. Nakon što je reakcija završena, poliamini i glikoli su prikupljeni pod vakuumom. Konačni proizvod je ostatak koji se može kvantitativno obnoviti na sobnoj temperaturi. Modifikacija je provedena s ostatkom PET otpada u omjeru od 2 % prema masi bitumena. Zatim je 2 % PET modificiranog veziva pomiješano s 15 %, 25 % i 40 % RAP veziva. Padhan [125] je primijenio postupak aminolize primijenjen na PET otpadu u prethodnim istraživanjima i dobio modifikator bitumena u laboratorijskim uvjetima. Kao rezultat kemijskog procesa dobivena je tvar nazvana bis (2-hidroksi etilen) tereftalamid.

2.5. Bitumen

U većini istraživanja upotrijebljena je samo jedna vrsta bitumena. Oruc i sur. [117] i Guru i sur. [122] primijenili su bitumen indeksa penetracije 50/70 za analizu promjena svojstava modificiranog bitumena, a Padhan i sur. [120] odabrali su PG 58-19 kao kontrolno bitumensko vezivo. Konvencionalna fizikalna svojstva originalnih bitumena navedena su u tablici 1.

Tablica 1. Konvencionalna fizikalna svojstva osnovnih asfalta

Svojstvo	Martinez i sur. [103]	Arslan i sur. [110]	Cubuk i sur. [106]	Oruc i sur. [113]	Guru i sur. [122]	Calisici i sur. [112]
Penetracija (0,1 mm)	65	62	62	57	67	51
Viskoznost [P·as]	0,41	0,316	0,280	0,413	0,261	0,316
Točka razmekšanja [°C]	50	48,4	49,2	50	49	47,5
Duktilnost [mm]	-	63,5	-	100+	100+	-
Tip bitumena	60-70	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70

Tablica 2. Preporučena temperatura, trajanje i brzina miješanja

Istraživanja	Aditivi	Temperatura [°C]	Trajanje [min]	Brzina mješanja [okretaja/min]
Arslan i sur. (2011.)	TEGPB	110	5	1300
Arslan i sur. (2012.)	OBBC OBBAC	140	10	1300
Cubuk i sur. (2013.)	Organski spoj magnezija	110	20	Prvo 400 okretaja u minuti, a zatim 1300 okretaja u minuti
Arslan i sur. (2013.)	OBMAGC OBMANC OBZC	140	10	1300
Arslan i sur. (2014.)	MEGPC DEGPC	110	5	1300
Oruc i sur. (2016.)	Četiri aditiva koji sadrže bor	150	15	800
Oruc i Yilmaz (2016.)	CBE	150	15	1000
Guru i sur. (2017.)	MBOC	120	15	1300
Kumar i sur. (2018.)	DDSA-TETA DDSA-TEPA DDSA-PEHA	140	60	-

U svom istraživanju, Martinez i sur. [103] primijenili su dva različita izvora bitumenskih veziva, uključujući B 60/70 i B 80/100. Primijećeno je da je u većini istraživanja primijenjen bitumen klase B 50/70 [105, 106, 110].

3. Postupci miješanja novih aditiva pri modifikaciji bitumena

Asfaltne mješavine su temperaturno osjetljivi materijali kod kojih više temperature ubrzavaju starenje, što dovodi do smanjenja trajnosti. Temperatura tijekom pripreme asfaltne mješavine ne smije biti visoka. Stoga balansiranje temperature pri proizvodnji jednoliko dispergiranih nanomodificiranih kompozita i smanjenje stupnja starenja jest važno pitanje koje je potrebno uzeti u obzir [100].

Što se tiče vremena miješanja, potrebno je dulje vrijeme kako bi se osiguralo da su aditivi homogeno dispergirani u bitumenu.

Međutim, dulje vrijeme miješanja također može dovesti do veće potrošnje energije i otpada. Potrebna je optimalna brzina miješanja kako bi se osigurala odgovarajuća raspodjela sintetiziranih aditiva. Međutim, prekoračenje najveće brzine može uništiti strukturu sintetiziranih aditiva. U tablici 2. prikazani su temperatura, vrijeme i brzina primijenjeni za proizvodnju modificiranog bitumena sa sintetiziranim aditivima u različitim istraživanjima.

Tablica 2. prikazuje temperaturu, trajanje i brzinu koju su primijenili istraživači kako bi osigurali jednoliku difuziju sintetiziranih materijala. Iz tablice je vidljivo da se uvjeti miješanja za proizvodnju različitih vrsta aditiva za modifikaciju bitumena značajno razlikuju. Temperature su varirale od 110°C do 150°C, sa 140°C kao najčešćom temperaturom. Ukupno 5 minuta bilo je potrebno za miješanje spoja polibora na bazi trietilenglikola (TEGPB) s bitumenom [110].

4. Tehnike koje se primjenjuju u sintetiziranim aditivima pri modifikaciji bitumena i određivanje svojstava mješavine

Bitumen se često primjenjuje kao vezivo u izgradnji kolnika. Međutim, budući da je asfaltna mješavina viskoelastičan materijal, potrebno je poboljšati njezinu osjetljivost na temperaturu i otpornost na zamor. Nadalje, radi se o kompozitnom materijalu koji sadrži agregat, bitumen i šupljine. Mješavine HMA, koje utječu na nosivost, trajnost, krutost, kolotražnje, otpornost na zamor i svojstva oštećenja od vlage, često se primjenjuju u cestovnim kolnicima. Dodavanje sintetiziranih aditiva bitumenu, koje je navedeno u odjeljku 2, uvelike utječe na njegova vezivna svojstva. Ispitivanja penetracije, točke razmekšanja i duktilnosti predstavljaju tradicionalna ispitivanja za određivanje osnovnih svojstava veziva. Reološka ispitivanja, uključujući ispitivanja parametara viskoznosti, kolotražnja i otpornosti na pukotine, primjenjuju se za predviđanje učinkovitosti bitumenskih veziva.

4.1. Konvencionalna ispitivanja

Ispitivanje penetracijom je empirijski pokus kojim se mjeri konzistencija bitumena. Definira se kao dubina na kojoj igla opterećena utegom mase 100 g prodire u uzorak bitumena na temperaturi 25°C tijekom 5 s (ASTM D5) [126]. Visoka vrijednost penetracije pokazuje da je bitumensko vezivo mekano i manje viskozno. Cilj je konvencionalnog ispitivanja odrediti čvrstoću i konzistenciju bitumenskog materijala [117]. Ispitivanje točke razmekšanja je empirijski pokus kojim se mjeri osjetljivost bitumena na temperaturu. Svrha pokusa je odrediti temperaturu pri kojoj bitumen počinje teći. Pokus se provodi na način da se čelične kuglice (3,5 g/jedinica) stavljaju na uzorak bitumena postavljen u standardni prsten. Zatim se uzorak zagrijava u vodenoj kupelji brzinom od 5°C/min. Točka razmekšanja je zabilježena temperatura pri kojoj kuglice dodiruju temeljnu pločicu (ASTM D36) [127]. Duktilnost se definira kao udaljenost (u cm) do koje će se standardna epruveta bitumena rastegnuti prije negoli pukne pri određenoj temperaturi i brzini. Sposobnost vezivanja bitumena ovisi o njegovoj duktilnosti. Visokoduktilan asfalt je izuzetno koristan [117]. Duktilnost se određuje punjenjem uređaja za mjerenje duktilnosti vodom određene temperature i horizontalnim povlačenjem uzorka bitumena brzinom od 5 cm/min (ASTM D113) [128]. Nicholsonov test ljuštenja, tj. statička i vizualna metoda procjene primijenjena na nezbijene asfaltna mješavine, provodi se prema ASTM D1664 [129]. Otpornost na ljuštenje asfaltna mješavine vizualno se određuje i bilježi kao omjer površine agregata neobavijenog bitumenom prema ukupnoj površini agregata i pokazatelj je postojanja adhezijske sile između bitumena i agregata [107].

4.2. Superpave (eng. *Superior Performing Asphalt Pavements*) ispitivanja

Brookfieldov rotacijski viskozimetar (RV) može se primjenjivati za određivanje viskoznosti veziva između 90°C i 180°C (ASTM D 4402) [130]. Cilindrična osovina (br. 29) uronjena je u uzorak asfaltna i rotira se konstantnom brzinom pri konstantnoj temperaturi ispitivanja. Zakretni moment potreban za održavanje konstantne brzine rotacije cilindra se mjeri te viskozimetar automatski iskazuje viskoznost u Pas. Ispituju se dva uzorka i ako razlika između njih prelazi 2 %, provodi se treće ispitivanje. Pokus otvrdnjavanja u tankom filmu s vertikalnim rotiranjem (RTFOT) upotrebljava se za karakterizaciju starenja bitumena tijekom procesa proizvodnje asfaltna mješavine. U svrhu ispitivanja se svaka boca napuni s 35 g bitumenskog veziva i rotira 75 minuta duž okomite osi pri 15 okretaja u minuti. Tijekom rotacije, zrak se dovodi u boce uz pomoć puhalo zraka smještenog na dnu uređaja za ispitivanje pri protoku od 4000 ± 200 mL/min (ASTM D 2872) [131]. Procjena svojstava starenja provodi se ispitivanjima penetracije, točke razmekšanja, duktilnosti i reometrom s dinamičkim smicanjem (DSR). Kako bi se odredili dugotrajni učinci starenja, provodi se ispitivanje u tlačnoj komori za starenje metodom PAV (eng. *pressure aging vessel*) na uzorcima dobiveni nakon pokusa RTFOT. Ispitivanje PAV se provodi na 100°C pod tlakom od 2,1 MPa tijekom 20 sati (ASTM D6521) [132]. Nakon ovog procesa, uzorci se pripremaju za DSR i ispitivanje reometrom sa savitljivom gredicom (BBR). Ispitivanje DSR se provodi na 22°C, 25°C i 28°C kako bi se odredila otpornost na zamor ($G^* \sin \delta$). U DSR eksperimentu, razmak između paralelnih ploča promjera 8 mm postavljen je na 2 mm. Ispitivanje DSR se provodi za određivanje viskoznosti i elastičnosti bitumena pri visokim i srednjim radnim temperaturama na temelju kompleksnog posmičnog modula (G^*) i faznog kuta (δ) (AASHTO T 315) [133]. Bitumen koji nije bio izložen starenju i bitumen izložen starenju RTFO-pokusom ispituju se oscilirajućom pločom promjera 25 mm na razmaku od 1000 µm. Bitumen izložen starenju PAV metodom ispituje se pomoću ploče promjera 8 mm na razmaku od 2000 µm. Ispitivanjem DSR određuje se otpornost bitumena na trajnu deformaciju i pucanje uslijed zamora. Ispitivanje BBR može odrediti krutosti puzanja bitumena u odnosu na vrijeme opterećenja. Rezultati ispitivanja pokazuju odnos između niskih temperatura i svojstava bitumena i upućuju na opuštanje naprezanja uslijed pojave pukotina kada se na uzorak bitumenske gredice primijeni konstantno opterećenje (0,98 kN) (AASHTO TP1) [134].

4.3. Marshallovo ispitivanje

Marshallovo ispitivanje je empirijsko ispitivanje u kojem se uzorci zbijenog asfaltna promjera 100 mm i visine 63,5 mm uranjaju u vodu na 60°C u trajanju od 30 do 40 minuta. Zatim se opterećuju pomoću zakrivljenih čeličnih ploča za

opterećenje pri konstantnoj brzini opterećenja od 51 mm/min dok se ne slome (ASTM 1559) [135].

4.4. Napredna ispitivanja

U građevinarstvu i projektiranju kolnika, učinkovite tehnike velikih razmjera primjenjuju se za karakterizaciju materijala. Međutim, još uvijek postoje mnogi problemi povezani s uporabom tehnika velikih razmjera koji još nisu razjašnjeni i tek ih treba riješiti [100].

Postoje mnoge tehnike za određivanje svojstava bitumena i modificiranih veziva. Najčešće od njih su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

4.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FT-IR je tehnika koja može kvalitativno i kvantitativno analizirati uzorke. Stoga se često upotrebljava u industrijama poput medicine, kemije, rudarstva, industrije nafte, ugljena, dragog kamenja, na carini i tijekom forenzičke identifikacije. Karakteristike vezivanja ispitanih materijala mogu se dobiti prema glavnim područjima FT-IR spektra [100].

4.4.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

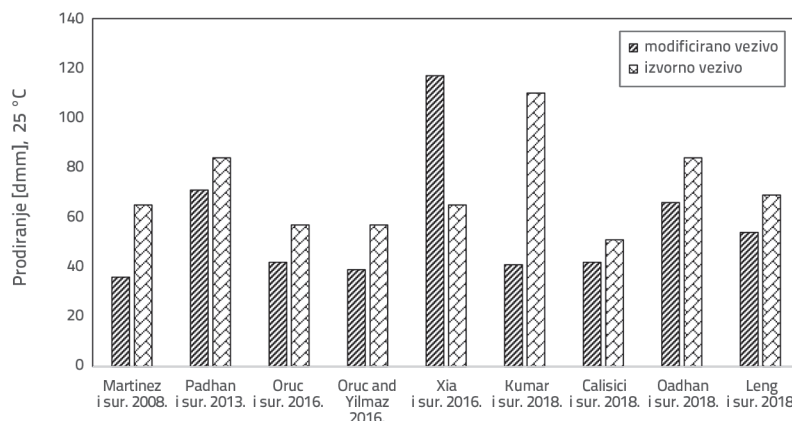
U pretražnoj elektronskoj mikroskopiji uzorak se izlaže snopu elektrona te se analiziraju elektroni koji se odbiju od površine kako bi se dobila trodimenzionalna slika. Morfologije originalnih bitumena, modificiranih bitumena i modificiranih asfaltnih mješavina mogu se uočiti iz SEM slika. Stoga SEM može pomoći u razumijevanju mikrostrukture kompozita i mehanizma otkazivanja asfaltnih materijala [100].

5. Svojstva bitumena i asfaltne mješavine

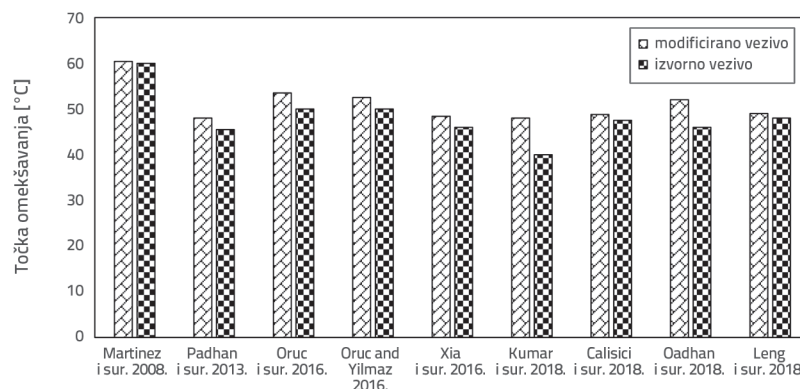
5.1. Svojstva bitumena

5.1.1. Utjecaj sintetiziranih aditiva na fizikalna svojstva bitumena

Fizikalna svojstva novih veziva modificiranih aditivima i izvornog bitumena prikazana su na slikama 1. i 2. Uočeno je smanjenje vrijednosti penetracije od 63 % u usporedbi s



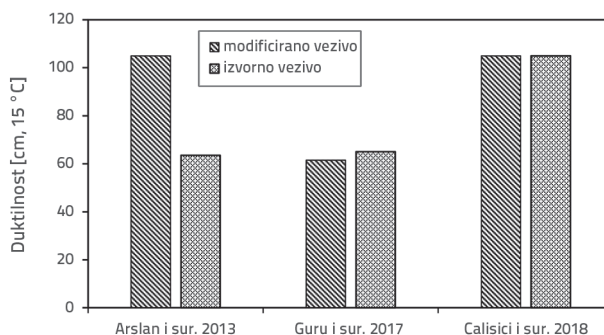
Slika 1. Vrijednosti penetracije modificiranih bitumenskih veziva



Slika 2. Točka razmekšanja modificiranih bitumenskih veziva

originalnim vezivom u istraživanju koje su proveli Kumar i sur. [119].

Prema slici 2., u istraživanjima se navodi povećanje točke razmekšanja u usporedbi s izvornim vezivom. Najveće povećanje (20 %) točke razmekšanja utvrđeno je u istraživanju autora Kumara i sur. [119]. U istraživanju koje su proveli Martinez i sur., promjena točke razmekšanja je ispod 1 % [103].

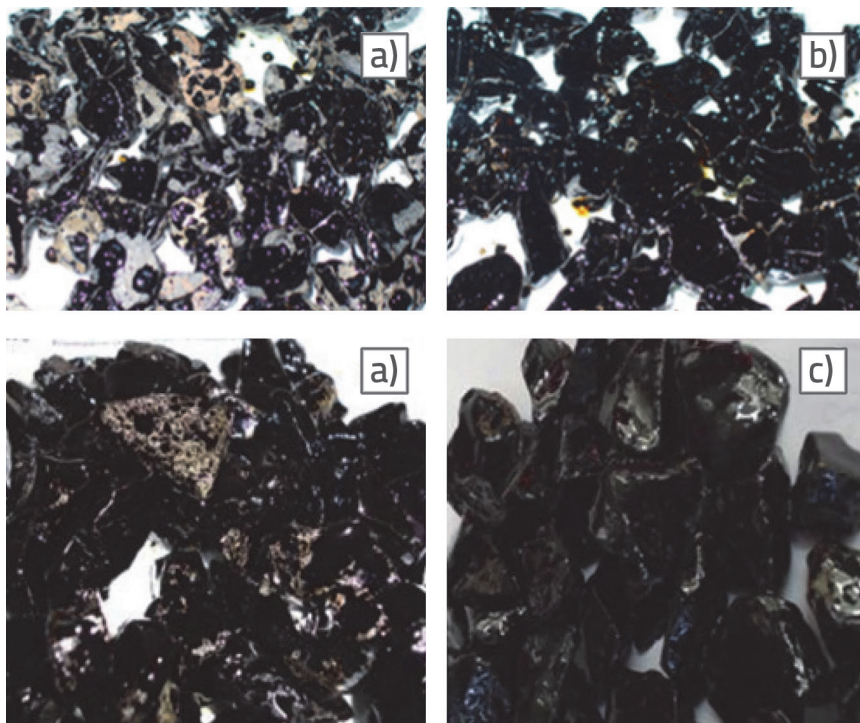


Slika 3. Rezultati ispitivanja duktilnosti modificiranih bitumenskih veziva

Slika 3. prikazuje rezultate ispitivanja duktilnosti za nova sintetizirana veziva modificirana aditivima i izvorno

bitumensko vezivo. Ispitivanje duktilnosti provedeno je na 15°C u nekoliko istraživanja [107, 112, 122]. U radu Gurua i sur. [122], duktilnost modificiranog bitumena smanjila se za 6 % u usporedbi s izvornim bitumenom. Drugo istraživanje [112] nije pokazalo promjenu duktilnosti.

Nicholsonov test ljuštenja namijenjen je za procjenu učinaka aditiva na otpornost asfaltnih mješavina prema ljuštenju. Ljuštenje se događa zbog gubitka adhezije na granici bitumena i agregata uslijed djelovanja vlage [136]. Slika 4. prikazuje rezultate Nicholsonovog ispitivanja ljuštenja asfaltnih mješavina s izvornim bitumenom i bitumenom modificiranim sa 3 % OBMAGC. Adhezivna veza između bitumena i agregata je ojačana, a otpornost na ljuštenje značajno poboljšana upotrebom novih aditiva kao što su OBCC, MEGPC, OBMAGC i ostaci PET-a [124].



Slika 4. Rezultati Nicholsonovog testa ljuštenja za asfaltnih mješavina: a) s izvornim bitumenom; b) s bitumenom modificiranim s 3 % (w/w) OBMAGC; c) s bitumenom modificiranim s 2 % (w/w) PET ostatka

5.1.2. Utjecaji novih aditiva na viskoznost bitumena

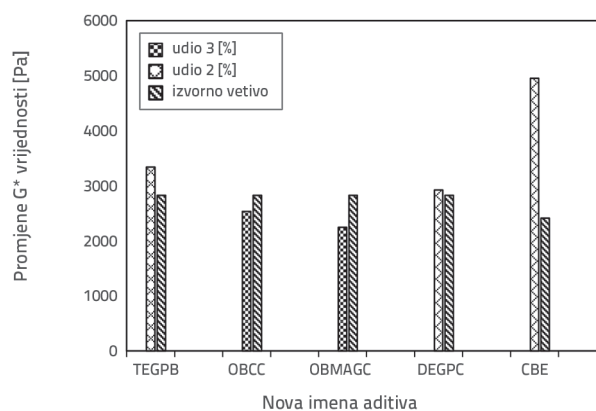
Ispitivanje rotacijskim viskozimetrom provodi se kako bi se odredila obradivost veziva tijekom pumpanja i miješanja. Povećanje viskoznosti upućuje na povećanje otpornosti na stvaranje kolotruga [137]. Vrijednost viskoznosti na 135°C ne smije prelaziti 3000 cP kako bi se obradivost održala na odgovarajućoj razini.

Guru i sur. [122] utvrdili su da se viskoznost izvornog bitumena povećala pri povećanju koncentracije MBOC-a na svim temperaturama, što pokazuje da dodatak MBOC-a čini bitumen krućim. Istraživanje [105] navodi da se temperatura miješanja može smanjiti do 4,7°C i 11,4°C pomoću OBCC-a odnosno OBBAC-a. Slično tome, Arslan i sur. [110] navode da je dodavanje TEGPB-a povećalo viskoznost izvornog bitumena na svim temperaturama, što implicira bolju otpornost modificiranog bitumena na kolotražnje. U njihovom radu, povećanja viskoznosti dodatkom TEGPB-a varirala su od 0,4 % do 24,3 %.

5.1.3. Otpornost na kolotražnje i zamor

Omjer kompleksnog posmičnog modula i faznog kuta, $G^*/\sin\delta$ je definiran kao faktor kolotražnja bitumena u Superpave specifikaciji. Visoka vrijednost $G^*/\sin\delta$ upućuje na snažnu učinkovitost modificiranog veziva za pri visokim temperaturama. Slika 5. prikazuje G^* vrijednosti različitih sintetiziranih aditiva. Postoji mala promjena u G^* vrijednosti

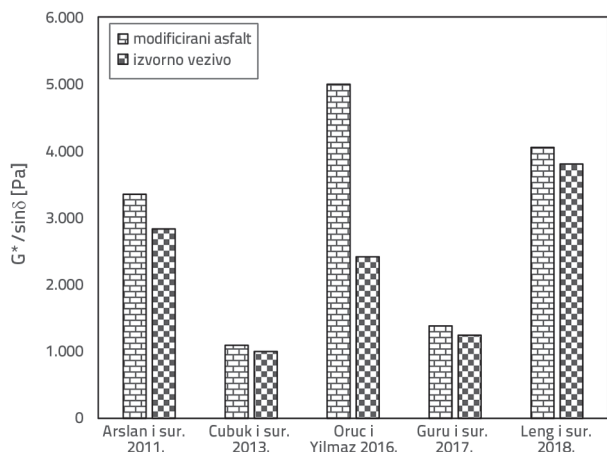
u usporedbi s izvornim bitumenom modificiranim s 2 % DEGPC [112]. Jedno drugo istraživanje [117] pokazalo je da CBE-modificirani bitumen ima značajnu promjenu vrijednosti kompleksnog posmičnog modula u usporedbi s izvornim bitumenom.



Slika 5. G^* vrijednosti sintetiziranih aditiva

Iz slike 6. može se zaključiti da su Cubuk [112] i Guru i sur. [122] opisali promjene vezane za faktor kolotražnja slične opažanjima na slici 5.

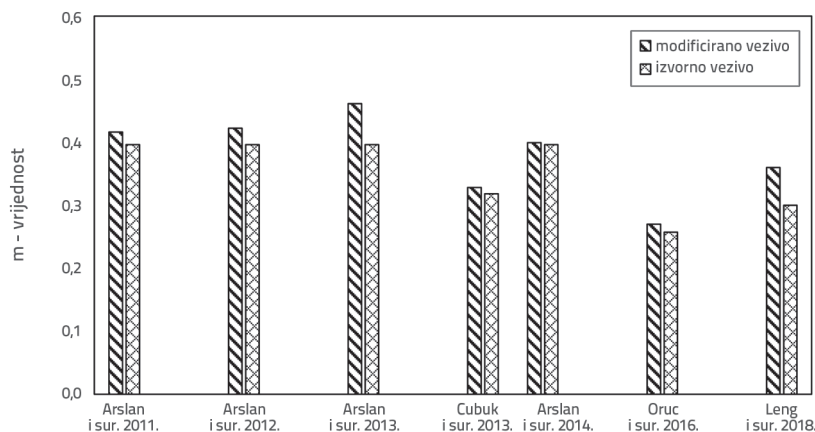
Osim toga, Oruc i Yilmaz [117] postigli su najznačajnije rezultate u pogledu faktora kolotražnja.



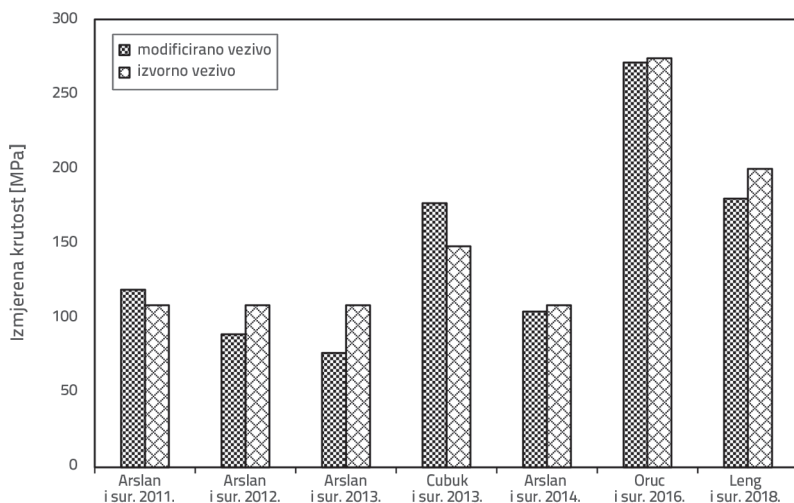
Slika 6. G*/sinδ modificiranog bitumena

5.1.4. Otpornost na pukotine pri niskim temperaturama

Vrijednosti brzine puzanja (m) i krutosti puzanja (S) prikazane su na slikama 7. i 8. Prema Superpave specifikaciji, vrijednosti



Slika 7. m-vrijednosti modificiranih veziva



Slika 8. S-vrijednosti modificiranih veziva

krutosti puzanja ne smiju biti veće od 300 MPa. S porastom vrijednosti krutosti puzanja bitumena raste i termičko naprezanje u kolniku zbog temperaturnih skupljanja, pa tako raste i mogućnost pojave temperaturnih pukotina. Minimalna vrijednost brzine puzanja iznosi 0,300, a visoka m-vrijednost upućuje na smanjenu krutost [117].

Na slici 7. brzine su se puzanja povećale u vezivima modificiranim novim sintetiziranim aditivima. Najveće povećanje zabilježili su Arslan i sur. [107]. Na slici 8. Arslan i sur. [111] i Oruc [117] dobili su krutost puzanja koja je najbliža onoj izvornog bitumena. Navedene vrijednosti krutosti bile su ispod 300 MPa i unutar granica specifikacije.

5.2. Svojstva asfaltne mješavine

Učinci novih aditiva na mehanička svojstva asfaltnih mješavina mogu se utvrditi pomoću Marshallovog pokusa. Stabilnost po Marshallu je mjera otpornosti asfaltne mješavine na trajne deformacije, kao što su kolotraženje, urušavanje i ondulacija. Niska vrijednost stabilnosti po Marshallu rezultira pojavom

trajnih deformacija. Iako se ova pojava može spriječiti usvajanjem visokih vrijednosti stabilnosti po Marshallu, treba imati na umu da visoka stabilnost može smanjiti fleksibilnost kolnika, što može dovesti do pukotina.

Potvrđeno je da asfaltne mješavine s bitumenom modificiranim sintetiziranim aditivima (OBBC, OBBAC, OBMAGC, MEGPC i DEPGC) imaju bolji potencijal za otpornost na trajne deformacije i pokazuju poboljšana svojstva pri visokim temperaturama [105-106, 111-112].

Rezultati ispitivanja stabilnosti po Marshallu prikazani su u tablici 3. Može se primijetiti da asfaltne mješavine s modificiranim bitumenom imaju veće vrijednosti stabilnosti po Marshallu. Osim toga, došlo je do smanjenja šupljina u mineralnom agregatu (VMA) u usporedbi s asfaltnom mješavinom s izvornim bitumenom. Calisici i sur. [112] upućuju na smanjenje vrijednosti VMA od 28 %.

5.3. Kemijska karakterizacija sintetiziranih aditiva

Ispitivanje strukture sintetiziranih aditiva zahtijeva upotrebu različitih naprednih analitičkih tehnika za istraživanje kemijskog sastava i mehanizama modifikacije aditiva. Tehnike SEM i FT-IR pružaju detaljne informacije o promjenama na modificiranom bitumenu.

Tablica 3. Rezultati Marshallova ispitivanja asfaltnih mješavina s izvornim i modificiranim bitumenom

Istraživanja	Stabilnost - modificirana mješavina [kN]	VMA - modificirana mješavina [%]	Stabilnost - originalna mješavina [kN]	VMA - originalna mješavina [%]
Arslan i sur. (2012.)	866,89	13,84	815,35	14,34
Arslan i sur. (2013.)	793,59	14,13	762,73	14,27
Arslan i sur. (2014.)	985,4	13,90	908,30	14,17
Calisici i sur. (2018.)	1000	10,15	900	14,15

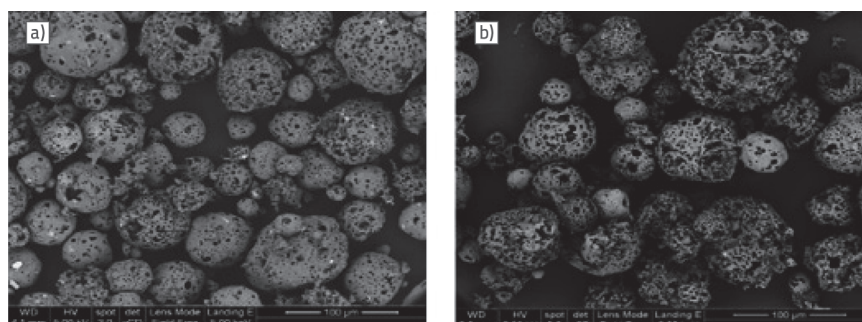
5.3.1. FT-IR analiza

FT-IR analize pružaju informacije o prisutnosti novih funkcionalnih skupina i o promjenama u vezama kemijski sintetiziranih aditiva [138]. Pri promatranju FT-IR spektra aditiva PET-A, vrh estera je nestao na 1735 cm^{-1} , a vrhovi amida su pronađeni na 1637 i 1547 cm^{-1} za TEPA. Slično tome, vrhovi od 1637 i 1544 cm^{-1} primijećeni su za TETA amid u aditivu PET-B [120]. Parvez i sur. [121] vezali su karboksilnu skupinu na OFA otpad i proveli FT-IR analizu putem vrhova karboksilne kiseline. Izvijestili su o C = O području na $1742,37\text{ cm}^{-1}$, C-C području na $1261,9\text{ cm}^{-1}$ i O-H području funkcionalne skupine na $1365,4\text{ cm}^{-1}$.

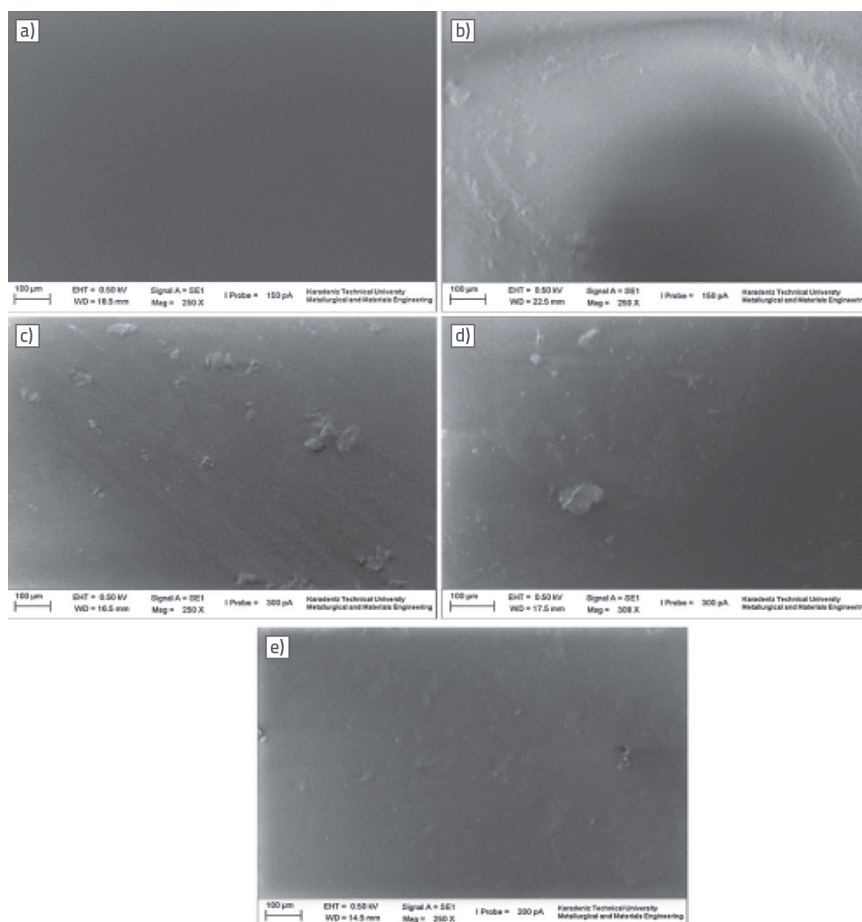
Oruc i sur. [117] primijetili su vrhove CH spektralnog područja na 2920 i 2851 cm^{-1} za triazol borat ester (TBEO_{SA}) aditive. Spektralno područje C = O uzrokovano triazolnim prstenovima opaženo je na vrhu od 1740 cm^{-1} , a B = O područja opažena su na vrhu od 1163 cm^{-1} .

Kumar i sur. [119] istraživali su vršne vrijednosti veza ugljika i dušika za modifikatore bitumena koji sadrže sukcinimid i odredili jako N-H područje na vrhu od 1140 cm^{-1} i C-N području na 3290 cm^{-1} .

Calisici i sur. [112] primijenili su FT-IR za ispitivanje oksidacije izvornog ostarjelog bitumena i modificiranog bitumena ostarjelog u laboratorijskim uvjetima. Uspoređena su karbonilna i sulfoksidna područja 2 % DEG PB modificiranog bitumena ostarjelog u laboratoriju i izvornog ostarjelog bitumena. Utvrdili su da izvorni ostarjeli bitumen ima više povećanu zonu sulfoksida u usporedbi s DEG PB modificiranim ostarjelim



Slika 9. SEM/EDS analiza OFA uzoraka [121]

Slika 10. SEM analiza: a) izvornog bitumena; b) 1 % TBEE; c) 1 % TBEB; d) 1 % TBE0; e) 1 % TBE0_{SA} [117]

bitumenom. Isti rezultat dobiven je u karbonilnoj skupini. DEGPB modifikator bitumena povećao je otpornost na starenje.

5.3.2. SEM analiza

Mikrostruktura izvornih bitumena, sintetiziranih modifikatora bitumena i modificiranog bitumena može se dobiti iz SEM slika. U istraživanju autora Parveza i sur. [121], udjeli tvari u aditivu ispitani su pomoću SEM i EDS tehnika. Udio kisika ispitan je prije i nakon što je vezana karboksilirana skupina. Omjer kisik/ugljik daje udio kisika. Dobili su omjer kisika i ugljika od 0,087 koji se nakon sinteze povećao na 0,283. Slika 9 prikazuje SEM slike prije i poslije sinteze.

Oruc i sur. [117] upotrijebili su SEM slike kako bi shvatili distribuciju četiri nova modifikatora bitumena koji sadrže bor. Na slici 10 prikazane su usporedne slike modificiranog i izvornog bitumena. SEM mikrofografije mješavine 1 % TBEB/bitumena i mješavine 1 % TBEO/bitumena promatrane su kao dvije odvojene faze. U mješavini 1 % TBEE/bitumena, postojala je udaljena veza između aditiva i bitumena. S druge strane, mješavina 1 % TBEO_{SA}/bitumena imala je bolju distribuciju.

6. Zaključak

- Na svojstva modificiranog bitumenskog veziva utječu različiti čimbenici, uključujući vrstu i količinu aditiva, postupak sinteze aditiva i tehniku sinteze. Ovo se istraživanje usredotočilo na procese nastanka sintetiziranih aditiva, količine aditiva i njihove reološke promjene na vezivu.

- Sintetizirani aditivi razvrstani su u aditive na organskoj bazi, aditive koji sadrže bor, sukcinimidne aditive i aditive na bazi otpada. Vezivima su pri različitim temperaturama i brzinama miješanja dodavani modifikatori koji se temelje na principu stvaranja nove tvari uz katalizator dviju različitih tvari. Sintetizirani aditivi ne zahtijevaju dugotrajne modifikacije u visokosmičnim miješalicama, slično kao kod polimernih aditiva. Utvrđeno je da sintetizirani aditivi mogu uštedjeti i vrijeme i energiju zahvaljujući izmjenama na standardnim mješavinama izvršenim u kratkom vremenu.
- Uočeno je da je vezivo očvrstnulo i da se točka razmekšanja povećala kada su sintetizirani aditivi primijenjeni kao modifikatori u vezivu. To je pokazatelj da većina sintetiziranih aditiva može smanjiti temperaturnu osjetljivost veziva i pružiti bolju otpornost na kolotražnje.
- Predviđeno je da će se krutost i podložnost nastanku pukotina na niskim temperaturama povećati s otvrdnjavanjem veziva. Međutim, to nije bio slučaj sa sintetiziranim aditivima. Otpornost na pojavu pukotina pri niskim temperaturama nije značajno smanjena u modificiranom vezivu.
- Asfaltne mješavine s bitumenom modificiranim sintetiziranih aditiva mogu povećati stabilnost mješavine po Marshallu.
- Informacije o promjeni vršnih vrijednosti i kemijskom položaju aditiva mogu se dobiti pomoću FT-IR tehnologije koja pokazuje kemijsku strukturu sintetiziranih tvari. Time se dokazuje da su modifikatori formirani. SEM nije bio dovoljan za prikaz distribucije sintetiziranih aditiva u vezivu. Preporučuje se upotreba naprednih tehnoloških sustava ispitivanja.

REFERENCES

- [1] Yildirim, Y.: Polymer Modified Asphalt Binders, *Construction and Building Materials*, 21 (2007), pp. 66-72.
- [2] Collins, J.H., Bouldin, M.G., Gelles, R., Berker, A.: Improved Performance of Paving Asphalts and Polymer Modification, in *Proceeding of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 60 (1991), pp. 43-79.
- [3] Vonk, W.C., Van Gooswilligen, G.: *Shell Laboratorium: Amsterdam*, 8 (1991) 1.
- [4] Aglan, H.: Polymeric Additives and Their Role in Asphaltic Pavements Effect of Additive Type on the Fracture and Fatigue Behavior, *Journal of Elastomers and Plastics*, 25 (1993) 4, pp. 307-321.
- [5] Airey, D.G.: Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens, *Fuel*, 82 (2003), pp. 1709-1719.
- [6] Weizhen, S., Peng, Y., Kaifu, H., Kejian, L., Daosheng, L., Feng, Y., Yi, W.: The Study of Producing SBS Modified Asphalt by Using Liaoshu High Viscous Crude Oil, *Petroleum Science and Technology*, 19 (2001) 9-10, pp. 1187-1196.
- [7] Cortizo, S.M., Larsen, O.D., Bianchetto, H., Alessandrini, L.J.: Effect of The Thermal Degradation of SBS Copolymers During the Ageing of Modified Asphalts, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004), pp. 275-282.
- [8] Chen, J.S., Liao, M.C., Shiah, M.S.: Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14(2002) 3, pp. 224-229.
- [9] Şengül, E.C., Oruç, S., İskender, E., Aksoy, A.: Evaluation of SBS Modified Stone Mastic Asphalt Pavement Performance, *Construction and Building Materials*, 41 (2013), pp. 777-783.
- [10] Zhao, X., Wang, S., Wang, Q., Yao, H.: Rheological and Structural Evolution of SBS Modified Asphalts Under Natural Weathering, *Fuel*, 184 (2016), pp. 242-247.
- [11] Şengöz, B., Işıkyakar, G.: Evaluation of Properties and Microstructure of SBS and EVA Polymer Modified Bitumen, *Construction and Building Materials*, 22 (2008), pp. 1897-1905.
- [12] Isacsson, U., Lu, X.: Characterization of Bitumens Modified with SEBS, EVA and EBA Polymers, *Journal of Materials Science*, 34 (1999), . and 3737-3745.

- [13] Panda, M., Mazumdar, M.: Engineering Properties of EVA-Modified Bitumen Binder For Paving Mixes, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 11 (1999), pp. 131-137.
- [14] Haddadi, S., Ghorbel, E, Laradi, N.: Effects of Manufacturing Process on the Performances of the Bituminous Binders Modified With EVA, *Construction and Building Materials*, 22 (2008), pp. 1212-1219
- [15] Huseyin, A.I., Iqbal, H.M.: Al-Abdul-Wahhab, I. H., Influence of Mw of LDPE and Vinyl Acetate Content of EVA on The Rheology of Polymer Modified Asphalt, *Rheologica Acta*, 45 (2005), pp. 92-104.
- [16] Lu, X., Isacson, U.: Artificial Aging of Polymer Modified Bitumens, *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (2000), 12, pp. 1811-1824.
- [17] Ameri, M., Mansourian, A., Sheikhmotevali, H.A.: Laboratory Evaluation of Ethylene Vinyl Acetate Modified Bitumens and Mixtures Based upon Performance Related Parameters, *Construction and Building Materials*, 40 (2013), pp. 438-447.
- [18] Gonzalez, O., Munaz, M.E., Santamaria, A., Garcia-Morales, M., Navarra, F.J., Portal, P.: Rheology and Stability of Bitumen EVA Blends, *European Polymer Journal*, 40 (2004) 10, pp. 2365-2372.
- [19] Liang, M., Ren, S., Fan, W., Xin, X., Shi, J, Lou, H.: Rheological Property and Stability of Polymer Modified Asphalt: Effect of Various Vinyl-Acetate Structures in EVA Copolymers, *Construction and Building Materials*, 137 (2017), pp. 367-380.
- [20] Brovelli, C., Hilliou, L., Hemar, Y., Pais, J., Percira, P, Crispino, M.: Rheological Characteristics of EVA Modified Bitumen and Their Correlations with Bitumen Concrete Properties, *Construction and Building Materials*, 48 (2013), pp. 1202-1208.
- [21] Luo, W., Chen, J.: Preparation and Properties of Bitumen Modified by EVA Graft Copolymer, *Construction and Building Materials*, 25 (2011), pp. 1830-1835.
- [22] Yılmaz, M., Kök, B.V., Alatas, T., ve Kuloğlu, N.: Determination of Strength of Mixtures Prepared with Pure and Modified Bitumen Against Permanent Deformations, 6th National Asphalt Symposium, November 2013, Ankara, pp. 32-39.
- [23] Zhang, F., Yu, J.: The Research For High-Performance SBR Compound Modified Asphalt, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 3, pp. 410-418.
- [24] Liang, P., Liang, M., Fan, W., Zhang, Y., Qian, C, Ren, S.: Improving Thermo-Rheological Behavior and Compatibility of SBR Modified Asphalt by Addition of Polyphosphoric Acid (PPA), *Construction and Building Materials*, 139 (2017), pp. 183-192.
- [25] Zhang, F., Hu, C.: The Research for SBS and SBR Compound Modified Asphalt with Polyphosphoric Acid and Sulfur, *Construction and Building Materials*, 43 (2013), pp. 461-468.
- [26] Jun, L., Yuxia, Z., Yuzhen, Z.: The research of GMA-g-LDPE Qinhuangdao Bitumen, *Construction and Building Materials*, 22 (2008), pp. 1067-1073.
- [27] Ho, S., Church, R., Klassen, K., Law, B., MacLeod, D., Zanzotto, L.: Study of Recycled Polyethylene Materials as Asphalt Modifiers, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 33 (2006) 8, pp. 968-981.
- [28] Othman, A.M.: Effect of Low-Density Polyethylene on Fracture Toughness of Asphalt Concrete Mixtures, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22 (2010) 10, pp. 1019-1024.
- [29] Hınıslıoğlu, S.: An Investigation on the Marshall and Resilient Characteristics of Asphalt Concrete with Bituminous Binder Modified with High Density Polyethylene, *Istanbul Technical University, Doctorate Thesis, Institute of Science and Technology, Istanbul*, 1998.
- [30] Newman, J.K.J.: Dynamic Shear Rheological Properties of Polymer-Modified Asphalt Binder, *Journal of Elastomers and Plastics*, 30 (1998), pp. 245-263.
- [31] Fawcett, A.H., McNally, T., McNally, G. M., Andrews, F., Clarke, J.: Blends of Bitumen with Polyethylenes, *Polymer*, 40 (1999) 23, pp. 6337-6349.
- [32] Perez-Lepe, A., Martinez-Boza, F., Gallegos, C., Gonzalez, O., Pena, J.J., Munoz, M.E., Santamaria, A.: Influence of the Processing Conditions on the Rheological Behaviour of Polymer-Modified Bitumen, *Fuel*, 82 (2003), pp. 1339-1348.
- [33] Perez-Lepe, A., Martinez-Boza, F.J., Attane, P., Gallegos, C.: Destabilization Mechanism of Polyethylene-Modified Bitumen, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006), pp. 260-267.
- [34] Ge, D., Yan, K., You, Z, Xu, H.: Modification Mechanism of Asphalt Binder with Waste Tire Rubber and Recycled Polyethylene, *Construction and Building Materials*, 126 (2016), pp. 66-76.
- [35] Liang, M., Xin, X., Fan, W., Sun, H., Yoo, Y, Xing, B.: Viscous Properties Modified Asphalt, *Construction and Building Materials*, 74 (2015), pp. 124-131.
- [36] Lee, S.J., Akisetty, C.K, Amirkhanian, S.N.: The Effect of Crumb Rubber Modifier (CRM) on the Performance Properties of Rubberized Binders in HMA Pavements, *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 7, pp. 1368-1376.
- [37] Cao, W.: Study on Properties of Recycled Tire Rubber Modified Asphalt Mixtures Using DRY Process, *Construction and Building Materials*, 21 (2007) 5, pp. 1011-1015.
- [38] Daryl, M., Susanna, H., Ryan, W., Ludo, Z.: Study of Crumb Rubber Materials as Paving Asphalt Modifiers, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 34 (2007), pp. 1276-1288.
- [39] Gonzalez, V., Martinez-Boza, F., Navarro, F., Gallegos, C., Perez-Lepe, A., Paez, A.: Thermomechanical Properties of Bitumen Modified with Crumb Tire Rubber and Polymeric Additives, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010), pp. 1033-1039.
- [40] Moreno, F., Sol, M., Martin, J., Perez, M., Rubio, M.C.: The Effect of Crumb Rubber Modifier on The Resistance of Asphalt Mixes to Plastic Deformation, *Materials and Design*, 47 (2013), pp. 274-280.
- [41] Rasoulzadeh, Y., Mortazavi, S., Yousefi, A., Khavanian, A.: Decreasing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emission from Bitumen Using Alternative Bitumen Production Process, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011), pp. 1156-1161.
- [42] Cong, P., Chen, S., Yu, J.: Investigation of The Properties of Epoxy Resin Modified Asphalt Mixtures for Application to Orthotropic Bridge Decks, *Journal of Applied Polymer Science*, 121 (2011), pp. 2310-2316.
- [43] Yi-qi, T., Lei, Z., Wei-qiang G., Meng, G.: Investigation of the Effects of Wax Additive on the Properties of Asphalt Binder, *Construction and Building Materials*, 36 (2012), pp. 578-584.
- [44] Mrugula, F., Iwanski, M.: Resistance to Permanent Deformation of Asphalt Concrete with F-T Wax Modified Foamed Bitumen, *Procedia Engineering*, 108 (2015), pp. 459-466.
- [45] Edwards, Y., Tasdemir, Y., Isacson, U.: Rheological Effects of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid in Bitumen 160/220-Low Temperature Performance, *Fuel*, 85 (2006) 7-8, pp. 989-997.
- [46] Edwards, Y., Tasdemir, Y., Isacson, U.: Rheological Effects of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid in Bitumen 160/220-High Temperature Performance, 21 (2007) 10, pp. 1899-1908.
- [47] Tasdemir, Y.: High Temperature Properties of Wax Modified Binders and Asphalt Mixtures, *Construction and Building Materials*, 23 (2009), pp. 3220-3224.

- [48] Chen, H., Xu, Q.: Experimental Study of Fibers in Stabilizing and Reinforcing Asphalt Binder, *Fuel*, 89 (2010) 7, pp. 1616-1622.
- [49] Yilmaz, M., Yalcin, E.: The Effects of Using Different Bitumen Modifiers and Hydrated Lime Together on the Properties of Hot Mix Asphalts, *Road Materials and Pavement Design*, 17 (2016) 2, pp. 499-511.
- [50] Asli, H., Ahmadiania, E., Zargar, M., Karim, M.R.: Investigation on Physical Properties of Waste Cooking Oil-Rejuvenated Bitumen Binder, *Construction and Building Materials*, 37 (2012), pp. 398-405.
- [51] Zargar, M., Ahmadiania, E., Asli, H., Karim, M.R.: Investiagtion of the Possibility of Using Waste Cooking Oil as Rejuvenated Agent for Aged Bitumen, *Journal of Hazardous Materials*, 223 (2012), pp. 254-258.
- [52] Azahar, W.M.A.W., Jaya, R.P., Hainin, M.R., Bujang, M.: Chemical Modification of Waste Cooking Oil to Improve the Physical and Rheological Properties of Asphalt Binder, *Construction and Building Materials*, 125 (2016), pp. 387-397.
- [53] Maharaj, R., Maharaj, C.: Physical Properties of Low-Density Polyethylene, Polyvinylchloride and Used Engine Oil Modified Asphalt, *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 31 (2015) 3, pp. 173-187.
- [54] Yang, X., You, Z.: High Temperature Performance Evaluation of Bio-oil Modified Asphalt Binders Using the DSR and MSCR Tests, *Construction and Building Materials*, 76 (2015), pp. 380-387.
- [55] Sun, Z., Yi, J., Huang, Y., Feng, D., Guo, C.: Properties of Asphalt Binder Modified by Bio-oil Derived from Waste Cooking Oil, *Construction and Building Materials*, 102 (2016), pp. 496-504.
- [56] Gong, M., Yang, J., Zhang, J., Zhu, H., Tang, T.: Physical-Chemical Properties of Aged Asphalt Rejuvenated by Bio-oil Derived from Biodiesel Residue, *Construction and Building Materials*, 105 (2016), pp. 35-45.
- [57] Yang, X., You, Z., Dai, Q., Milss-Beale, J.: Mechanical Performance of Asphalt Mixtures Modified by Bio-oil Derived from Waste Wood Resources, *Construction and Building Materials*, 51 (2014), pp. 424-434.
- [58] Zhang, R., You, Z., Wang, H., Ye, M., Yap, Y.K.: The Impact of Bio-oil as a Rejuvenator for Aged Asphalt Binder, *Construction and Building Materials*, 196 (2019), pp. 134-143.
- [59] Bostancioğlu M.: Development of Mechanical Properties of Chemical Products Obtained from Vegetable Wastes and Bituminous Hot Mixtures, Karadeniz Technical University, PhD Thesis, Institute of Science, Trabzon, 2012.
- [60] Bostancioğlu, M., Oruç, S.: Effect of Activated Carbon and Furan Resin on Asphalt Mixture Performance, *Road Materials and Pavement Design*, 17 (2016) 2, pp. 512-525.
- [61] Simon, M.W., Stafford, K.T., Ou, D.L.: Nanoclay Reinforcement of Liquid Silicone Rubber. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 18 (2008) 3, pp. 364-373.
- [62] Yao, H., You, Z., Li, L., Lee, C. H., Wingard, D., Yap, Y. K.: Rheological Properties and Chemical Bonding of Asphalt Modified with Nanosilica, *Journal of Materials Civil Engineering*, 25 (2013) 11, pp. 1619-1630.
- [63] Karahançer, Ş.: Investigating the Performance of Cuprous Oxide Nano Particle Modified Asphalt Binder and Hot Mix Asphalt, *Construction and Building Materials*, 212 (2019), pp. 698-706.
- [64] Sun, L., Xin, X., Ren, J.: Asphalt Modification Using Nano Materials and Polymers Composite Considering High and Low Temperature Performance, *Construction and Building Materials*, 133 (2017), pp. 358-366.
- [65] Li, R., Amirkhaniyan, S., You, Z., Huang, J.: Developments of Nano Materials and Technologies on Asphalt Materials - A review. *Construction and Building Materials*, 143(2017), pp. 633-648.
- [66] Shafabakhsh, G., Mirabdolazimi, S.M., Sadeghnejad, S.: Evaluation the Effect of Nano-TiO₂ on the Rutting and Fatigue Behavior of Asphalt Mixtures, *Construction and Building Materials*, 54 (2014), pp. 566-571.
- [67] Qian, G., Yu, H., Gong, X., Zhao, L.: Impact of Nano-TiO₂ on the NO₂ Degradtion and Rheological Performance of Aphalt Pavement, *Construction and Building Materials*, 218 (2019), pp. 53-63.
- [68] Nazari, H., Naderi, K., Nejad, F.M.: Improving Aging Resistance and Fatigue Performance of Asphalt Binders Using Inorganic Nano Particles, *Construction and Building Materials*, 170 (2018), pp. 592-602.
- [69] Walters, R.C.: Enhancing Asphalt Binders's Rheological Behavior and Aging Susceptibility Using Nano-Particles, North Carolina A&T State University, North Carolina, Greensboro, 2013.
- [70] You, Z., Mills-Beale, J., Foley, J.M., Roy, S., Odegard, G.M., Dai, Q., Goh, S.W.: Nanoclay Modified Asphalt Materials; Preperation and Characterization, *Construction and Building Materials*, 25 (2011), pp. 1072-1078.
- [71] Castillo, S.Z., Rivera-Armanta, J.L., Chavez-Cinco, M.Y., Salazar-Cruz, B.A., Mendoza-Martinez, A.M.: Physical and Rheological Properties of Asphalt Modified with SEBS/Montmorillonite Nanocomposite, *Construction and Building Materials*, 106 (2016), pp. 349-356.
- [72] Vargas, M.A., Moreno, L., Montiel, R., Manero, O., Vazquez, H.: Effects of Montmorillonite (Mt) and Two Different Organo-Mt Additives on the Performance of Asphalt, *Applied Clay Science*, 31 (2017) 4, pp. 424-430.
- [73] Melo, J.V.S., Triches, G.: Evaluation of Properties and Fatigue Life Estimation of Asphalt Mixture Modified by Organophilic Nanoclay, *Construction and Building Materials*, 40 (2017), pp. 364-373.
- [74] Landrus, D.D.: Effect of Nanoclay on Binder Rheology and HMA Rutting Resistance, University of North Dakota, North Dakota, Grand Forks, 2016.
- [75] İskender, E.: Evaluation of Mechanical Properties of Nano-Clay Modified Asphalt Mixtures, *Measurement*, 93 (2016), pp. 359-371.
- [76] Goh, S.W., Akin, M., You, Z., Shi, X.: Effect of Deicing Solution on the Tensile Strength of Micro or Nano-modified Asphalt Mixture. *Construction and Building Materials*, 25 (2011 1), pp. 195-200.
- [77] Abdelrahman, M., Katti, D.R., Ghavibazoo, A., Upadhyay, H.B., Katti, K.S.: Engineering Physical Properties of Asphalt Binders Through Nano Clay-asphalt Interactions. *Journal of Materials Civil Engineering*, 26 (2014) 12, pp. 401-409.
- [78] Zhu, C., Zhang, H., Shi, C., Li, S.: Effect of Nano-zinc Oxide and Organic Expanded Vermiculite on Rheological Properties of Different Bitumens Before and After Aging, *Construction and Building Materials*, 146 (2017), pp. 30-37.
- [79] Xu, X., Guo, H., Wang, X., Zhang, M., Wang, Z., Yang, B.: Physical Properties and Anti-Aging Characteristics of Asphalt Modified with Nano-zinc Oxide Powder, *Construction and Building Materials*, 224 (2019), pp. 732-742.
- [80] Zhang, H., Gao, Y., Gao, G., Zhao, B., Yu, J.: Effects of ZnO Particle Size on Properties of Asphalt and Asphalt Mixture, *Construction and Building Materials*, 159 (2018), pp. 578-586.
- [81] Raufi, H.: Modification of Bituminous Binder and Asphalt Mixtures with Nano Materials, Dokuz Eylül University, Institute of Science, Master's Thesis, İzmir, 2018.

- [82] Yao, H., You, Z., Li, L., Goh, S.W., Lee, C.H., Yap, Y.K., Shi, X.: Rheological Properties and Chemical Analysis of Nanoclay and Carbon Microfiber Modified Asphalt with Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Construction and Building Materials*, 38 (2013), pp. 327-337.
- [83] Nasubilin, A.G., Koltsova T., Nasibulina L.I., Anoshki, I.V., Semencha, A., Tolochko, O.V., Kauppinen, E.I.: A Novel Approach to Composite Preparation by Direct Synthesis of Carbon Nanomaterial on Matrix or Filler Particles, *Acta Materialia*, 61 (2013), pp. 1862-1871.
- [84] Khattak, M.J., Khattab, A., Rizvi, H.R.: Characterization of Carbon Nano-fiber Modified Hot Mix Asphalt Mixtures, *Construction and Building Materials*, 40 (2013), pp. 738-745.
- [85] Crucho, J.M.L., Neves, J.M.C., Capitaio, S.V., Picato-Santos, L.G.: Mechanical Performance of Asphalt Concrete Modified with Nanoparticles: Nanosilica, Zero-valent Iron and Nanoclay, *Construction and Building Materials*, 181 (2018), pp. 309-318.
- [86] Saltan, M., Terzi, S., Karahancer, S.: Performance Analysis of Nano Modified Bitumen and Hot Mix Asphalt, *Construction and Building Materials*, 173 (2018), pp. 228-237.
- [87] Hussein, A.A., Jaya, R.P., Hassan, N.A., Yaacob, H., Huseien, G.F., Ibrahim, M.H.W.: Performance of Nanoceramic Powder on the Chemical and Physical Properties of Bitumen, *Construction and Building Materials*, 156 (2017), pp. 496-505.
- [88] Apostolidis, P., Li, X., Erkens, S., Scarpas, A.: Evaluation of Epoxy Modification in Bitumen, *Construction and Building Materials*, 208 (2019), pp. 361-368.
- [89] Arafat, S., Kumar, N., Wasiuddin, N.M., Owhe, E.O., Lynam, J.G.: Sustainable Lignin to Enhance Asphalt Binder Oxidative Aging Properties and Mix Properties, *Construction and Building Materials*, 217 (2019), pp. 456-468.
- [90] Çubuk, M., Gürü, M., Çubuk, M.K.: Improvement of Bitumen Performance with Epoxy Resin, *Fuel*, 88 (2009), pp. 1324-1328.
- [91] Gaowang, Z., Hongliang, Z., Xinde, B., Hongzhi, Y.: Laboratory study on Performance of Bimaleimide/Unsaturated Polyester Resin Modified Asphalt, *Construction and Building Materials*, 179 (2018), pp. 576-586.
- [92] Portugal, A.C., X., Lucena, L.C.F.L., Lucena, A.E.F.L., Costa, D.B., Lima, K.A.: Rheological Properties of Asphalt Binders Prepared with Maize Oil, *Construction and Building Materials*, 152 (2017), pp. 1015-1026.
- [93] Alamawi, M.Y., Khairuddin, F.H., Yusoff, N.I.M., Badri, K., Ceylan, H.: Investigation on Physical, Thermal and Chemical Properties of Palm Kernel Oil Polyol Bio-based Binder as a Replacement for Bituminous Binder, *Construction and Building Materials*, 204 (2019), pp. 122-131.
- [94] Cao, X., Wang, H., Cao, X., Sun, W., Zhu, H., Tang, B.: Investigation of Rheological and Chemical Properties Asphalt Binder Rejuvenated with Waste Vegetable Oil, *Construction and Building Materials*, 180 (2018), pp. 455-463.
- [95] Sun, Z., Yi, J., Huang, Y., Feng, D., Guo, C.: Properties of Asphalt Binder Modified by Bio-oil Derived from Waste Cooking Oil, *Construction and Building Materials*, 102 (2016), pp. 496-504.
- [96] Zhang, R., You, Z., Wang, H., Chen, X., Si, C., Pneg, C.: Using Bio-based Rejuvenator Derived from Waste to Wood Rcycle Old Asphalt, *Construction and Building Materials*, 189 (2018), pp. 568-575.
- [97] Ahmedzade, P., Demirelli, K., Günay, T., Biryani, F., Alqudah, O.: Effects of Waste Polypropylene Additive on the Properties of Bituminous Binder, *Procedia Manufacturing*, 2 (2015), pp. 165-170.
- [98] Yin, J., Wu, W.: Utilization of Waste Nylon Wire in Stone Matrix Asphalt Mixtures, *Waste Management*, 78 (2018), pp. 948-954.
- [99] Köfteci, S., Ahmedzade, P., Kultayev, B.: Performance Evaluation of Bitumen Modified by Various Type of Waste Plastics, *Construction and Building Materials*, 73 (2014), pp. 592-602.
- [100] Li, R., Xiao, F., Amirkhani, S., You, Z., Huang, J.: Developments of Nano Materials and Technologies on Asphalt Materials, *Construction and Building Materials*, 143 (2017), pp. 633-648.
- [101] <https://www.britannica.com/science/chemical-reaction#ref49377>
- [102] Murray, P.R.S.: *Principles of Organic Chemistry: a Modern and Comprehensive Text for Schools and Colleges*, London, Heinemann Educational Books, 1997.
- [103] Martinez, A., Paez, A., Martin, N.: Rheological Modification of Bitumens with New Poly-Functionalized Furfural Analogs, *Fuel*, 87 (2008), pp. 1149-1154.
- [104] Corey, E.J., Fuchs, P.L.: *Tetrahedron Lett*, 36 (1972), pp. 3769-3772.
- [105] Arslan, D., Gürü, M., Çubuk, M.K.: Performance Assessment of Organic-Based Synthetic Calcium and Boric Acid Modified Bitumens, *Fuel*, 102 (2012), pp. 766-772.
- [106] Çubuk, M., Gürü, M., Çubuk, M.K., Arslan, D.: Improvement of Properties of Bitumen by Organic-Based Magnesium Additive, *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (2013) 2, pp. 257-264
- [107] Arslan, D., Gürü, M., Çubuk, M.K.: Improvement of Hot Mix Asphalt Performance in Cold Regions by Organic-Based Synthetic Compounds, *Cold Regions Science and Technology*, 85 (2013), pp. 250-255.
- [108] Bakkalci, A.C., Öz, E.: The Importance of Boron and Boron in Turkey, *TISK (Confederation of Employers' Unions of Turkey) Academy* 2 (2007) 4, pp. 248-268.
- [109] Marzocchi, A., Roberts, G.M., Bolen, C.E.: Boron Modified Asphalts, United States Patent Office, Patent No: 4360473, 1982.
- [110] Arslan, D., Gürü, M., Çubuk, M.K., Çubuk, M.: *Construction and Building Materials*, 25 (2011), pp. 3863-3868.
- [111] Arslan, D., Gürü, M., Çubuk, M.K.: Preventing of Rutting and Crackings in the Bituminous Mixtures by Monoethylene and Diethylene Glycol Based Synthetic Polyboron Compounds, *Construction and Building Materials*, 50 (2014), pp. 102-107.
- [112] Çalışıcı, M., Gürü, M., Çubuk, M.K., Cansız, O.F.: Improving the Aging Resistance of Bitumen by Addition of Polymer Based Diethylene Glycol, *Construction and Building Materials*, 169 (2018), pp. 283-288.
- [113] Oruç, S., Yılmaz, B., Sancak, K.: Effect of Boron-Containing Additives on Rheological Properties of Asphalt Binder, *Road Materials and Pavement Design*, 2015, <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1120228>.
- [114] İközler, A.A., Sancak, K.: Synthesis of 4-hydroxy-4, 5-dihydro-1, 2, 4-triazol-5-Ones., *Monatsh. Chem.*, 123 (1992) 3, pp. 257-263.
- [115] İközler, A.A., Sancak, K.: Reaction of Ester Ethoxy Carbonyl Hydrazones with Aliphatic Diamines, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 60 (1995) 5, pp. 903-909.
- [116] Sancak, K., Unver, Y., Tanak, H., Degirmencioglu, I., Düğdü, E.E.M., İsik, Ş.: The synthesis of Some New Imidazole and Triazole Derivatives: Crystal Structure and DFT-TDDFT Investigation on Electronic Structure, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic*, 67 (2010) 3-4, pp. 325-334.

- [117] Oruç, S., Yılmaz, B.: Improvement in performance Properties of Asphalt Using a Novel Boron-Containing Additive, *Construction and Building Materials*, 123 (2016), pp. 207-213.
- [118] <https://en.wikipedia.org/wiki/Succinimide>
- [119] Kumar, K., Singh, R.K., Kukrety, A., Singh, A., Maity, S.K., Srivastava, M., Atray, N., Ray, S.S.: Syththesis of Succinimide Based Novel Additives for Viscosity Reduction of Bituminous Binder, *Construction and Building Materials*, 126 (2016), pp. 566-572.
- [120] Padhan, R.K., Gupta, A.A., Badoni, R.P., Bhatnagar, A.K.: Poly (Ethylene Terephthalate) Waste Derived Chemicals as an Antistripping Additive for Bitumen- Sn Environment Friendly Approach for Disposal of Environmentally Hazardous Material, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013), pp. 2592-2601.
- [121] Parvez, M.A., Wahhab, H.I.A., Shawabkeh, R.A., Hussein, I.A.: Asphalt Modification Using Acid Treated Waste Oil Fly Ash, *Construction and Building Materials*, 70 (2014), pp. 201-209.
- [122] Gürü, M., Çubuk, M.K., Arslan, D., Aminbakhsh, S.: Effects of Sugar Beet Molasses and Molasses-Based Boron Oxide Compound on Bitumen Properties, *J. Mater. Civ. Eng.*, 29 (2017) 4, pp.1-1.
- [123] Padhan, R.K., Gupta, A.A.: Preparation and Evaluation of Waste PET Derived Polyurethane Polymer Modified Bitumen Through in Situ Polymerization Reaction, *Construction and Building Materials*, 158 (2018), pp. 337-345.
- [124] Leng, Z., Sreeram, A., Padhan, R.K., Tan, Z.: Value-added application of waste PET based additives in bituminous mixtures containing high percentage of reclaimed asphalt pavement (RAP), *Journal of Cleaner Production*, Volume 196 (2018), pp.615-625.
- [125] Padhan, K.R., Leng, Z., Sreeram, A., Xu, X.: Compound modification of asphalt with styrene-butadiene-styrene and waste polyethylene terephthalate functionalized additives, *Journal of Cleaner Production*, 277 (2020), pp. 124286.
- [126] ASTM D5-97: Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (PA), USA, 1999.
- [127] ASTM D36-95: Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (PA), USA, 2000.
- [128] ASTM D113-99: Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (PA), USA, 1999.
- [129] ASTM D 1664-80: Test Method for Coating and Stripping of Bitumen-Aggregate Mixtures, 1985.
- [130] ASTM D4402-06: Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (PA), USA, 2002.
- [131] ASTM D2872: Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (PA), USA, 2004.
- [132] ASTM Standard D 6521-04: Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (PA), USA, 2004.
- [133] AASHTO T 315: Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR), 2012.
- [134] American Association of State Highway and Transportation Officials, Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR), AASHTO Designation TP1, 1998.
- [135] ASTM D 1559: Test Method for Resistance to Plastic Flow of Bituminous Mixtures Using Marshall Apparatus, 1998.
- [136] Nicholson, V.: Adhesion tension in asphalt pavements, its significance and methods applicable in its determination, *Journal of Association of Asphalt Paving Technologists*, 3 (1932), pp. 28-49
- [137] Ghuzlan, K., Al-Khateeb, G., Abu Damrah, A.: Using oil shale ash waste as a modifier for asphalt binders. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15 (2013), pp. 522-529.
- [138] Laçin, Ö., Dönmez, B.: Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım3, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi", *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (2021), pp.985-989.