

ارزیابی اثرات افزودن نانورس به قیر لاستیکی فراترکیبی

مقاله پژوهشی

مهدی معظمی گودرزی*، دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

فریدون مقدس نژاد، استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

کوروش نادری، استادیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سعید احمدی، دانش آموخته دکتری، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول: moazamigoodarzi.mehdi@gmail.com

دریافت: ۹۹/۰۱/۲۹ - پذیرش: ۹۹/۰۷/۱۵

صفحه ۲۱۲-۱۹۵

چکیده

با وجود این که یکی از موفق‌ترین اصلاحات انجام شده در قیرهای راهسازی، ترکیب قیر و پودر لاستیک با استفاده از فرآیند تر معمولی بوده است، مشکلات این نوع قیرهای لاستیکی از قبیل جدایی فاز و کارایی موجب شده است که فرآیندی به نام فراترکیبی جهت ترکیب مناسب‌تر قیر و پودر لاستیک معرفی شود. طی فرآیند فراترکیبی پودر لاستیک کاملاً در قیر تجزیه می‌شود که بروز این پدیده می‌تواند منجر به کاهش گرانش و ضعف عملکرد قیر لاستیکی فراترکیبی در دمای بالا نسبت به قیر لاستیکی معمولی گردد. جهت کاهش مشکلات قیر لاستیکی فراترکیبی، اصلاح آن یکی از ضروریات است. هدف اصلی این مطالعه، اصلاح قیر لاستیکی فراترکیبی با استفاده از ۲ و ۴ درصد نانورس است. در ابتدا پس از آماده‌سازی هفت نمونه قیر، ساختار نانوکامپوزیت آماده شده با استفاده از آزمایش‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی و تحلیل شد. سپس مشخصات پیرشدگی، رئولوژیکی و فیزیکی نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که اصلاح قیر لاستیکی فراترکیبی با استفاده از نانورس منجر به کاهش حساسیت حرارتی و جداسازی فاز آن گردید. از طرف دیگر مشاهده شد که نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی نسبت به قیر لاستیکی فراترکیبی اولیه، دارای گرانش و نقطه نرمی و مقاومت پیرشدگی بالاتری است و همچنین عملکرد دمای بالای آن بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی: پودر لاستیک، قیر اصلاح شده، قیر لاستیکی فراترکیبی، مشخصات رئولوژیکی، نانورس

۱-مقدمه

خرابی‌های زودرس روسازی دو پدیده مرتبط و موثر بر یکدیگرند که به ترتیب در اثر افزایش تراکم ترافیک و تکرار بارگذاری‌های ناشی از آن بر روی روسازی، به وجود می‌آیند (Presti, 2013). با توجه به وجود مزایای فراوان در استفاده از پودر لاستیک جهت اصلاح مخلوط‌های آسفالتی همچون بهبود مقاومت در برابر ترک خوردگی خستگی و تغییر شکل ماندگار و همچنین کاهش صداهای اضافی، از سال ۱۹۳۰ پیشینه‌ای طولانی در استفاده از پودر لاستیک در صنعت روسازی وجود دارد (Ibrahim et al., 2013; Presti, 2013; Shu and Huang, 2014; Stroup-Gardiner, 2013; Zhi-feng et al., 2005). با این وجود، قیر اصلاح شده با پودر لاستیک

با توجه به خصوصیات کاربردی قیرهای خالص معمولی در مخلوط‌های آسفالتی، اصلاح قیر باعث کاهش چشمگیر هزینه‌های بهسازی و نگهداری و افزایش عمر سرویس‌دهی روسازی می‌گردد (Safaei, 2017). در میان بسیاری از اصلاح‌کننده‌های شناخته شده قیر، پودر لاستیک را می‌توان قدیمی‌ترین، ارزان‌ترین و متداول‌ترین آن‌ها محسوب نمود.

آمارها نشان می‌دهد سالانه حدود ۱/۴ میلیارد عدد لاستیک در سراسر جهان به فروش می‌رسد و متعاقباً بسیاری از آن‌ها در نهایت فرسوده شده و مشکلات زیست‌محیطی فراوانی را به وجود می‌آورند. افزایش میزان لاستیک‌های فرسوده و

فرا ترکیبی در دمای بالا و جبران گرانیروی از دست رفته آن پیشنهاد داده‌اند. از جمله این اقدامات می‌توان به افزایش درصد پودر لاستیک، استفاده از درصد بالاتر لاستیک طبیعی، استفاده از مواد شیمیایی و افزودن نانوذرات به عنوان یک کامپوزیت اصلاح کننده که در قالب دومین اصلاح کننده قیر (بعد از پودر لاستیک) عمل می‌نماید، اشاره نمود (Han et al., 2016).

با توجه به گسترش و پیشرفت روزافزون فناوری نانو و با توجه به این حقیقت که اغلب نانوذرات قادر به افزایش سختی دمای بالا قیر خالص هستند، تعدادی از پژوهش‌ها به استفاده از این مواد جهت اصلاح قیر لاستیکی فراترکیبی پرداخته‌اند (Sun et al., 2013; Yang and Tighe, 2013; Yao et al., 2012). شیانو (۲۰۱۳) از نانوذرات مونت‌موریلونیت طبیعی جهت اصلاح قیر لاستیکی فراترکیبی استفاده نمود و عملکرد دمای بالا و پایین آن را آزمایش نمود. وی دریافت که افزودن این نوع نانوذرات به قیر لاستیکی فراترکیبی موجب افزایش نقطه نرمی، کاهش درجه نفوذ، کاهش خاصیت کشش پذیری (انگمی) در دمای پایین و همچنین بهبود عملکرد قیر در دمای بالا می‌گردد. همچنین افزودن مونت‌موریلونیت به قیر لاستیکی فراترکیبی موجب بهبود خواص پیرشدگی حرارتی آن شد (Ze-qing, 2013). از طرف دیگر لو (۲۰۱۵) با افزودن پودر لاستیک (با ابعاد ذرات کوچکتر از ال ک ۸۰) و هیدروکسیدهای دولایه‌ای به قیر پایه، اقدام به بررسی خصوصیات فیزیکی و پیرشدگی نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی نمود. هیدروکسیدهای مورد استفاده، یکی از انواع نانو ذرات سوپرمولکولی لایه‌ای است. پژوهش لو نشان داد که افزودن نانوذرات هیدروکسید دولایه‌ای به قیر اصلاح شده توسط پودر لاستیک موجب بهبود مشخصات قیر در دمای بالا می‌گردد (Liu et al., 2015). در مطالعه‌ای که توسط هان و همکاران (۲۰۱۷) انجام گرفت، چندین نوع قیر شامل قیر پایه، قیر لاستیکی فراترکیبی، نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی حاوی نانوسیلیکا و قیر پلیمری (پلیمر SBS) مورد آزمایش قرار گرفتند. در این آزمایش‌ها از قیر پایه ۶۰/۸۰ (بر حسب درجه نفوذ) و پودر لاستیک ریزتر از ال ک ۳۰ استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌ها مشخص شد که افزودن نانوسیلیکا به قیر لاستیکی فراترکیبی موجب بهبود خواص دمای بالای آن شد و مقداری از خواص کشسانی کاهش یافته در پودر لاستیک را جبران نمود. از طرف دیگر افزودن نانوسیلیکا به قیر لاستیکی فراترکیبی موجب افزایش مدول دینامیکی مخلوط و کاهش زاویه فاز شد که نشان از بهبود پتانسیل شیارشدگی آن دارد (Han et al., 2017). در پژوهش دیگری که توسط تانگ و

(قیرهای لاستیکی معمولی) دارای مشکلاتی از قبیل بالا بودن گرانیروی، کارایی پایین در هنگام اجرا، عدم امکان انبارش (ذخیره‌سازی) در طولانی مدت و همچنین نیاز به تجهیزات ویژه جهت تولید هستند (Han et al., 2016; Hicks et al., 2010; Presti, 2013). مشکل دیگر این است که در مخلوط‌های آسفالت لاستیکی معمولی، عمدتاً می‌توان از دانه‌بندی میان تهی استفاده نمود. با در نظر گرفتن مسائل ذکر شده، یک جانشین مناسب برای قیرهای لاستیکی رایج، استفاده از قیرهای لاستیکی تولید شده با استفاده از روش اختلاط فراترکیبی است. ویژگی اصلی قیرهای لاستیکی فراترکیبی تولید این نوع قیرها توسط پالایشگاه است. بنابراین با این روش اختلاط، دیگر نیازی به نصب تجهیزات ویژه در کارخانجات جهت تولید آسفالت لاستیکی نیست (Han et al., 2016). از طرف دیگر با استفاده از قیر لاستیکی فراترکیبی در مخلوط‌های آسفالتی (آسفالت لاستیکی فراترکیبی)، می‌توان از تمام دانه‌بندی‌ها شامل: پیوسته، باز و میان تهی استفاده نمود (Hicks et al., 2010). روش اختلاط فراترکیبی با استفاده از اندازه ذرات ریزتر و درصد کمتر پودر لاستیک و با استفاده از برش در دمای بالای اختلاط انجام شده و مشکل گرانیروی بالای قیرهای لاستیکی رایج را نیز ندارد. علاوه بر آن به علت تجزیه و هضم^۱ کامل پودر لاستیک در قیر، سازگاری بین این دو ماده بسیار افزایش می‌یابد و باعث بهبود چشمگیر قابلیت انبارش قیر لاستیکی فراترکیبی نسبت به قیرهای لاستیکی رایج می‌گردد (Hicks et al., 2010; Presti, 2013; Presti et al., 2012). با وجود مزایای فراوان قیرهای لاستیکی فراترکیبی، پس از مدت کوتاهی مشخص شد که تجزیه کامل پودر لاستیک در قیر توسط فرآیند فراترکیبی می‌تواند موجب کاهش گرانیروی و ضعف عملکرد قیر در دمای بالا نسبت به قیر لاستیکی معمولی گردد (Mturi et al., 2014; Presti et al., 2012). بنابراین و از آنجایی که تحقیقات بسیاری ثابت نموده‌اند که گرانیروی بالای قیرهای لاستیکی معمولی موجب بهبود مقاومت مخلوط‌های آسفالتی در برابر ترک خوردگی‌های انعکاسی و خستگی بوده است و با توجه به این که قیر لاستیکی فراترکیبی گرانیروی پایین تری نسبت به قیر لاستیکی معمولی دارد، ممکن است استفاده از فرآیند فراترکیبی موجب ضعف در عملکرد مقاومتی این نوع آسفالت لاستیکی در برابر شیارشدگی و ترک‌های خستگی و انعکاسی گردد (Glover et al., 2000; Presti, 2013; Presti et al., 2012). از این رو پژوهشگران اقدامات متنوعی در جهت بهبود عملکرد قیرهای لاستیکی

و ۴ درصد وزنی (برحسب قیرپایه) نانورس به آن افزوده می‌گردد. سپس صحت و یکنواختی اختلاط قیر با پودر لاستیک و نانورس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و نحوه پخش نانورس در قیر لاستیکی فراترکیبی نیز توسط آنالیز XRD مورد بررسی قرار می‌گیرد. در نهایت به بررسی خواص فیزیکی، رئولوژیکی و پیرشدگی قیر لاستیکی فراترکیبی و نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی پرداخته می‌شود.

۲- مواد و مصالح و آماده‌سازی نمونه‌ها

۲-۱- قیر پایه

قیر مورد استفاده در این مطالعه از نوع ۶۰/۷۰ بود. جدول ۱ اطلاعات و خصوصیات قیر مصرفی در این مطالعه را نشان می‌دهد.

۲-۲- پودر لاستیک

پودر لاستیک استفاده‌شده در این تحقیق که توسط شرکت فرآور ایساتیس یزد فرآوری شده است، حاصل بازیافت لاستیک‌های ضایعاتی خودروها به روش خردکردن معمولی و آسیاب کردن و تبدیل آن به ذرات لاستیک کوچکتر از ۰/۶ میلی‌متر (مش ۳۰) است. مشخصات پودر لاستیک در جدول ۲ قابل مشاهده است.

همکاران در سال ۲۰۱۹ به انجام رسید، آن‌ها امکان بهبود مقاومت پیرشدگی قیر لاستیکی فراترکیبی با افزودن نانوسیلیکا را ارزیابی نمودند. در این مطالعه که از ۱۵ درصد پودر لاستیک با استفاده از فرآیند فراترکیبی در قیر استفاده شده بود، از نمونه‌هایی حاوی ۳ درصد نانوسیلیکا نیز استفاده شد. بررسی‌هایی که توسط آزمایش طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز انجام شد حاکی از بهبود چشمگیر مقاومت پیرشدگی کوتاه‌مدت و بلندمدت نانوکامپوزیت قیر لاستیکی (حاوی نانوسیلیکا) نسبت به قیر لاستیکی فراترکیبی بود (Tang et al., 2019). این پژوهش‌ها نشان دادند که افزودن نانوذرات به قیر لاستیکی فراترکیبی می‌تواند نقش بسزایی در جبران خاصیت کشسانی از دست‌رفته لاستیک و گرانبوی کاهش‌یافته قیر اصلاح‌شده در برش‌های دمای بالا داشته باشد (Zhou et al., 2016).

هدف اصلی این پژوهش بررسی خواص فیزیکی و رئولوژیکی قیر لاستیکی فراترکیبی و نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی است. با توجه به ادبیات پژوهش و در دسترس بودن و کاربرد بالای نانوذرات رس به عنوان افزودنی قیر، از نانورس اصلاح سطح‌شده با هدف بهبود عملکرد دمای بالای قیر لاستیکی فراترکیبی و افزایش مقاومت آن در برابر پیرشدگی استفاده شد. ابتدا توسط فرآیند فراترکیبی ۸ و ۱۵ درصد وزنی (برحسب قیر پایه) پودر لاستیک با قیر ترکیب شده و سپس ۲

جدول ۱. مشخصات فیزیکی قیر پایه.

روش استاندارد	حدود مشخصات قیر ۶۰/۷۰		نتیجه آزمایش	واحد	آزمایش
	حداقل	حداکثر			
ASTM D70	-	-	۱/۰۱۶	gr/cm ³	وزن مخصوص (در ۲۵°C)
ASTM D5	۶۰	۷۰	۶۵	۰/۱mm	درجه نفوذ (در ۲۵°C، ۱۰۰ gr، ۵ S)
ASTM D92	۲۳۲	-	۳۰۶	°C	نقطه اشتعال
ASTM D113	۱۰۰	-	> ۱۰۰	cm	کشش پذیری (در ۲۵°C، ۵ cm/min)
ASTM D36	۴۹	۵۶	۵۰/۸	°C	نقطه نرمی
ASTM D2042	۹۹	-	۹۹/۸	%	حلالیت قیر (در تری کلرواتیلن)
ASTM D2170	-	-	۸۳۲	cSt	کندروانی کینماتیک (در ۱۲۰°C)
ASTM D2170	-	-	۳۵۴	cSt	کندروانی کینماتیک (در ۱۳۵°C)
ASTM D2170	-	-	۱۱۸	cSt	کندروانی کینماتیک (در ۱۶۰°C)
ASTM D1754	مشخصات پسماند فرآیند اون لایه نازک				
ASTM D1754	-	۰/۸	۰/۰	%	تغییر جرم اولیه (در ۱۶۳°C، ۵ hr)
ASTM D5	-	-	۴۴	۰/۱mm	درجه نفوذ (در ۲۵°C، ۱۰۰ gr، ۵ S)
ASTM D5	۵۴	-	۶۸	%	درجه نفوذ قیر پسماند نسبت به قیر اولیه
ASTM D113	۵۰	-	> ۵۰	cm	کشش پذیری (در ۲۵°C، ۵ cm/min)

جدول ۲. مشخصات پودر لاستیک (ارائه شده توسط شرکت فرآوری کننده)

مقدار	مشخصه (واحد)	شاخص
۱/۱۴۸	وزن مخصوص (gr/cm ³)	شاخص های فیزیکی
۰/۵	رطوبت (%)	
۰-۰/۶	ابعاد (mm)	
سیاه	رنگ	
۴/۸۳	خاکستر (%)	شاخص های شیمیایی
۱۵/۹۵	استون استخراجی (%)	
۳۱/۲۲	کربن سیاه ^۲ (%)	
۴۸	هیدروکربن لاستیک (%)	

جدول ۳. مشخصات فیزیکی نانورس (ارائه شده توسط شرکت تولیدکننده)

مقدار	مشخصه (واحد)
CLOISITE-20	نام تجاری
bis (hydrogenated tallow alkyl) dimethyl, salt	اصلاح کننده آلی
۳/۱۶	فاصله بین لایه ها، d ₀₀₁ (نانومتر)
≤ ۳	رطوبت (%)
۱۰	سایز ذرات، d ₅₀ یا ۵۰ درصد ذرات کوچکتر از (μm)
۱/۷۷	چگالی (g/cm ³)
۱۷۵	وزن مخصوص غیر متراکم (kg/m ³)
سفید مایل به کرمی	رنگ

۳-۲- نانورس

گرفت. علت انتخاب نانوذرات رس علاوه بر قیمت مناسب، در دسترس بودن و رایج بودن این نانوذرات است. مشخصات فیزیکی (طبق اطلاعات شرکت سازنده) این نوع نانورس در جدول ۳ قابل مشاهده است.

در این پژوهش یکی از انواع ویژه نانورس های اصلاح سطح شده با نام تجاری CLOISITE-20 محصول شرکت BYK-Chemie GmbH (Germany) جهت اصلاح و اختلاط با قیر لاستیکی فراترکیبی مورد استفاده قرار

جدول ۴. مراحل اصلاح قیر پایه

شرح مرحله	زمان اختلاط (min)	دمای اختلاط (°C)	سرعت اختلاط (rpm/min)	مراحل اصلاح قیر خالص
گرم کردن قیر پایه و سپس افزودن پودر لاستیک و اختلاط دستی	۲۰-۳۰	۱۷۰-۱۹۰	اختلاط دستی	مرحله اول
اختلاط برش بالای پودر لاستیک و قیر پایه	۴۰-۵۰	۱۸۰-۱۹۰	۴۰۰۰	مرحله دوم
ادامه اختلاط برش بالا جهت یکسان سازی پیرشدگی نمونه ها	۵۰-۶۰	۱۸۰-۱۹۰	۵۵۰۰	مرحله سوم (قیر لاستیکی فراترکیبی) (نانوکامپوزیت قیرلاستیکی فراترکیبی)
اختلاط نانورس در قیر لاستیکی فراترکیبی با استفاده از همزن برش بالا	۵۰-۶۰	۱۸۰-۱۹۰	۵۵۰۰	

جدول ۵. شناسه و محتویات نمونه‌های قیری اصلاح شده

ردیف	نام قیر	شناسه قیر	اجزای اصلاح کننده قیر		فرآیند تولید
			پودر لاستیک (درصد)	نانورس (درصد)	
۱	قیر خالص	Control	-	-	نمونه شاهد
۲	قیر لاستیکی فراترکیبی	TB8	۸	-	اختلاط و برش
۳	نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی	TB8NC2	۸	۲	اختلاط و برش
۴	نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی	TB8NC4	۸	۴	اختلاط و برش
۵	قیر لاستیکی فراترکیبی	TB15	۱۵	-	اختلاط و برش
۶	نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی	TB15NC2	۱۵	۲	اختلاط و برش
۷	نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی	TB15NC4	۱۵	۴	اختلاط و برش



شکل ۱. مقایسه بافت سطحی نمونه‌های قیری اصلاح شده و قیر کنترل

۲-۴- آماده‌سازی آزمایشگاهی نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی

انجام شد. جهت همگن و یکنواخت شدن پخش ذرات نانورس و همچنین جلوگیری از ایجاد توده‌های نانورس در قیر، از نمک‌پاش استفاده شد. در نهایت شش نوع قیر اصلاح شده مطابق مشخصات و شناسه اعلام شده در جدول ۵ آماده شد که از این پس این قیرها با شناسه معرفی شده در این جدول شناخته می‌شوند. از آنجا که در فرآیند فراترکیبی، پودر لاستیک تقریباً در قیر هضم می‌شود (Hicks et al., 2010)، مطابق شکل ۱ ظاهر قیرلاستیکی فراترکیبی به قیرخالص شبیه شده است. در این پژوهش جهت افزایش تکرارپذیری و کاهش خطای ناشی از آزمایش‌های قیر، سه تکرار از هر نمونه قیر ساخته و در نظر گرفته شد.

جهت اختلاط قیر خالص، پودر لاستیک و نانورس و تهیه نانوکامپوزیت قیرلاستیکی فراترکیبی، از یک همزن برش بالا با نام SILVERSON (ساخت انگلستان) استفاده شد. از آنجا که در زمان اختلاط، به دلیل بالا بودن دما و سرعت همزن، تماس و نفوذ حباب‌های هوا در قیر اجتناب‌ناپذیر است و ممکن است موجب پیرشدگی گردد، پارامترهای متعددی شامل زمان، سرعت، دما و مراحل اختلاط برای کلیه قیرهای اصلاح شده ثابت در نظر گرفته شد تا پیرشدگی و اکسیداسیون ناشی از شرایط اختلاط نسبتاً یکسان باشد. ابتدا ذرات نانورس و پودر لاستیک جهت پیش‌گرمایش و کاهش رطوبت به مدت ۱۶ الی ۲۰ ساعت در گرمخانه (آون) قرار گرفتند. ادامه مراحل آماده‌سازی و اختلاط شش نوع قیر اصلاح شده طبق جدول ۴

۳- روش‌های آزمایشگاهی

۳-۱- آزمون‌های فیزیکی رایج

قیرپایه و قیرهای اصلاح شده با استفاده از آزمایش‌های درجه نفوذ، نقطه نرمی و گرانروی چرخشی مورد ارزیابی قرار

گرفتند. آزمایش‌های درجه نفوذ (25°C) و نقطه نرمی نمونه‌های قیر به ترتیب با توجه به استانداردهای ASTM D36 و D5 انجام شد. علاوه بر آن حساسیت

۳-۴- آزمایش پایداری ذخیره‌سازی

آزمایش پایداری ذخیره‌سازی (که با نام جداسازی فزای نیز شناخته می‌شود) جهت بررسی پایداری نگهداری و قابلیت انبارش قیرهای اصلاح‌شده به کار می‌رود. بر اساس استاندارد ASTM D5892 ابتدا یک قوطی آلومینیومی با قطر ۲۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۴۰ میلی‌متر با حدود ۵۰ گرم قیر اصلاح‌شده داغ پر شد. سپس قوطی به صورت عمودی به مدت 1 ± 48 ساعت در دمای 163 ± 5 درجه سانتی‌گراد در یک گرمخانه (آون) نگهداری شد. سپس از آون خارج شده و در یک سردخانه (فریزر) با دمای ۷- درجه سانتی‌گراد برای مدت حداقل ۴ ساعت به طوری که قیر کاملاً به حالت جامد درآید، قرار گرفت. در نهایت قوطی از سردخانه خارج و به سه قسمت مساوی بریده شد. دو قسمت انتهایی (قسمت‌های پایین و بالا) جهت بررسی تفاوت‌های مشخصاتی ممکن، تحت آزمون نقطه‌نرمی (بر اساس استاندارد ASTM D36) قرار گرفتند. ضمناً بر اساس مطالعات صورت گرفته پیشین، در صورتی که اختلاف نقطه‌نرمی قسمت‌های پایین و بالای نمونه کمتر از $2/2$ درجه سانتی‌گراد باشد، آن قیر را می‌توان به عنوان یک قیر اصلاح‌شده پایدار جهت ذخیره‌سازی محسوب نمود (Abdullah et al., 2011).

۳-۵- شبیه‌سازی پیرشدگی نمونه‌های قیری

جهت شبیه‌سازی پیرشدگی کوتاه‌مدت در نمونه‌های قیری آزمایشگاهی، از آزمون آون لایه نازک متحرک (RTFO) بر اساس استاندارد ASTM D2872 در دمای ۱۶۳ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۸۵ دقیقه استفاده شد. از طرف دیگر جهت شبیه‌سازی پیرشدگی بلندمدت (RTFO+PAV) نمونه‌های قیری آزمایشگاهی، از فرآیند محفظه تسریع پیرشدگی (PAV) بر اساس استاندارد ASTM D6521 بهره گرفته شد.

۳-۶- سنجش رئولوژیکی (آزمایش جاروب فرکانس)

در این مطالعه جهت ارزیابی مشخصات رئولوژیکی قیرهای پیرشده بلندمدت (RTFO+PAV)، آزمایش جاروب فرکانس با استفاده از دستگاه رئومتر برشی دینامیکی RHEOTEST (ساخت آلمان) در حالت بارگذاری کنترل کرنش انجام شد. محدوده فرکانس $0/1$ الی 10 هرتز در نظر گرفته شد و از

حرارتی نمونه‌های قیر که به شاخص درجه نفوذ (PI) شناخته می‌شود، با استفاده از نتایج حاصله از آزمایش‌های درجه نفوذ و نقطه نرمی مطابق با معادله (۱) محاسبه شد (Read and Whiteoak, 2003).

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

که در آن Pen25 نشان‌دهنده درجه نفوذ قیر (در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) و SP نشانگر نقطه‌نرمی قیر (بر حسب درجه سانتی‌گراد) است. حساسیت حرارتی قیر را می‌توان با استفاده از شاخص نفوذ تعیین نمود. بطوریکه شاخص نفوذ پایین‌تر یک قیر، نشان‌دهنده حساسیت حرارتی بالاتر آن است (Jahromi and Khodaii, 2009). از آنجا که در تعدادی از منابع، دمای اندازه‌گیری گرانشی قیر لاستیکی فراترکیبی را ۱۷۷ درجه سانتی‌گراد معرفی و عنوان نموده‌اند (Presti, 2012; Presti et al., 2013)، در این پژوهش نیز جهت تعیین گرانشی نمونه‌های قیری در دمای ۱۷۷ درجه سانتی‌گراد، آزمایش گرانشی (ASTM D4402) با استفاده از یک ویسکومتر بروکفیلد DV-II+ با اسپیندل ۲۷ و نرخ برش متغیر (۲۰ و ۵۰ دور در دقیقه) انجام شد.

۳-۲- تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

جهت ارزیابی بافت ظاهری قیر لاستیکی فراترکیبی و بررسی پخش یکنواخت افزودنی‌ها، تصویربرداری SEM با استفاده از دستگاه VEGA II-TESCAN انجام شد و تصاویر SEM از نمونه‌های قیر پایه، TB8 و TB8NC2 تهیه شدند. ولتاژ شتاب‌دهنده به پرتوهای الکترونی ۳۰ kv بود.

۳-۳- آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD)

آنالیز XRD برای نانورس CLOISITE-20 و نانوکامپوزیت TB15NC4 با استفاده از طیف‌نگار X'Pert-PRO MPD با عنصر مس (با ضرایب $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ و $K\alpha$ Ratio= 0.5) در دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. طیف‌نگاری با ولتاژ ۴۰ kv و جریان ۴۰ mA و زاویه تصویربرداری (2θ) از ۱ الی ۱۰ درجه در اندازه‌های $0/1$ درجه انجام شد.

$$\log(a_T) = -\frac{c_1(T - T_{ref})}{c_2 + (T - T_{ref})} \quad (۴)$$

که در آن a_T ضریب انتقال دمایی، C_1 و C_2 پارامترهای برازش و متغیر در مدل WLF و T_{ref} و T به ترتیب نشان‌دهنده دمای مرجع و دمای انجام آزمایش هستند.

۳-۷- آزمایش طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR)

از آنجا که اکسیداسیون مهمترین مکانیزم پیرشدگی است، می‌توان به میزان اهمیت خصوصیات گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن و تشخیص آن‌ها توسط آزمایش طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) در موضوع پیرشدگی پی برد (Chen et al., 2018). جدول ۶ ساختارهای شیمیایی و گروه‌های عاملی مرتبط و غیرمرتبط با پیرشدگی قیر را نشان می‌دهد. گروه‌های عاملی مرتبط با پیرشدگی قیر غالباً در محدوده بین طول موج‌های 600 cm^{-1} الی 1800 cm^{-1} قرار دارند (Nazari et al., 2018). گروه‌هایی همچون کربونیل (C=O) و سولفوکسید (S=O) که به ترتیب با طول موج‌های 1700 و 1030 cm^{-1} شناسایی می‌شوند، بیشترین نقش را در ارزیابی پیرشدگی قیر دارند؛ به طوری که هرگونه افزایش در مقدار گروه‌های عاملی شیمیایی کربونیل و سولفوکسید به معنای به وقوع پیوستن پیرشدگی در قیر است (Elkashf, 2011; Van den Bergh, 2017). شاخص کربونیل و سولفوکسید در روش لامونتان با استفاده از معادلات (۵)، (۶) و (۷) محاسبه می‌شود (Lamontagne et al., 2001). در سیستم ATR، آنالیز کیفی ترکیباتی که دارای خطوط طیفی جذب در ناحیه مادون قرمز هستند؛ در محدوده بین 650 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} به سادگی امکانپذیر است و در این سیستم بدون نیاز به آماده‌سازی و تهیه قرص KBR، از نمونه طیف‌نگاری صورت می‌گیرد. در این پژوهش از یک دستگاه طیف‌سنج ATR-FTIR مدل Thermo Scientific Nicolet iS10 جهت بررسی طیف‌های همه نمونه‌های قیری در دو حالت پیرنشده و پیرشده RTFO استفاده شد. آزمایش FTIR در محدوده 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} با دقت طول موج 0.01 cm^{-1} رزولوشن 4 و 32 اسکن انجام شد.

دماهای متعددی از 4 الی 76 درجه سانتی‌گراد با فواصل 12 درجه‌ای و کرنش ثابت 0.1 درصد استفاده شد. جهت انجام آزمایش رئومتر برش دینامیکی (DSR)، برای دماهای پایین‌تر از 40 درجه سانتی‌گراد، از گپ 2 میلی‌متری و اسپیندل 8 میلی‌متری استفاده شد و برای دماهای بالاتر از 40 درجه سانتی‌گراد، گپ 1 میلی‌متری و اسپیندل 25 میلی‌متری به‌کار گرفته شد. مقادیر داده‌های مدول مختلط (G^*) و زاویه اختلاف فاز (δ) مربوط به نمونه‌های پیرشده (RTFO+PAV) قیر کنترل و قیرهای اصلاح‌شده حاوی 15 درصد پودر لاستیک یعنی TB15NC2، TB15NC4 با استفاده از الگوریتم حداقل‌سازی خطای Levenberg-Marquardt روی مدل منحنی مرجع کم^۳ (CAM) بر اساس معادلات (۲) و (۳) فیت شدند (Christensen and Anderson, 1992; Marasteanu and Anderson, 1999; Nazari et al., 2018; Yusoff et al., 2010).

$$|G^*| = G_g \left[1 + \left(\frac{f_c}{f_{red}} \right)^v \right]^{-\frac{w}{v}} \quad (۲)$$

$$\delta = \frac{\pi}{2} w \left[1 + \left(\frac{f_{red}}{f_c} \right)^v \right]^{-1} \quad (۳)$$

که در این معادلات f_{red} فرکانس کاهش‌یافته^۴، G_g مدول شیشه‌ای^۵ (مقدار مفروض آن برای قیر خالص 1 GPa است)، f_c فرکانس متقاطع^۶ (فرکانس کاهش‌یافته در $\delta = 45^\circ$) و $\nu = \frac{\log 2}{R}$ که در آن R شاخص رئولوژیکی قیر است. پارامتر W سرعت همگرا شدن داده‌های $|G^*|$ به دو مجانب^۷ 45 درجه و G_g را همانطور که فرکانس به صفر یا بینهایت میل می‌کند نشان می‌دهد (Marasteanu and Anderson, 1999). جهت مقایسه بهتر، منحنی‌های مرجع در دمای مرجع 40 درجه سانتی‌گراد به دست آمدند. ضمناً برای تعیین فاکتورهای انتقال دمایی از روش انتقال آزاد (free shifting) استفاده شد (Airey, 2003; Christensen and Anderson, 1992). سپس جهت برازش منحنی این فاکتورهای انتقال دمایی از مدل WLF مطابق با معادله (۴) استفاده شد (Nazari et al., 2018; Williams et al., 1955).

جدول ۶. محدوده سطح و طول موج‌های مربوط به گروه‌های عاملی قیر (Nazari et al., 2018; Van den Bergh, 2011).

نام سطح	بازه طول موج محدوده سطح (cm ⁻¹)	تاثیر بر پیرشدگی	نام سطح	بازه طول موج محدوده سطح (cm ⁻¹)	تاثیر بر پیرشدگی
A724	۷۱۰ الی ۷۳۴	-	A1460	۱۳۹۵ الی ۱۵۲۵	-
A743	۷۳۴ الی ۷۸۳	-	A1600	۱۵۳۵ الی ۱۶۷۰	-
A814	۷۸۳ الی ۸۳۸	-	A1700	۱۶۶۰ الی ۱۷۵۳	دارد
A864	۸۳۸ الی ۹۱۲	-	A2862	۲۸۲۰ الی ۲۸۸۰	-
A1030	۹۹۵ الی ۱۰۴۷	دارد	A2953,2923	۲۸۸۰ الی ۲۸۹۰	-
A1376	۱۳۵۰ الی ۱۳۹۰	-	-	-	-

$$I_{c=0} = \frac{A_{1700}}{\sum A} \quad (5)$$

(شاخص کربونیل)

$$I_{s=0} = \frac{A_{1030}}{\sum A} \quad (6)$$

(شاخص سولفوکسید)

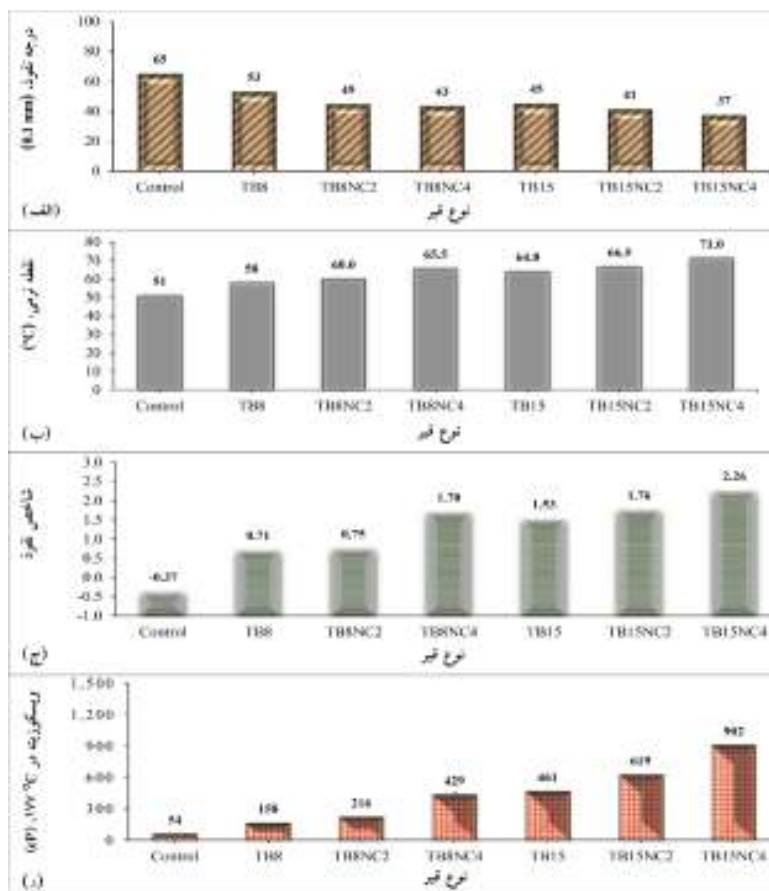
$$\sum A = A_{724} + A_{743} + A_{814} + A_{864} + A_{1030} + A_{1376} + A_{1460} + A_{1600} + A_{1700} + A_{(2862,2923,2953)} \quad (7)$$

این خصوص دارند. با استفاده از نتایج آزمایش های درجه نفوذ و نقطه نرمی، شاخص نفوذ قیر پایه و قیرهای اصلاح شده مطابق شکل ۲-ج) مشخص شد. شاخص نفوذ نمونه های قیر کنترل، TB8 و TB15 به ترتیب ۰/۳۷، ۰/۷۱ و ۱/۵۳ بدست آمد. این افزایش شاخص نفوذ، نشان از کاهش حساسیت حرارتی در قیر لاستیکی فراترکیبی و نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی با افزایش درصد وزنی پودرلاستیک و نانورس دارد. این کاهش حساسیت حرارتی در نانوکامپوزیت قیر لاستیکی فراترکیبی می تواند باعث افزایش مقاومت مخلوط آسفالتی در برابر ترک خوردگی حرارتی و شیارشدگی شود (Abdullah et al., 2016). شکل ۲-د) نتایج آزمایش گرانروی چرخشی در دمای ۱۷۷ درجه سانتی گراد را برای قیرهای کنترل و اصلاح شده نشان می دهد. این نتایج نشان می دهد که با افزودن ۸ درصد وزنی پودرلاستیک به قیر پایه با استفاده از فرآیند فراترکیبی، گرانروی تا ۱۵۸ سانتی پواز افزایش یافت و با استفاده از ۱۵ درصد پودر لاستیک گرانروی به عدد ۶۱ سانتی پواز رسید. با توجه به اینکه در برخی مطالعات و منابع عنوان شده است که مقادیر گرانروی قیر لاستیکی فراترکیبی در دمای ۱۷۷ درجه سانتی گراد به ندرت به ۱۵۰۰ سانتی پواز می رسد (Presti, 2013; Presti et al., 2012). از این رو می توان کلیه قیرهای اصلاح شده در این پژوهش را به عنوان قیر لاستیکی فراترکیبی در نظر گرفت. همچنین نتایج نشان از افزایش گرانروی قیر لاستیکی فراترکیبی با افزایش درصد وزنی نانورس دارد.

۴-بحث و نتایج

۴-۱-نتایج آزمایش های فیزیکی قیر

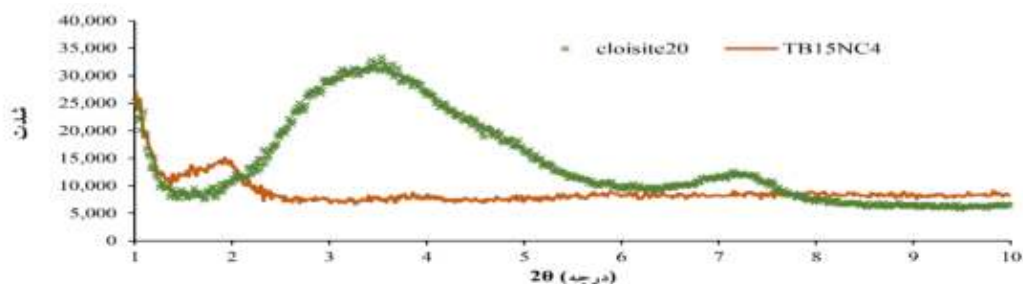
نتایج آزمایش های فیزیکی رایج بر روی نمونه کنترل و قیرهای اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که انتظار می رفت این نتایج حاکی از سفت تر شدن قیرهای اصلاح شده نسبت به قیر کنترل است. با توجه به شکل ۲-الف) با افزودن ۸ و ۱۵ درصد پودر لاستیک به قیر پایه، به ترتیب کاهش ۱۸ و ۳۰ درصدی در درجه نفوذ قیرهای لاستیکی فراترکیبی مشاهده می شود. همچنین نتایج آزمایش درجه نفوذ نشان می دهد که افزایش مقدار نانورس از ۲ به ۴ درصد (برحسب وزن قیر پایه)، موجب کاهش بیشتر درجه نفوذ قیر لاستیکی فراترکیبی شده است. می توان دریافت که افزایش درصد پودر لاستیک و نانورس، هردو موجب کاهش درجه نفوذ قیر پایه شده اند. همانطور که در شکل ۲-ب) مشاهده می شود، نقطه نرمی نمونه های TB8 و TB15 نسبت به قیر کنترل، به ترتیب تا ۷ و ۱۳ درجه سانتی گراد افزایش یافته است. از طرف دیگر با افزودن نانورس به قیرلاستیکی فراترکیبی و افزایش درصد وزنی آن، نقطه نرمی افزایش یافته است. از آنجا که افزایش درجه حرارت مورد نیاز برای نرم کردن (نقطه نرمی) قیرهای اصلاح شده، می تواند نشان دهنده مقاومت مناسب روسازی آسفالتی اصلاح شده در شرایط اقلیمی متفاوت به ویژه در دمای بالا باشد (Khodary, 2015). می توان دریافت که نانورس و پودر لاستیک تاثیر مناسبی در



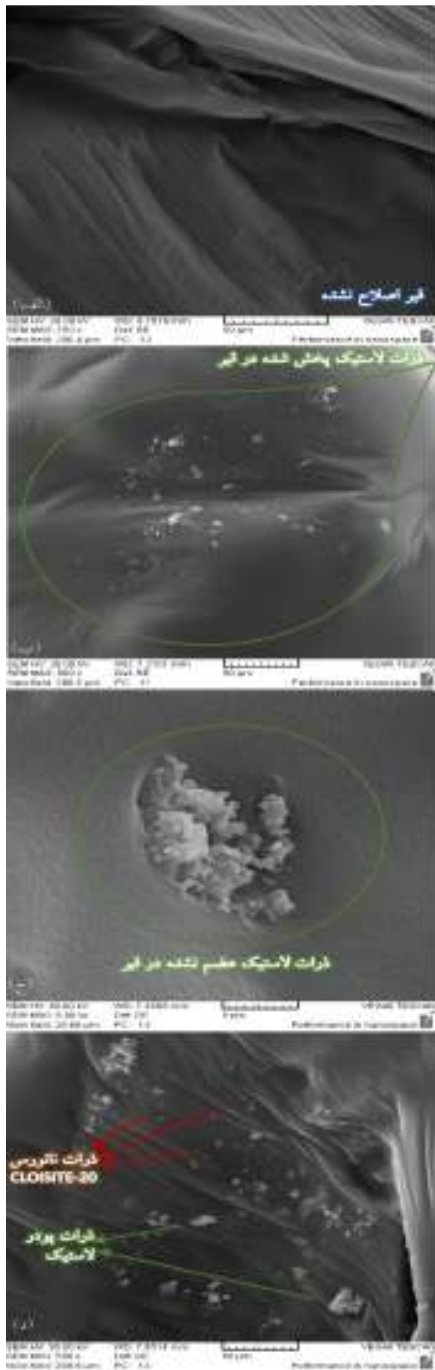
شکل ۲. تاثیرات تغییر مقادیر نانورس و بودر لاستیک در مشخصات فیزیکی قیر.

(شدت=۱۱۷۵۷ و $d[\text{Å}] = 12/28$) و دیگری در محدوده $2\theta = 3/35^\circ$ (شدت=۳۳۳۸۲ و $d[\text{Å}] = 26/33$) مشاهده شد. از طرف دیگر در طیف نانوکامپوزیت TB15NC4، تنها یک پیک تفرق با شدت کم در محدوده $2\theta = 1/90^\circ$ (شدت=۱۵۰۹۳) و $d[\text{Å}] = 46/39$ وجود دارد.

۴-۲- تحلیل نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) طیف‌های XRD^۱ مربوط به نانورس CLOISITE-20 و نانوکامپوزیت TB15NC4 در شکل ۳ قابل مشاهده است. در طیف نانورس دو پیک تفرق: یکی در محدوده $2\theta = 7/19^\circ$



شکل ۳. طیف‌های XRD نانورس CLOISITE-20 و نانوکامپوزیت TB15NC4



شکل ۴. تصاویر SEM از: (الف) قیر کنترل با مقیاس ۵۰ میکرومتر و بزرگنمایی ۷۰۰ برابر، (ب) قیر TB8 با مقیاس ۵۰ میکرومتر و بزرگنمایی ۵۰۰ برابر، (ج) ذرات حل نشده لاستیک در ماتریس قیر در فرآیند فراتریکی با مقیاس ۵ میکرومتر و بزرگنمایی ۵,۰۰۰ برابر و (د) نانوکامپوزیت TB8NC2 با مقیاس ۵۰ میکرومتر و بزرگنمایی ۵۰۰ برابر.

از آنجا که زاویه پیک‌های طیف نانورس در نانوکامپوزیت TB15NC4 کاهش چشمگیری یافته و تاحدودی از بین رفته‌اند و فاصله بین صفحات رس در نانوکامپوزیت افزایش یافته است، می‌توان دریافت که ذرات نانورس به صورت پراکنده و یکنواخت در نانوکامپوزیت پخش شده‌اند. جهت ارزیابی و صحت‌سنجی نتایج تحلیل XRD، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز جهت بررسی ساختار ظاهری و یکنواختی پراکندگی افزودنی‌ها در قیر، استفاده شد. با توجه به شکل ۴، تصاویر SEM از نمونه قیرهای کنترل، TB8 و TB8NC2 که کمترین مقدار افزودنی را دارند، تهیه شد. شکل ۴-الف) بافت سطحی نرم قیر کنترل را نشان می‌دهد. پس از پخش و هضم شدن پودر لاستیک (مش ۳۰) توسط فرآیند فراتریکی در ماتریس قیر، ساختار ظاهری قیر طبق شکل ۴-ب) تغییر کرد. جهت بررسی درهم کنش بین ذرات لاستیک و قیر طی فرآیند فراتریکی از شکل ۴-ج) استفاده شد. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود در فرآیند فراتریکی تعدادی از ذرات پودر لاستیک به صورت کامل در قیر هضم نشده‌اند (Han et al., 2016).

با دقت بیشتر در شکل ۴-د) نیز می‌توان ذرات لاستیکی را مشاهده کرد که به نوعی توانایی حل شدن در قیر را نداشته‌اند. این ذرات لاستیک حل نشده در قیر، امکان وقوع جدایشی فاز بین قیر و پودر لاستیک را افزایش می‌دهند که این موضوع در بخش پایداری ذخیره‌سازی بررسی خواهد شد (Han et al., 2016; Presti, 2013). شکل ۴-د) نشان می‌دهد که ذرات نانورس (با ابعاد کوچکتر از ۱۰ میکرومتر) در میان ذرات لاستیک (با ابعاد کوچکتر از ۰/۶ میلی‌متر) غوطه‌ور در قیر، قرار گرفته‌اند و موجب مسلح‌سازی قیر لاستیکی فراتریکی شده‌اند.

۴-۳- نتایج آزمون پایداری ذخیره‌سازی قیر

جدول ۷ نتایج آزمایش پایداری ذخیره‌سازی یا جدایشی فاز در بالا و پایین قوطی حاوی نمونه قیرهای کنترل و اصلاح شده را که با استفاده از نتایج چندین آزمایش نقطه نرمی بدست آمد، نشان می‌دهد. علت آن را برخی از پژوهشگران بهبود عملکرد دمایی بالای قیر توسط نانورس دانسته‌اند.

یک ترکیب قیری قابل ذخیره‌سازی در نظر گرفت (Abdullah et al., 2011; Galooyak et al., 2010).

۴-۴- نتایج سنجش رئولوژیکی (آزمایش جاروب فرکانس)

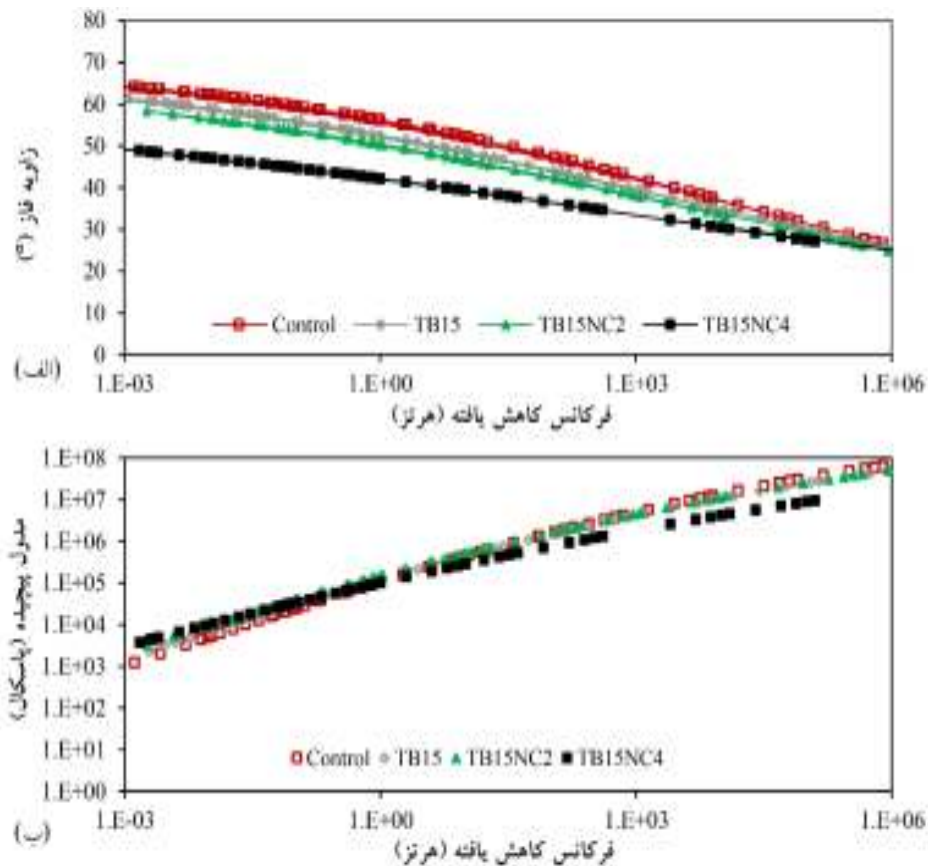
شکل ۵ منحنی‌های مرجع مدول مختلط (G^*) و زاویه فاز (δ) را برای نمونه‌های پیرشده بلندمدت (RTFO+PAV) قیر کنترل و قیرهای اصلاح‌شده TB15، TB15NC2 و TB15NC4 در محدوده وسیعی از فرکانس بارگذاری در یک دمای مرجع ۴۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، برای تمام نمونه‌های قیری شرکت‌کننده در آزمایش جاروب فرکانس، با افزایش فرکانس، مدول مختلط (G^*) و زاویه فاز (δ) به ترتیب افزایش و کاهش یافته است. افزودن پودر لاستیک به قیر طی فرآیند فراترکیبی در فرکانس‌های پایین (دمای بالا) (You et al., 2011)، موجب کاهش زاویه فاز و افزایش مدول مختلط شده است که به ترتیب نشان از کاهش پاسخ الاستیک و سخت‌تر شدن قیر دارد (Abdelrahman and Carpenter, 1999; Bahia and Davies, 1995).

همانطور که در جدول ۷ مشاهده می‌شود، افزودن نانورس به قیر لاستیکی فراترکیبی موجب کاهش جداسازی فاز و افزایش پایداری ذخیره‌سازی شده است که علت آن می‌تواند بهبود عملکرد دمای بالای قیر توسط نانورس دانست. نقطه نرمی پایین ظرف حاوی قیر لاستیکی فراترکیبی با ۸ درصد پودر لاستیک (TB8) از نقطه نرمی بالای آن کمتر شده است که می‌توان علت آن را حرکت ذرات متورم لاستیک به علت کاهش چگالی به سمت بالای ظرف نگهداری دانست (Ghaly, 2007; Pérez-Lepe et al., 2008). در شکل ۴-ج) و ۴-د) نیز ذرات بزرگ، متورم و حل‌نشده لاستیک در سطح نانوکامپوزیت TB8NC2 مشاهده شد که می‌تواند ناشی از همین موضوع باشد.

از طرف دیگر، پایداری ذخیره‌سازی قیر لاستیکی فراترکیبی با افزایش درصد وزنی پودر لاستیک از ۸ به ۱۵ (برحسب وزن قیر پایه)، به عدد ۲/۵ (این عدد از اختلاف نقطه نرمی بالا و پایین ظرف نمونه بدست می‌آید) رسید که افزایش جداسازی فاز در درصدهای وزنی بالای پودر لاستیک را بیان می‌نماید. با توجه به اینکه کلیه قیرهای اصلاح شده این پژوهش به غیر از نمونه TB15، در آزمایش پایداری ذخیره‌سازی، عددی کمتر از ۲/۲ کسب کردند می‌توان هرکدام از آن‌ها را به عنوان

جدول ۷. نتایج آزمایش پایداری ذخیره‌سازی

تفاوت (درجه سانتی‌گراد)	نقطه نرمی		نوع قیر
	قسمت بالایی ظرف (درجه سانتی‌گراد)	قسمت پایینی ظرف (درجه سانتی‌گراد)	
-	-	-	کنترل
۱/۴ -	۶۹/۵	۶۸/۱	TB8
۰/۷	۸۱/۲	۸۱/۹	TB8NC2
۰/۴	۸۵/۱	۸۵/۵	TB8NC4
۲/۵	۷۵/۱	۷۷/۶	TB15
۱/۱	۸۷/۷	۸۸/۸	TB15NC2
۰/۶	۸۹/۶	۹۰/۲	TB15NC4



شکل ۵. الف و ب): منحنی‌های مرجع برای نمونه پیرشده بلندمدت (RTFO+PAV) قیر کنترل و قیرهای اصلاح‌شده حاوی پودر لاستیک (۱۵ درصد) و نانورس (صفر، ۲ و ۴ درصد) در دمای مرجع ۴۰ درجه سانتی‌گراد

۴-۵- تحلیل و بررسی نتایج آزمایش طیف‌سنجی مادون

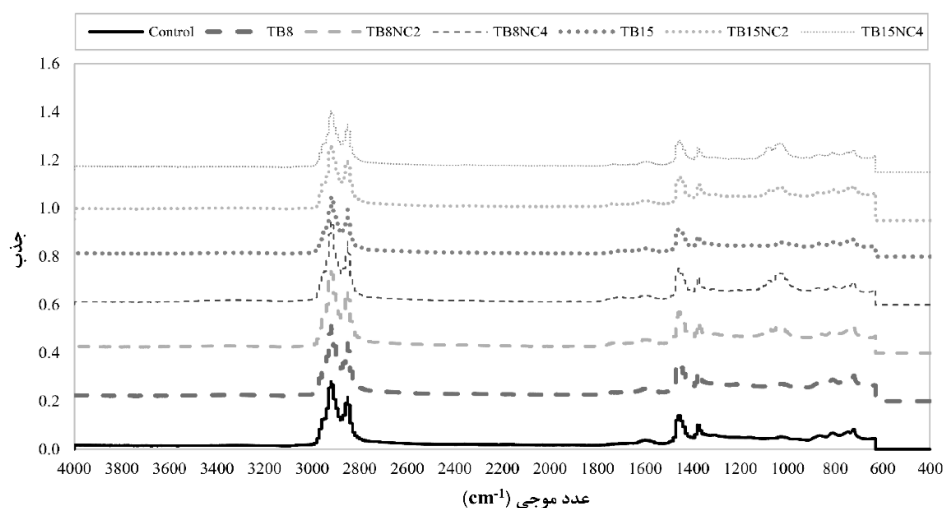
قرمز (FTIR)

طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه ATR-FTIR برای کلیه قیرهای کنترل و اصلاح شده به صورت پیرنشده و پیرشده کوتاه مدت (RTFO) انجام شد. مقایسه طیف سنجی FTIR بین نمونه‌های پیرنشده قیر کنترل و قیرهای اصلاح شده (توسط پودر لاستیک و نانورس) در شکل ۶ قابل مشاهده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، تفاوت بین طیف قیر ساده و قیرهای اصلاح شده تنها در بازه طیف‌های cm^{-1} ۷۰۰ الی cm^{-1} ۱۵۰۰ وجود دارد. همانطور که در شکل ۶ مشخص است، طیف قیر لاستیکی فراترکیبی شبیه به قیر کنترل شده است. در قیرهای لاستیکی حاوی نانوذرات رس در محدوده طیف cm^{-1} ۱۰۴۸ یک پیک مشاهده می‌شود که ناشی از وجود حالت ارتعاش کششی سیلیکات (Si-O-Si) در نانوذرات رس است. با افزایش این نانوذرات از ۲ به ۴ درصد

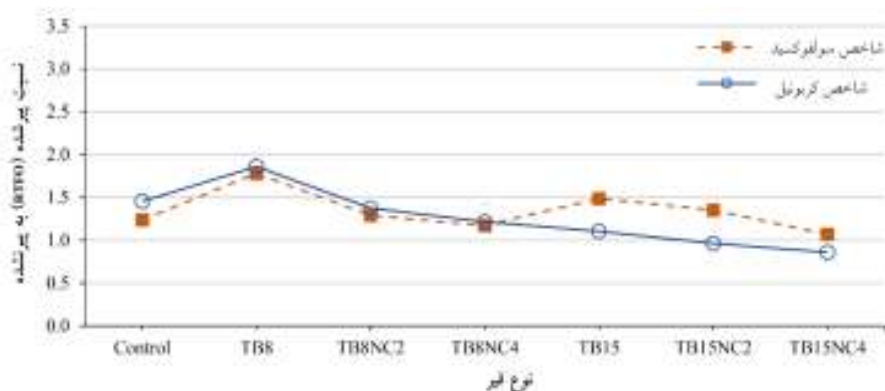
این سخت‌تر شدن قیر لاستیکی می‌تواند به دلیل وجود ذرات لاستیکی باشد که اجزای سبک قیر پایه را جذب کرده‌اند (Khodary Moalla Hamed, 2010). افزودن پودر لاستیک به قیر در فرکانس‌های بالا (دمای پایین) موجب کاهش مدول مختلط قیر شده است. با دقت در نمودارهای شکل ۵ می‌توان دریافت که افزودن نانورس به قیر لاستیکی فراترکیبی و افزایش درصد وزنی آن، در فرکانس‌های پایین موجب کاهش زاویه فاز و افزایش مدول مختلط شده است که نشان از افزایش پاسخ الاستیک و بهبود عملکرد دمای بالای قیر لاستیکی فراترکیبی دارد. افزودن نانورس به قیر لاستیکی فراترکیبی در فرکانس‌های بالا نیز موجب کاهش مدول مختلط شده است و می‌توان دریافت که اصلاح قیر لاستیکی فراترکیبی توسط نانورس می‌تواند موجب بهبود عملکرد آن در برابر خستگی گردد (Ameri et al., 2016; You et al., 2011).

مقدار کربن سیاه آزاد شده در قیرلاستیکی فراترکیبی باشد که از پیرشدگی قیرلاستیکی محافظت می‌کند (Wang et al., 2016). همانطور که در چندین مطالعه استفاده از نانوذرات اثرگذاری مناسبی در کاهش پیرشدگی و وقوع اکسیداسیون در قیر داشته است (Nazari et al., 2018; Walters et al., 2011; Xu et al., 2015; You et al., 2014); در این پژوهش نیز استفاده از ۲ و ۴ درصد وزنی نانورس، اثر مثبتی در محافظت از قیرلاستیکی فراترکیبی در برابر پیرشدگی نشان داد.

وزنی، شدت این پیک نیز افزایش یافته است، که می‌توان وجود این گروه عاملی در قیر را دلیلی بر وجود واکنش شیمیایی بین قیر و نانورس دانست (Bhagabati et al., 2015). جهت تعیین نرخ پیرشدگی نمونه‌های قیری، از نسبت شاخص پیرشده به شاخص پیرنشده گروه‌های عاملی کربونیل و سولفوکسید مطابق با شکل ۷ استفاده شد. افزایش پیرشدگی قیر TB8 نسبت به قیر کنترل همانگونه که انتظار می‌رفت اتفاق افتاده است. با افزایش مقدار پودر لاستیک از ۸ به ۱۵ درصد وزنی، نرخ شاخص کربونیل و سولفوکسید به صورت همزمان کاهش یافت. این پدیده ممکن است ناشی از افزایش



شکل ۶. طیف‌سنجی ATR-FTIR برای نمونه‌های پیرنشده قیر کنترل و قیرهای اصلاح‌شده



شکل ۷. نرخ پیرشدگی بر اساس شاخص کربونیل و سولفوکسید با استفاده از نسبت پیرشده کوتاه‌مدت (RTFO) هر شاخص به پیرنشده هر نمونه قیری

۵- نتیجه گیری

را در شرایط ویژه مراحل اختلاطی دانست که قیر پایه آن را تجربه نکرده است. همچنین با افزایش میزان پودر لاستیک تا ۱۵ درصد وزنی قیر، مقاومت قیر لاستیکی فراترکیبی در برابر پیرشدگی افزایش یافت، که می توان علت آن را در آزاد شدن میزان بیشتر کربن سیاه در قیر دانست. همچنین با توجه به ظهور پیک های مربوط به حضور نانورس در طیف سنجی ATR-FTIR و نقش مهمی که در کاهش پیرشدگی قیر لاستیکی فراترکیبی ایفا نمود، می توان نتیجه گرفت که ترکیب بین قیرلاستیکی فراترکیبی و نانورس، احتمالاً ترکیبی شیمیایی است.

۶- پی نوشت ها

1. Digestion
2. Carbon Black
3. Christensen-Anderson-Marasteanu
4. Reduced Frequency
5. Glassy Modulus
6. Crossover Frequency
7. Asymptotes
8. XRD Patterns

۷- مراجع

-Abdelrahman, M., and Carpenter, S., (1999), "Mechanism of interaction of asphalt cement with crumb rubber modifier", Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board (1661), pp.106-113.

-Abdullah, M. E., Ahmad Zamhari, K., Nayan, N., Hermadi, M., and Hainin, M. R., (2011), "Storage stability and physical properties of asphalt modified with nanoclay and warm asphalt additives".

-Abdullah, M. E., Zamhari, K. A., Hainin, M. R., Oluwasola, E. A., Hassan, N. A., and Yusoff, N. I. M., (2016), "Engineering properties of asphalt binders containing nanoclay and chemical warm-mix asphalt additives", Construction and Building Materials, 112, pp.232-240.

-Airey, G. D., (2003), "Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens", Fuel, 82(14), pp.1709-1719.

بر اساس مشاهدات بدست آمده از پژوهش، نتایج کلی تحقیق به شرح ذیل اعلام می گردد:

- نتایج آزمایش های فیزیکی نشان داد که نقطه نرمی و گرانروی قیر لاستیکی فراترکیبی نسبت به قیر پایه افزایش و درجه نفوذ و حساسیت حرارتی آن کاهش یافت. از طرف دیگر افزودن نانورس به قیر لاستیکی فراترکیبی نیز موجب افزایش نقطه نرمی و گرانروی و کاهش حساسیت حرارتی و درجه نفوذ قیر لاستیکی فراترکیبی شد.

- تحلیل طیف های XRD نشان داد که نانوذرات رس به صورت یکنواخت در قیرلاستیکی فراترکیبی پخش شده بود. این نشان می دهد که زمان، دما و سرعت برش انتخاب شده برای اختلاط و اصلاح قیر متناسب بوده است. از طرف دیگر تصاویر SEM نیز علاوه بر تایید نتایج آزمایش XRD، نشان داد برخی از ذرات متورم و حل نشده لاستیک که به علت کاهش چگالی به سمت بالای نمونه قیری حرکت کرده اند می توانند در بروز جداشدگی فاز لاستیک از قیر موثر باشند.

- بررسی های رئولوژیکی و منحنی های مرجع نشان دادند که در دماهای بالا، قیرلاستیکی فراترکیبی نسبت به قیر خالص پاسخ الاستیک و مدول مختلط بالاتری داشت و در دماهای پایین انعطاف پذیری بیشتری نسبت به قیر خالص نشان داد. از طرف دیگر مشاهده شد که افزودن نانورس به قیرلاستیکی فراترکیبی و افزایش درصد وزنی آن می تواند با کاهش زاویه فاز در دمای بالا موجب بهبود عملکرد قیر لاستیکی فراترکیبی شود و در دماهای پایین نیز مدول مختلط را کاهش دهد.

- ارزیابی نتایج آزمایش پایداری ذخیره سازی نشان داد که قیر لاستیکی فراترکیبی با درصد وزنی کم پودر لاستیک (بر حسب وزن قیر پایه)، پایداری ذخیره سازی مناسبی دارد درحالی که افزایش مقدار پودر لاستیک می تواند موجب افزایش جداشدگی فاز شود. از این رو وجود ذرات متورم و حل نشده لاستیک در قیر لاستیکی فراترکیبی که در بحث جداشدگی فاز مطرح است، نیاز به بررسی های بیشتری در آینده دارد. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از نانورس و افزایش درصد وزنی آن، می تواند امکان بروز جداشدگی فاز را در قیر لاستیکی فراترکیبی کاهش دهد.

- نتایج حاصل از بررسی طیف سنجی گروه های عاملی در آزمایش ATR-FTIR حاکی از آن بود که مقاومت پیرشدگی قیر لاستیکی فراترکیبی حاوی ۸ درصد پودرلاستیک (برحسب وزن قیر پایه)، کمتر از قیر کنترل (پایه) بود که می توان علت آن

laboratory and field study of high-cure crumb-rubber modified asphalt materials.

-Han, L., Zheng, M., Li, J., Li, Y., Zhu, Y., and Ma, Q., (2017), "Effect of nano silica and pretreated rubber on the properties of terminal blend crumb rubber modified asphalt", *Construction and Building Materials*, 157, pp.277-291.

-Han, L., Zheng, M., and Wang, C., (2016), "Current status and development of terminal blend tyre rubber modified asphalt", *Construction and Building Materials*, 128, pp.399-409.

-Hicks, R., Cheng, D., and Duffy, T., (2010), "Evaluation of terminal blend rubberized asphalt in paving applications (Report No. CP2C-2010-102TM)". California State: California Pavement Preservation Center.

-Ibrahim, M. R., Katman, H. Y., Karim, M. R., Koting, S., and Mashaan, N. S., (2013), "A review on the effect of crumb rubber addition to the rheology of crumb rubber modified bitumen, *Advances in Materials Science and Engineering*.

-Jahromi, S. G., and Khodaii, A., (2009), "Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 23(8), pp.2894-2904.

-Khodary, F., (2015), "Longer fatigue life for asphalt pavement using (SBS@ clay) nano composite", *International journal of current engineering and technology*, 5(2).

-Khodary Moalla Hamed, F., (2010), "Evaluation of Fatigue Resistance for Modified Asphalt Concrete Mixtures Based on Dissipated Energy Concept", *Technische Universität*.

-Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., and Kister, J., (2001), "Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens", *Fuel*, 80(4), pp.483-488.

-Liu, W., Xiao, X., and Yan, Y., (2015), "Properties and aging mechanism of layered double hydroxides/crumb rubber modified

-Ameri, M., Nowbakht, S., Molayem, M., and Aliha, M., (2016), "Investigation of fatigue and fracture properties of asphalt mixtures modified with carbon nanotubes", *Fatigue & fracture of engineering materials & structures*, 39(7), pp.896-906.

-Bahia, H. U., and Davies, R., (1995), "Factors controlling the effect of crumb rubber on critical properties of asphalt binders (with discussion)", *Journal of the Association of Asphalt paving Technologists*, 64.

-Bhagabati, P., Chaki, T. K., and Khastgir, D., (2015), "Panoptically exfoliated morphology of chlorinated polyethylene (CPE)/ethylene methacrylate copolymer (EMA)/layered silicate nanocomposites by novel in situ covalent modification using poly (ϵ -caprolactone). *RSC Advances*, 5(48), pp.38209-38222.

-Chen, J.-S., Lee, C.-T., and Lin, Y. Y., (2018), "Characterization of a Recycling Agent for Restoring Aged Bitumen", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(8), 05018003.

-Christensen, D. W., and Anderson, D. A., (1992), "Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements (with discussion)", *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 61.

-Elkashef, M. E., (2017), "Using soybean-derived materials to rejuvenate reclaimed asphalt pavement (RAP) binders and mixtures".

-Galooyak, S. S., Dabir, B., Nazarbeygi, A. E., and Moeini, A., (2010), "Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites", *Construction and Building Materials*, 24(3), pp.300-307.

-Ghaly, N., (2008), "Effect of sulfur on the storage stability of tire rubber modified asphalt, *World Journal of Chemistry*, 3(2), pp.42-50.

-Glover, C. J., Davison, R. R., Bullin, J. A., Estakhri, C. K., Williamson, S. A., Billiter, T. C., Chipps, J. F., Chun, J. S., Juristyarini, P., and Leicht, S. E., (2000), "A comprehensive

- Sun, L., Zhu, H.-R., Xin, X.-T., Wang, H.Y., and Gu, W.-J. (2013). Preparation of nano-modified asphalt and its road performance evaluation. *Zhongguo Gonglu Xuebao*(China Journal of Highway and Transport), 26(1), pp.15-22.
- Tang, N., Lv, Q., Huang, W., Lin, P., and Yan, C., (2019), "Chemical and rheological evaluation of aging characteristics of terminal blend rubberized asphalt binder", *Construction and Building Materials*, 205, pp.87-96.
- Van den Bergh, W., (2011), "The effect of ageing on the fatigue and healing properties of bituminous mortars.
- Walters, R. C., Fini, E. H., and Abu-Lebdeh, T., (2014), "Enhancing asphalt rheological behavior and aging susceptibility using bio-char and nano-clay", *Am. J. Eng. Appl. Sci*, 7(1), pp.66-76.
- Wang, Q., Li, S., Wu, X., Wang, S., and Ouyang, C., (2016), "Weather aging resistance of different rubber modified asphalts", *Construction and Building Materials*, 106, pp.443-448.
- Williams, M. L., Landel, R. F., and Ferry, J. D., (1955), "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *Journal of the American Chemical society*, 77(14), pp.3701-3707.
- Xu, S., Li, L., Yu, J., Zhang, C., Zhou, J., and Sun, Y., (2015), "Investigation of the ultraviolet aging resistance of organic layered double hydroxides modified bitumen", *Construction and Building Materials*, 96, pp.127-134.
- Yang, J., and Tighe, S., (2013), "A review of advances of nanotechnology in asphalt mixtures", *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 96, pp.1269-1276.
- Yao, H., You, Z., Li, L., Lee, C. H., Wingard, D., Yap, Y. K., Shi, X., and Goh, S. W., (2012), "Rheological properties and chemical bonding of asphalt modified with nanosilica", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(11), pp.1619-1630.
- asphalt. *Polymer Materials Science and Engineering*, 31(2), pp.72-76.
- Marasteanu, M., and Anderson, D., (1999), "Improved model for bitumen rheological characterization", Paper presented at the Eurobitume workshop on performance related properties for bituminous binders.
- Mturi, G. A., O'Connell, J., Zoorob, S. E., and De Beer, M., (2014), "A study of crumb rubber modified bitumen used in South Africa. *Road Materials and Pavement Design*, 15(4), pp.774-790.
- Nazari, H., Naderi, K., and Nejad, F. M., (2018), "Improving aging resistance and fatigue performance of asphalt binders using inorganic nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 170, pp.591-602.
- PérezLepe, A., Martínez Boza, F., and Gallegos, C., (2007), "High temperature stability of different polymer modified bitumens: A rheological evaluation" *Journal of applied polymer science*, 103(2), pp.1166-1174.
- Presti, D. L., (2013), "Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: a literature review", *Construction and Building Materials*, 49, pp.863-881.
- Presti, D. L., Airey, G., and Partal, P., (2012), "Manufacturing terminal and field bitumen-tyre rubber blends: the importance of processing conditions. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 53, pp.485-494.
- Read, J., and Whiteoak, D., (2003), "The shell bitumen handbook: Thomas Telford".
- Safaei, F., (2017), "Characterization and Modeling of Asphalt Binder Fatigue".
- Shu, X., and Huang, B., (2014), "Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview", *Construction and Building Materials*, 67, pp.217-224.
- Stroup-Gardiner, M., (2013), "Recycled materials and byproducts in highway applications (Vol. 1): Transportation Research Board".

-Zhi-feng, Y., Mei-jiang, L., and Xu-dong, W. (2005), "The history and status quo of rubber powder used in road building", *Journal of Highway and Transportation Research and Development*, 22(7), pp.19-22.

-Zhou, F., Newcomb, D., Gurganus, C., Banihashemrad, S., Park, E. S., Sakhaeifar, M., and Lytton, R. L. (2016), "Experimental design for field validation of laboratory tests to assess cracking resistance of asphalt mixtures", *NCHRP Project*, pp.9-57.

-You, Z., Mills-Beale, J., Foley, J. M., Roy, S., Odegard, G. M., Dai, Q., and Goh, S. W., (2011), "Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization", *Construction and Building Materials*, 25(2), pp.1072-1078.

-Yusoff, N. I. M., Airey, G. D., and Hainin, M. R., (2010), Predictability of complex modulus using rheological models. *Asian Journal of Scientific Research*, 3(1), pp.18-30.

-Ze-qing, X. X.-y. Y., (2013), "Properties of Organic Montmorillonite/Crumb Rubber Compound Modified Asphalt [J]", *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 6, 017.

Evaluation of The Effects of Adding Nanoclay To Terminal Blend Rubberised Asphalt

Mehdi Moazami Goodarzi, M.Sc., Grad., Civil Engineering Department, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Freidoon Moghadas Nejad, Professor, Civil and Environmental Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Koorosh Naderi, Assistant Professor, Civil and Environmental Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Saeid Ahmadi, Ph.D. Grad., Civil Engineering Department, Semnan University, Semnan, Iran.

E-mail: moazamigoodarzi.mehdi@gmail.com

Received: June 2020-Accepted: November 2020

ABSTRACT

Although one of the successful modifications for pavement asphalts was the blending of asphalt and the recycled crumb rubber using conventional wet process, problems with asphalt rubber, such as phase separation and weakness in workability, led to the introduction of the terminal blend process (TB) for the proper blending of asphalt and rubber. During terminal blending process, rubber particles are completely digested in asphalt binder which could cause weakness at high temperature and a reduction in viscosity of TB rubberized asphalt compared to conventional asphalt rubber. In order to reduce the problems of TB rubberized asphalt, its modification is necessary. The main aim of this paper is to modify the TB rubberised asphalt by adding 2% and 4% nanoclay. First, after preparation of seven asphalt samples, the prepared nanocomposite structure was analysed using XRD and SEM tests. Then, the TB rubberised asphalt nanocomposite ageing, rheological, and physical specifications were investigated. The results showed that modification of TB rubberised asphalt by nanoclay reduced the temperature susceptibility and phase separation of it. On the other hand, it has been shown, compared to TB rubberised asphalt, TB rubberised asphalt nanocomposite has a high viscosity, softening point, and ageing resistance and also improved performance high temperatures.

Keywords: Crumb Rubber, Modified Asphalt Binder, TB Rubberised Asphalt, Rheological Specification, Nanoclay