

## تأثیر نانورس بر رفتار خستگی و تغییر شکل ماندگار قیر

سعید غفارپور جهرمی (نویسنده مسئول)، استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

محمد رضا مرتضوی، استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

شهرام وثوق، مربی، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

نبی‌اله احمدی، مدرس، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

E-mail: saeed\_ghf@srttu.edu

### چکیده

در این پژوهش با بهره‌گیری از دو نوع نانورس متفاوت و متداول در بهبود خصوصیات مصالح، تلاش می‌شود با انجام آزمونهای تجربی، تأثیر نانورس بر رئولوژی قیر مورد ارزیابی قرار گیرد. به این منظور با بکارگیری یک برنامه آزمایشگاهی مدون، ابتدا پراکنش و پخش صفحات نانورس در درصد وزنی متفاوت و با انتخاب یک روش ترمودینامیکی خاص، به کمک تکنیک پراش اشعه ایکس مورد کنکاش قرار گرفت. سپس با بکارگیری رئومتر برش دینامیکی، عملکرد نانورسهای مختلف بر رفتار قیر مقایسه و ارزیابی شدند. تحلیل نتایج آزمون رئومتر برشی در دماهای مختلف به وضوح نشان می‌دهد که نانورس، با تغییرات اساسی در شبکه مولکولهای قیر همانند یک مسلح کننده عمل کرده و رفتار قیر را با تغییر ویسکوزیته تحت تأثیر قرار می‌دهد. شدت و میزان این تغییرات تابع نوع و میزان نانورس است. همچنین با کاهش حساسیت حرارتی، مقاومت در برابر پیرشدگی نیز افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهند هرچند افزودن نانورس باعث افزایش مدول مختلط برشی و کاهش زاویه اختلاف فاز می‌شود و می‌تواند مقاومت در برابر تغییر شکل ماندگار را افزایش دهد، اما به دلیل کاهش انعطاف پذیری، عملکرد مناسبی در بهبود رفتار خستگی ندارد.

واژه‌های کلیدی: قیر اصلاح شده، نانورس، رئولوژی قیر، حساسیت حرارتی، پیرشدگی، خستگی، تغییر شکل ماندگار

## ۱. مقدمه

تنها با انجام آزمایش معروف رثومتر برش دینامیکی، تاثیر نانورس بر رثولوژی قیر و رفتار خستگی و تغییر شکل ماندگار را مورد ارزیابی قرار می‌دهد. با هدف بررسی تاثیر نوع و میزان نانورس بر رثولوژی قیر این پژوهش در دو مرحله دنبال شد. در مرحله اول با بکارگیری دو نوع نانورس متداول در اصلاح پلیمرها، شامل Cloiste-15A و Nanofill-15، سازگاری آنها با قیر ارزیابی می‌شود. به این ترتیب که با بکارگیری درصدهای مختلفی از نانورس و بکارگیری یک روش مناسب اختلاط، پراکنش صفحات نانورس در ماتریس قیری به روش XRD ارزیابی می‌شود. در مرحله بعد با ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت قیر-نانورس، رثولوژی قیر اصلاح شده با انجام آزمون رثومتر برش دینامیکی در شرایط مختلف پیرشدگی (کوتاه مدت و درازمدت) مورد کنکاش قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است این پژوهش با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی تهران انجام شده است و بخشی از آزمایشها با بکارگیری امکانات آزمایشگاه روسازی دانشگاه صنعتی امیرکبیر و آزمایشگاه فنی و مکانیک خاک وزارت راه و شهرسازی انجام شده است.

## ۲. بررسی ادبیات فنی

تاکنون تحقیقات متعددی به منظور اصلاح رفتار قیرها با بکارگیری مواد مختلف چون فیلرهای گوناگون، پلیمرها، پودر لاستیک و دیگر ترکیبات شیمیایی انجام شده است. درباره نقش فیلر و دیگر افزودنیها بر بتن آسفالتی، تحقیقات و بررسیهای متعددی صورت گرفته است که قدمت آن به ۸۵ سال اخیر بازمی‌گردد. نخستین پژوهشگری که در این زمینه گزارشی را ارائه داد، ریچاردسون در سال ۱۹۴۱ بود. وی بر این نکته تاکید کرد که فیلر تنها نقش پرکننده نداشته و به صورت یک عامل فیزیکی-شیمیایی در مخلوط عمل می‌کند. وی با بررسی تاثیر فیلرهای مختلف چون پودرسنگ سیلیسی، پودرسنگ آهکی و سیمان دریافت که با افزایش سطح ویژه فیلر، ضخامت غشایی افزایش یافته و همواره قیر بیشتری برای اندود کردن ذرات مورد نیاز است [Richardson, 1941]. بررسی عملکرد فیلر بر ملات قیری نشان داده است که فیلر متناسب با خصوصیات فیزیکی خود

رشد روزافزون ترافیک در سالهای اخیر و افزایش وزن محور وسایل نقلیه، باعث اعمال نیروهای بیشتری بر سیستم روسازی و رویه‌های آسفالتی شده و عمر مفید روسازی را کاهش می‌دهد. از جمله مهم ترین خرابیهای موجود در مصالح آسفالتی، ترکهای خستگی ناشی از تکرار بار ترافیک به دلیل کاهش انعطاف پذیری در دماهای پایین و تغییر شکل ماندگار ناشی از رفتار ویسکوپلاستیک در دماهای بالاست. این خرابیها با جریانهای ویسکوپلاستیک تغییرشکلهای تراکمی یا برشی، تشکیل میکروترکها و گسترش آنها در ارتباط هستند که وابستگی زیادی با رثولوژی قیر، نوع و مشخصات دانه بندی مصالح سنگی، نوع و مشخصات فیلر، شرایط بارگذاری و شرایط محیطی دارند. مشخصات ملات قیری (ترکیب قیر و ذرات ریزدانه) نقش مهمی در کنترل خرابی و دوام مخلوطهای آسفالتی دارد و بر این اساس، امروزه محققان سعی بر آن دارند که با استفاده از روشها و تکنیکهای مختلف، ویژگیهای رفتاری ملات قیری را بهبود بخشند. یکی از روشهای رایج و موفق در سالهای اخیر برای نیل به هدف مذکور، اصلاح قیر با استفاده از مواد پلیمری بوده است، اما این روش نیازمند فنآوری جدید و صرف هزینه‌های بسیار است. افزون بر آن بکارگیری افزودنیهای مختلف چون الیاف طبیعی و مصنوعی، فیلرهای مختلف و دیگر اصلاح کننده‌های فیزیکی یا شیمیایی برای بهبود عملکرد مخلوطهای آسفالتی نیز مدنظر بوده است. از جمله نقایص و ضعفهای موجود در بکارگیری افزودنیهای مختلف، ناتوانی آنها در بهبود و رفع تمامی ضعفهای مخلوط آسفالتی در کاهش حساسیت حرارتی و بروز ترکهای خستگی، ترکهای حرارتی، گودافتادگی و غیره است. هدف اصلی این پژوهش بررسی تاثیر بکارگیری نانورس به عنوان نوعی اصلاح کننده نوین بر تغییر و اصلاح خصوصیات رثولوژیکی و رفتار قیر است. از آنجا که میکرومکانیزمهای عمل کننده در بررسی رفتارهای مختلف بسیار گسترده است و مطالعه کلیه پارامترهای موثر و تعیین ارتباط کیفی و کمی بین آنها، در عمل حجم زیادی را دربر می‌گیرد، بنابراین، این پژوهش از دیدگاه میکروسکوپی و ماکروسکوپی،

## تأثیر نانورس بر رفتار خستگی و تغییر شکل ماندگار قیر

باعث افزایش ویسکوزیته قیر خالص می‌شود و مقدار ویسکوزیته، تابع جنس، ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات، سطح ویژه و دانه‌بندی ذرات است. همچنین حساسیت حرارتی و مقاومت برشی ملات قیری تحت تأثیر نوع و میزان فیلر قرار دارد [Anderson, 1997, Kandhal, 1981 and Lesueur, 1999]. با بررسی تأثیر آهک هیدراته و پودر آهک بر چسبندگی قیر، اندرکنش شیمیایی و فیزیکی این نوع فیلر را مورد بررسی قرار دادند. آزمایشهای رئولوژیکی گوناگونی با رئومتر برشی دینامیکی و رئومتر تیر خمشی همراه با آزمونهای عملکردی چون خستگی و خزش در این بررسی بکار گرفته شدند. نتایج این بررسی به گونه ای آشکار نشان داد که فیلر آهک هیدراته، شروع، رشد و توسعه میکروتکرکها را به تأخیر می‌اندازد و جریان برش ویسکوالاستیک و پلاستیک ملات قیری و مخلوط آسفالتی تحت تأثیر این نوع فیلر قرار دارد. بر اساس یک مدل رئولوژیکی در مقیاس نانو، اندرکنش فیزیکی و شیمیایی آهک هیدراته بر میکروساختار قیر مورد ارزیابی قرار گرفت. این تحقیق نشان داد که آهک هیدراته در دماهای مختلف، اندرکنش شیمیایی بیشتری در مقایسه با پودر آهک دارد. سطح اندرکنش هر نوع فیلر تابع نوع قیر و دمای آزمایش است [Dallas, 2005]. در ارتباط با کاربرد پلیمرها باید گفت که این نوع مواد از طریق فرآیندهای متفاوت و از طریق ترکیب صدها مونومر / مولکول<sup>۱</sup> با یکدیگر و ایجاد زنجیره‌های طولانی از ترکیب آنها تولید می‌شوند. افزودنیهای پلیمری بعد از اختلاط با قیر به صورت شیمیایی با آن ترکیب نشده و حتی قادر به تغییر طبیعت شیمیایی قیر نیستند. عملی که پلیمرها انجام می‌دهند، تغییر خواص فیزیکی قیرهاست. این خواص شامل اصلاح نقطه نرمی، تردشدگی، شکنندگی و بهبود خواص الاستیسیته<sup>۲</sup> هستند. پلیمرها با پخش شدن در قیر به واسطه زنجیره‌های طولانی مولکولی و ایجاد شبکه ماتریسی در بین مولکولهای قیر خواص قیر را تحت تأثیر و آنها را تحت کنترل خود قرار می‌دهند. یکی از معروف ترین اصلاح کننده‌ها، کاپلیمر SBS است که دو ویژگی منحصر به فرد لاستیکی و ترموپلاستیکی را

به طور همزمان دارد و می‌تواند رفتار قیر را در دماهای بسیار پایین و بسیار بالا بهبود بخشد [نظر بیگی، ۱۳۷۴]. استفاده از خرده لاستیک فرسوده<sup>۳</sup> برای تقویت کارایی و ماندگاری رویه‌های بتن آسفالتی گرم به خوبی شناخته شده است. مخلوطهای آسفالتی حاوی خرده لاستیک ضمن کمک به محیط زیست، زیربادهای ترافیکی، انعطاف‌پذیرتر بوده و مانع از تردشدگی لایه آسفالتی می‌شوند، به طوری که ترک‌خوردگی در اثر انقباض و انبساط کاهش یافته و مقاومت در مقابل ایجاد ترکهای انعکاسی و خستگی به شدت افزایش می‌یابد. علاوه بر این از تشکیل یخ در لایه آسفالتی جلوگیری کرده و آلودگی صوتی ناشی از عبور ترافیک را کاهش می‌دهند (جاذب صدا). ولی خرده لاستیک به تنهایی به عنوان ماده اصلاح کننده با قیر وارد واکنش نمی‌شود و نیازمند افزودن پلیمر<sup>۴</sup> TOR (مخلوطی از پلیمرهای خطی و میکروسیلیسی) است. این ترکیب با ایجاد پیوند شیمیایی بین قیر اصلاح شده و پودر لاستیک، چسبندگی با سنگدانه را افزایش داده و از لخت شدگی مصالح جلوگیری می‌کند [Ghaffarpour Jahromi, 2008]. اطلاعات بسیار کمی در ارتباط با کاربرد نانورس در اصلاح قیرها وجود دارد، اما کاربرد آن در اصلاح پلیمرها بسیار زیاد است. قیر نیز نوعی پلیمر با ترکیب شیمیایی بسیار پیچیده است که انتظار می‌رود نانورس بر رفتار آن اثرگذار باشد. نانوکامپوزیت‌ها<sup>۵</sup> مهم‌ترین مصالح از نظر ساختمانی در مقیاس نانو هستند که اجزای اصلی آنها طولی در مقیاس نانو دارند. به عبارتی نانوکامپوزیت دلالت بر هر نوع ماده‌ای با محتوایی در اندازه نانومتر در حداقل یک بعد دارد. نانوکامپوزیتهای پلیمری یکی از بیشترین مواد مورد توجه در سالهای اخیرند، به طوری که می‌توان مشخصات فیزیکی پلیمرها را با مقدار بسیار اندکی مواد نانو چون نانورس و پخش ذرات رس در سطح نانو بهبود داد. متغیرهای زیادی بر مشخصات نانوکامپوزیتها اثرگذارند که بسیاری از آنها قابل کنترل هستند. این متغیرها به طور کلی شامل نوع ذرات رس، روش آماده‌سازی ذرات رس، انتخاب ترکیبات پلیمر و روش ترکیب کردن پلیمر در نانوکامپوزیت هستند. [Pinnavaia, 2000]

### ۳. نانورس

که دارای سطح ویژه و فعال بسیار بزرگی بین ۷۰۰ تا ۸۰۰ متر مربع در هر گرم است. این سطح بزرگ و فعال باعث می‌شود همواره اندرکنش شدیدی بین نانورس و محیط اطرافش (مثلاً قیر) وجود داشته باشد. فرآیند و مراحل تبدیل و جداسازی صفحات رس و ایجاد روکش سطحی به نوع ماده ترکیب‌شونده وابسته است [Stroev, 2005].

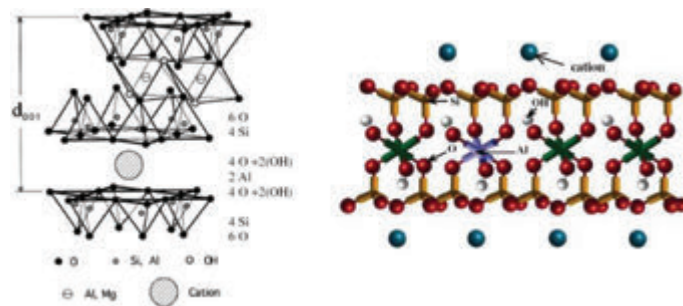
روش ساخت نانوکامپوزیتها با توجه به شکل قرارگیری صفحات تصمیم‌گیری و انتخاب می‌شود. شکل ۲ نحوه قرارگیری صفحات در دو نوع ساختار معروف یعنی "لایه‌ای"<sup>۸</sup> و "پراکنشی"<sup>۹</sup> را نشان می‌دهد. در ساختار لایه‌ای، جزء آلی بین لایه‌های رس نفوذ می‌کند و در نتیجه فاصله بین لایه‌ها افزایش می‌یابد، اما لایه‌ها هنوز ارتباط فضایی خوبی با یکدیگر دارند و همچنان موازی هستند. فاصله بین لایه‌ای در این ساختار افزایش می‌یابد و زنجیرهای پلیمر بدون جدا کردن کامل لایه‌ها بین آنها نفوذ می‌کنند و یک حالت منظم کریستالی با فواصل تکراری در حد چند نانومتر، بدون توجه به نسبت پلیمر به نانورس ایجاد می‌شود. خواص این نوع نانوکامپوزیت شبیه سرامیک است.

در ساختار پراکنشی، لایه‌های رس کاملاً از یکدیگر جدا می‌شوند و لایه‌ها به طور مجزا درون ماتریس آلی پخش می‌شوند. به عبارتی لایه‌های مجزای سیلیکات یا توده‌های کوچک برخی از لایه‌ها به طور همگن در بستر پلیمری پراکنده می‌شوند. فاصله نهایی بین لایه‌ها به اندازه و نوع مولکولهای کاتیونی آلی، نحوه عمل‌آوری و رفتار و مقدار نانورس وابسته است و به حدی نیست که اثرات متقابلی بین آنها وجود داشته باشد. این ساختار باعث

کانیهای رس با ساختمان بلوری شکل خود، بسته به درجه و میزان خلوص، امروزه کاربرد وسیعی در تولید نانوکامپوزیتها دارند. بسیاری از رسها از سیلیکات آلومین تشکیل شده‌اند که ساختاری صفحه‌ای شکل و لایه‌ای دارند و شامل سیلیکا  $\text{SiO}_4$  چهاروجهی پیوند یافته با آلومینا  $\text{AlO}_6$  هشت‌وجهی در شکلهای مختلف هستند. شکل ۱ بیانگر رس مونتموریونیت است. ضخامت لایه‌ها و صفحات رس حدود یک نانومتر و نسبت سطح<sup>۱</sup> بسیار بزرگ و معمولاً بین ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ است [Stroev, 2005].

صفحات رس دارای بار الکتریکی منفی هستند، اما به دلیل وجود یونهای مثبت در بین صفحات رس، با یکدیگر تجمع شده و ذره رس را شکل می‌دهند. رس مونتموریونیت اصلاح نشده معمولاً قطبی است و به طور طبیعی با بسیاری از انواع پلیمرها ناسازگار است. شرط لازم برای شکل‌گیری نانوکامپوزیت رس-پلیمر حذف قطبیت رس و ساخت رس ارگانوفیلیک<sup>۲</sup> است. برای دستیابی به این هدف، نیروی مکانیکی به تنهایی کافی نیست و باید نیروی محرک ترمودینامیکی جهت جداسازی لایه‌ها به صفحات سیلیکات اولیه بکار گرفته شود. نیروی محرک ترمودینامیکی را می‌توان با انتخاب پوشش سطحی فعال مثل صابونهای کاهنده کشش سطحی که روی هر سطح اعمال می‌شود، ایجاد کرد. پوشش سطحی فاصله بین لایه‌ها را افزایش داده و سازگاری با پلیمرها را بهبود می‌بخشد و از آنجا که با پلیمر مخلوط می‌شود، باعث افزایش عمر پیرشدگی نیز می‌گردد [Stroev, 2005 and Pinnavaia, 2000].

با جداسازی صفحات رس از یکدیگر، نانورس به وجود می‌آید



شکل ۱. نمایش تصویری و طرح کلی از ساختار مونتموریونیت (Stroev, 2005)

## تأثیر نانورس بر رفتار خستگی و تغییر شکل ماندگار قیر

مذاب است. مخلوط کردن به روش مذاب معمولاً با بکارگیری تجهیزات مرسوم فرآوری پلیمر چون اکسترودر<sup>۱۱</sup> انجام می‌شود. این روش با اعمال تنش برشی زیاد موجب خرد شدن توده‌های نانورس و تسهیل پخش صفحات می‌گردد. در این پژوهش از یک فرآیند ترمودینامیکی و بدون حضور هر نوع سازگارکننده، برای تولید نانوکامپوزیت نانورس و قیر استفاده می‌شود.

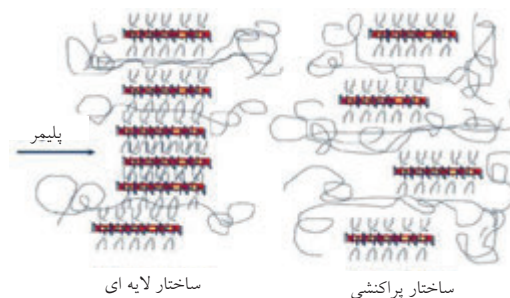
بین ساختار قیر و پلیمرها تفاوت فاحشی وجود دارد و قیر نوعی پلیمر بسیار پیچیده است. ساختار پلیمرها به خوبی شناخته شده است و می‌توان آنها را بسته به نیاز اصلاح کرد، اما ساختار قیر بسیار پیچیده و ناپایدار است، به طوری که ساختار آسفالتین‌ها در قیر به ترکیب شیمیایی قیر و دما وابسته است. در دمای معمول که قیر حالت ژله‌ای دارد، آسفالتینها<sup>۱۱</sup> شبکه‌ای و با پیوند بسیار زیادی هستند، اما در دمای بالا که قیر ذوب می‌شود، آسفالتین‌ها با یکدیگر پیوندی ندارند و دارای شبکه ضعیفی هستند. بنابراین طبیعت پیچیده قیر می‌تواند دستیابی به یک اندرکنش موفق بین قیر و رس را مشکل سازد.

### ۴. ترکیب شیمیایی قیر

قیر یک ماده بسیار مرکب از نفت خام است که به عنوان یک ماده کلونییدی متشکل از دو فاز پیوسته و گسسته شناخته می‌شود. فاز گسسته شامل آسفالتین‌ها از مولکولهای سنگین و نیمه پلیمری آلیفاتیک و آروماتیک تشکیل شده‌اند که به صورت گسسته و همگن و یا به صورت کلاف و گلوله‌ای با پیوند الکتروستاتیک (به شکل خوشه‌ای) در قیر پراکنده شده‌اند. فاز پیوسته در قیر مالتن‌ها هستند که مرکب از روغن‌ها و رزین‌های مختلف است [Rastegar, 2008]. تعیین مولکولهای قیر یعنی ترکیبات شیمیایی تکراری قیر کار بسیار مشکلی و پیچیده‌ای است. جدول ۱ ترکیب عمومی اکثر قیرها را نشان می‌دهد.

تحلیل اشعه ایکس نشان می‌دهد که آسفالتینها دارای الگوی از ورقه‌های آروماتیک به عرض ۹ تا ۱۵ آنگستروم و ضخامت ۱۶ تا ۲۴ آنگستروم هستند. ذرات آسفالتین به صورت گسترده به یکدیگر چسبیده و خوشه‌های آسفالتین را تشکیل می‌دهند.

حداکثر تقویت در بستر پلیمری می‌شود. بنابراین نوع نانورس اصلاح‌شده باید طوری انتخاب شود که پلیمر به طور موثری در فضای بین لایه‌ها نفوذ کند و برای قیر بهتر است از رس آلی استفاده شود [Pinnavaia, 2000].



شکل ۲. ساختار لایه‌ای و پراکنشی نانوکامپوزیت رس و پلیمر [Pinnavaia, ۲۰۰۰]

به دلیل غیرقطبی بودن اکثر ترکیبات قیر، بهتر است برای اصلاح قیرها از رس آلی استفاده شود. اگر نانورس کاملاً با قیر سازگار باشد، امکان دستیابی به یک توزیع همگن رس در قیر و در مقیاس نانو با اختلاط سریع و شدید وجود دارد. انتظار می‌رود همانند پلیمرها، آرایش مناسب درصد کمی نانورس در قیر بتواند مشخصاتی چون مقاومت، دوام، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر حلالهای آلی را بهبود بخشد. علاوه بر آن نفوذپذیری در مقابل اکسیژن، دی‌اکسید کربن، نیتروژن و بخار آب کاهش می‌یابد. اگر صفحات رس به خوبی پراکنده نشوند یا پلیمر (قیر) نتواند به خوبی در بین صفحات به صورت ساختار لایه‌ای یا پراکنشی قرار گیرند، ممکن است بهبود خاصی حاصل نشود [Ferry, 1980].

در سالهای اخیر مطالعات فراوانی روی پارامترهای کنترل‌کننده ساختار لایه‌ای و پراکنشی مخلوط رس- پلیمر انجام شده است. مهم‌ترین فاکتورهای اثرگذار شامل ظرفیت تبادل یونی رس، قطبیت محیط واکنش و ماهیت شیمیایی کاتیون‌های بین‌لایه‌ای هستند. انتخاب صحیح رس به‌سازی شده برای نفوذ موثر پلیمر، بین لایه‌های رس بسیار ضروری است و کلید توسعه نانوکامپوزیتها در واقع توسعه مواد شیمیایی سازگارکننده است. تاکنون موفق‌ترین روش برای ساخت نانوکامپوزیت‌های نانورس، شامل پلیمراسیون درجا، مخلوط کردن محلولی و مخلوط کردن

جدول ۱. ترکیب عمومی قیر [Rastegar, 2008]

گروه	نام	درصد	قطبیت	وزن مولکولی
آسفالتن‌ها	آروماتیکیهای چگال	۵ - ۲۵	قطبی	۱۰۰۰ - ۱۰۰۰۰۰
مالتن‌ها	رزینهای آروماتیک	۱۵ - ۳۰	قطبی	۵۰۰ - ۵۰۰۰۰
مالتن‌ها	آروماتیکیهای غیرقطبی	۴۰ - ۶۵	غیرقطبی	۲۰۰ - ۳۰۰۰
مالتن‌ها	هیدروکربنهای آلیفاتیک و آلکیلهای جانشین شده	۵ - ۲۰	غیرقطبی-قطبی	۲۰۰ - ۵۰۰۰

اندازه‌گیری کرد. این دو پارامتر رفتار الاستیک و رفتار ویسکوز قیر را توصیف می‌کنند. مدول برشی مختلط، معیاری از پایداری در برابر تغییرشکل تحت سیکل تنش برشی است که شامل دو جزء الاستیک (قابل برگشت) و ویسکوز (غیرقابل برگشت) است. زاویه فاز نیز معیاری از نسبت تغییرشکل الاستیک و ویسکوز است. این دو پارامتر حساسیت شدیدی به دما و فرکانس بارگذاری دارند. قیر در دمای بالا، رفتاری همانند سیالات ویسکوز دارد و توانایی بازگشت به حالت اولیه خود را ندارد و برعکس در دمای پایین، همانند مصالح الاستیک رفتار کرده و پس از باربرداری تغییرشکل به حالت اولیه باز می‌گردد. نتایج این آزمایش راهنمای بسیار مناسبی در ارزیابی رفتار خستگی و رفتار تغییرشکلی قیر و مخلوط آسفالتی است که در ادامه تشریح خواهد شد.

پارامتر مقاومت در برابر تغییرشکل ماندگار: در طول سیکل بارگذاری بخشی از انرژی صرف تغییرشکل سطح راه می‌شود و بخشی دیگر در قالب تغییرشکل‌های الاستیک بازیافت می‌شود. با معلوم بودن تنش و کرنش، کار تلف شده در هر سیکل بارگذاری به صورت زیر قابل تعریف است:

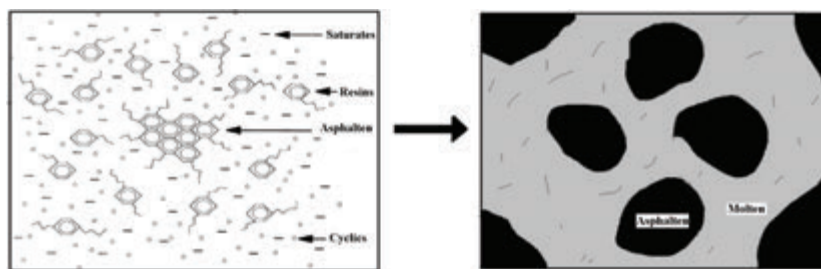
$$W_C = \pi \sigma \epsilon \sin \delta \quad (1)$$

در شرایط کنترل تنش، میزان تنش همواره ثابت است و کرنش

آسفالتن‌ها با رزین‌هایی که جذب سطحی شده‌اند، ذرات باردار بزرگ تری با ابعاد ۱۰ تا ۲۰ نانومتر تشکیل می‌دهند. این ذرات می‌توانند به یکدیگر چسبیده و ذراتی حتی با ابعاد ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر تشکیل دهند [Rastegar, 2008]. آسفالتن‌ها دارای وزن مولکولی بزرگی نسبت به مالتن‌ها هستند و در نتیجه توده‌های آسفالتن نسبت به فاز مالتن از سفتی بیشتری برخوردارند، ولی فاز مالتن از مولکول‌های ریزتری تشکیل شده و یک فاز مایع با ویسکوزیته زیاد است. ذرات کلئیدی قیر ابعادی بین ۱۰ تا ۱۵ نانومتر دارند که می‌توان با بهره‌گیری از طبیعت انتقال بار الکتریکی در سیستم‌های آروماتیک، ساختار ماکرو قیر را به صورت شکل ۳ پیشنهاد کرد.

### ۵. آزمایش رئومتر برش دینامیکی

رفتار قیر تابع دما و زمان بارگذاری است و آزمایش مطلوب در ارزیابی رفتار چنین مصالحی بایستی توانایی ارزیابی هر دو عامل فوق را داشته باشد. از جمله ابزارهای پیشرفته و متداول در این راستا بکارگیری رئومتر برش دینامیکی<sup>۱۲</sup> است. با بکارگیری این آزمایش می‌توان خصوصیات بنیادی رئولوژی قیر شامل مدول برشی مختلط  $G^*$  و زاویه اختلاف فاز  $\delta$  را در هر دمایی



شکل ۳. ساختار ماکرو پیشنهادی برای قیر

## تأثیر نانورس بر رفتار خستگی و تغییر شکل ماندگار قیر

این رابطه نشان می‌دهد که با کاهش  $G^*$  و کاهش  $\sin \delta$ ، کار تلف شده در هر سیکل بارگذاری کاهش می‌یابد. این نتیجه بیانگر این واقعیت است که قیر با  $G^*$  کمتر، سختی و سفتی کمتری داشته و استهلاک انرژی در آن کمتر است. همچنین با کاهش  $\sin \delta$ ، رفتار الاستیک و برگشت پذیر بیشتر می‌شود. بنابراین می‌توان گفت قیری که ضریب  $G^* \cdot \sin \delta$  کوچک‌تری داشته باشد، مقاومت بهتری در برابر خستگی دارد.

### ۶. مواد، مصالح و روش ساخت نمونه‌ها

قیر بکار گرفته شده در این پژوهش از نوع ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران و از شرکت نفت پاسارگاد تهیه شد. مشخصات رئولوژیکی و فیزیکی این نوع قیر در جدول ۲ آمده است، اما تقطیر و تجزیه شیمیایی قیر به منظور تعیین ترکیب هیدروکربنها، به دلیل هزینه زیاد انجام نشد. در این پژوهش از دو نوع نانورس معروف، به منظور ارزیابی تناسب آنها جهت اختلاط با قیر استفاده شد که با نامهای تجاری Cloisite-15A (ساخت یک شرکت آمریکایی<sup>۳</sup>) و Nanofill-15 (ساخت شرکت آلمانی<sup>۴</sup>) شناخته می‌شوند و مشخصات آنها در جدول ۳ آمده است. علت انتخاب این دو نوع نانورس از بین دیگر نانورس‌ها، سازگاری آنها با مواد غیرقطبی

به صورت  $\varepsilon = \sigma / G^*$  تعریف می‌شود که با ادغام این رابطه می‌توان نوشت:

$$W_C = \pi \sigma^2 \frac{1}{G^* / \sin \delta} \quad (۲)$$

این رابطه نشان می‌دهد که افزایش  $G^*$  و کاهش  $\sin \delta$ ، کار تلف شده در هر سیکل بارگذاری را کاهش می‌دهد. این نتیجه بیانگر این واقعیت است که قیر با  $G^*$  بالاتر، سختی و سفتی بیشتری داشته و تغییر شکل کمتری را باعث می‌شود. همچنین با کاهش  $\sin \delta$ ، رفتار الاستیک بیشتر می‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن این دو پارامتر می‌توان گفت قیری که نسبت  $G^* / \sin \delta$  بزرگ‌تری داشته باشد، مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل ماندگار (Rutting) دارد.

پارامتر مقاومت در برابر خستگی: ترک خستگی نوعی خرابی است که با کاهش انعطاف پذیری و بخصوص در دماهای پایین نمود بیشتری دارد. کار تلف شده برای ایجاد ترک و توسعه آن و ایجاد جریان پلاستیک همانند رابطه ۱ تعریف می‌شود. در شرایط کنترل کرنش، میزان کرنش همواره ثابت است و تنش به صورت  $\sigma = \varepsilon_0 G^*$  قابل تعریف است که با ادغام این رابطه در رابطه ۱ می‌توان نوشت:

$$W_C = \pi \varepsilon^2 G^* \sin \delta \quad (۳)$$

جدول ۲. مشخصات فیزیکی و رئولوژیکی قیر

نوع آزمایش	روش استاندارد	نتیجه آزمایش
نقطه نرمی	ASTM D36	۵۴ درجه
نفوذ در دمای ۲۵ درجه	ASTM D5	۶۳ دسی میلیمتر
درجه اشتعال	ASTM D92	۲۳۱ درجه
نشانه نفوذ	**	+ ۰/۴
شکل پذیری در دمای ۲۵	ASTM D113	بیش از ۱۰۰ سانتیمتر
نقطه شکست فراس	**	-۱۴
افت حرارتی	ASTM D6	۰/۰۵ درصد
چگالی در دمای ۲۵ درجه	ASTM D70	۱/۰۴۵
قابلیت حل در سولفورکربن	ASTM D4	حداقل ۹۹/۵ درصد وزن
مالتین	**	۷۵ درصد
آسفالتین	**	۲۷/۲ درصد
** بر اساس اطلاعات شرکت تولید کننده (نفت پاسارگاد)		

می‌گیرند. این فرآیند معمولاً به صورت اتفاقی یا تحت برش از مخلوط پلیمر و سیلیکاتهای لایه‌ای، در دمایی بیشتر از دمای نرم‌شدن پلیمر انجام می‌شود. بسته به میزان نفوذ پلیمر به درون پرکننده، ساختار متفاوتی حاصل خواهد شد که اگر پلیمر و پرکننده ناسازگار باشند، محصول نهایی با ابعاد میکرو بجای نانو حاصل می‌شود که می‌تواند اهداف موردنظر را تامین نکند. قیر غیرقطبی، آمورف با ساختار غیرکریستالی و دارای زنجیرهای کمتری در مقایسه با پلی‌اتیلن‌ها است، بنابراین لازم است برای ایجاد سازگاری بین قیر و نانورس، از فرآیند ترمودینامیکی مناسبی استفاده شود. در این پژوهش از روش مذاب برای تولید نانوکامپوزیت قیر - نانورس استفاده می‌شود. در حالت مذاب بایستی به کمک نیروی برشی، لایه‌های رس به صورت ورقه‌ای درآیند که تأثیر آن در تولید نانوکامپوزیت ورقه‌ای نسبت به پلیمریزاسیون درجا بسیار کمتر است [Rastegar, 2008]. در ترکیب قیر و نانورس چند نکته حائز اهمیت است، اول آنکه ذرات و صفحات نانورس باید

چون قیر است. آنچنان که خواهیم دید نتایج آنالیز XRD (X-Ray Diffraction) به منظور تعیین سازگاری نانورس با قیر روی هر دو نوع نانورس نشان می‌دهد با انتخاب روش اختلاط مناسب، هر دو نوع می‌توانند عملکرد مناسبی روی قیر داشته باشند. به منظور تعیین مشخصات خمیری نانورسها، آزمایش حد خمیری روی هر دو نوع نانورس انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است، اما تحلیل حد روانی به دلیل مشکلات پیش آمده در ساخت نمونه و محدودیت در مقدار نانورس انجام نشد. نتایج آزمایش حد خمیری نشان می‌دهد که حد روانی و دامنه خمیری نانورسها نسبتاً نزدیک به هم و احتمالاً بسیار بالا (بین ۱۰۰ تا ۹۰۰ درصد) و از گروه خاکهای متورم‌شونده چون مونتموریونیت هستند.

#### ۷. اختلاط نانورس با قیر

نانوکامپوزیتها از ورود زنجیرهای پلیمر در حالت مذاب به داخل لایه‌ها و طی یک فرآیند عملیات حرارتی یا ترمودینامیکی شکل

جدول ۳. مشخصات نانورسها\*

<i>Nanofil-15</i>	<i>Cloisite-15A</i>	مشخصات	
<sup>15</sup> NLS	<sup>15</sup> MT2EtOH	اصلاح‌کننده آلی	
مونتموریونیت	مونتموریونیت	پایه	
کلرید آمونیوم	کلراید	آنیون	
۱۹۰	۲۳۰	وزن مخصوص غیرمتراکم ( $kg/m^3$ )	
۲/۰۱	۱/۶۶	چگالی	
۸۷۰۰	۹۴۰۰	سطح ویژه $m^2/g$	
۹۵	۹۰	غلظت اصلاح‌کننده ( $meq/100g$ )	
$d' = 28 \text{ \AA}$	$d' = 31.5 \text{ \AA}$	نتیجه پرتونگاری با اشعه ایکس	
۸۵/۵ درصد	۸۸/۲ درصد	حد خمیری	
کمتر از ۳ درصد	کمتر از ۲ درصد	درصد رطوبت	
۳۵ درصد	۳۰ درصد	کاهش وزن پس از احتراق	
۵ میکرو	۲ میکرو	۱۰ درصد کمتر از	قطر ذرات
۱۵ میکرو	۶ میکرو	۵۰ درصد کمتر از	
۲۵ میکرو	۱۳ میکرو	۹۰ درصد کمتر از	
کرم	سفید	رنگ	
* این جدول بر اساس اطلاعات شرکت‌های تولید کننده ارائه شده است.			



## تاثیر نانورس بر رفتار خستگی و تغییر شکل ماندگار قیر

جدول ۴. پارامترهای اختلاط نانورس با قیر

نوع پره	دیسک دندانه‌دار
دمای اختلاط	۱۵۰ درجه
ویسکوزیته قیر	۱۷۰-۱۹۰ سانتی استوکس
درصد وزنی	۲، ۴ و ۷ درصد
سرعت همزن	۱۵۰۰ دور در دقیقه
مدت زمان اختلاط	۲۵-۲۰ دقیقه

### ۸. بررسی سازگاری و ساختار نانوکامپوزیت قیر و نانورس

روش پراش اشعه ایکس<sup>۱۷</sup> (XRD) و میکروسکوپ الکترونیکی<sup>۱۸</sup> (TEM)، ابزارهای اولیه برای تشخیص ساختار نانوکامپوزیت پلیمر- نانورس هستند. روش XRD به دلیل سادگی ساخت نمونه، آنالیز سریع و همچنین در دسترس بودن، مناسب‌ترین روش تشخیصی شناخته می‌شود. از روی طیف خروجی این روش، می‌توان فاصله بین لایه‌ای صفحات رس را تعیین کرد. تغییرات در مکان و شدت پیک تفرق در طیف خروجی به راحتی قابل استنتاج است، به طوری که انتقال پیک تفرق به زوایای کوچک‌تر، حکایت از یک ساختار درونی یا پراکنشی دارد و بیانگر بزرگ‌تر شدن فضای بین لایه‌ای در ذرات نانورس است. هرچند XRD وسیله‌ای برای سنجش وجود ساختار لایه‌ای فراهم می‌کند، اما هیچ معیاری برای پخش صفحات رس در اختیار قرار نمی‌دهد و بایستی از تکنیک تشخیص TEM نیز به عنوان مکمل استفاده گردد. روش TEM ابزاری قدرتمند برای تعیین ساختار درونی مواد با ساختار و دامنه نانو است، اما بکارگیری آن به سادگی تکنیک XRD نبوده و آماده‌سازی نمونه برای آن بسیار مشکل و زمان‌بر است. در این پژوهش به دلیل سادگی تنها از تحلیل پراش اشعه ایکس استفاده شد. اگر نانورس به درستی در قیر پخش نشود و به عبارتی نتوان فضای بین لایه‌ها را با اعمال تنش برشی مناسب افزایش داد، عملکرد آن تضمین نمی‌شود و حاصل آن پخش و نفوذ ذرات نانورس درون فاز مالتن خواهد بود. اگر قیر و نانورس به روش صحیح ترکیب شوند، به طوری که صفحات در بستر قیری پراکنده شوند، به تدریج پیک تفرق از بین رفته و اگر صفحات نانورس کاملاً ورقه ورقه و پراکنده شوند،

به خوبی با قیر ترکیب شده دارای توزیع همگن باشند. همچنین با اعمال تنش برشی مناسب باید لایه‌ها و صفحات نانورس از یکدیگر جدا شوند تا ساختار پراکنشی به منظور نفوذ آسفالتن‌ها به فضای بین لایه‌ها فراهم شود. برای دستیابی به این اهداف و تهیه نمونه‌ها، کنترل‌های متعددی در این پژوهش بکار گرفته شدند:

- استفاده از همزن مناسب (صفحه مدور دیسکی با دندانه‌های قائم)
- کنترل ویسکوزیته تا قیر کاملاً مذاب و سیال باشد، (ویسکوزیته ۱۷۰ تا ۱۹۰ سانتی استوکس)

- کنترل تغییرات دما حداکثر تا ۵ درجه (ثابت ماندن ویسکوزیته و نسوختن قیر)

- کنترل مدت زمان اختلاط برای تمامی نمونه‌ها تا پدیده پیرشدگی نسبتاً یکسان باشد. در زمان اختلاط، به دلیل بالا بودن دما و سرعت پره، نفوذ و تماس حبابهای هوا با قیر اجتناب‌ناپذیر بوده و اکسیداسیون تسریع می‌شود.

- کنترل سرعت همزن (یکسان، یکنواخت و مناسب). سرعت اندک نمی‌تواند تنش برشی لازم در فرآیند ترمودینامیکی اختلاط را فراهم نکند و سرعت زیاد نیز می‌تواند پدیده اکسیداسیون و پیرشدگی را تسریع کند.

لذا نمونه‌های متعددی به روش سعی و خطا بر اساس مطالعات قبلی [Rastegar, 2008] و مشورت با متخصصان پلیمر و بر اساس تجربیات موجود [Roghanizad, 2008] تهیه شدند و با تکنیک XRD، کارایی و ساختار نانوکامپوزیت مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از کنترل دمای ذوب قیر و سرعت همزن، پودر نانورس به تدریج و توسط نمک پاش اضافه شد تا از ایجاد توده‌های نانورس در قیر ممانعت شود. جدول ۴ پارامترهای دستیابی به اختلاط مناسب را نشان می‌دهد. به دلیل اندرکنش شدید نانورس با قیر و تاثیر فوق‌العاده آن در افزایش ویسکوزیته، نسبت وزنی نانورس به ۲، ۴ و ۷ درصد محدود شد (این محدودیت معمولاً در اصلاح پلیمرها نیز استفاده می‌شود). به منظور اطمینان از یکسان بودن عملیات اختلاط و پراکنش صفحات نانورس در ماتریس قیر، تمامی نمونه‌های نانورس ابتدا بین ۱۶ تا ۲۴ ساعت در گرمخانه کاملاً خشک شدند و سپس با قیر مذاب اختلاط یافتند.

با انتخاب فرآیند و روش اختلاط مناسب، یعنی دما، سرعت و تنش برش مناسب، ساختار پراکنشی دست یافتنی است.

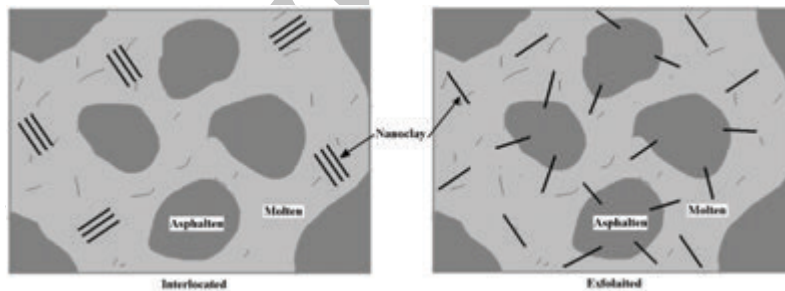
#### ۹. ارزیابی مشخصات رئولوژیکی قیر خالص و اصلاح شده

ارزیابی تاثیر نانورس بر رئولوژی قیر، با انجام آزمایش رئومتر برش دینامیکی در دامنه دمایی -۱۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد به روش کنترل کرنش انجام شد. بارگذاری به صورت سینوسی با فرکانس ۱/۶ هرتز و معادل شرایط واقعی ترافیک، یعنی فرض متوسط سرعت ترافیک حدود ۸۰ کیلومتر در ساعت و زمان بارگذاری ۰/۱ ثانیه انتخاب شد. همچنین ارزیابی مشخصات رئولوژیکی با توجه به امکانات موجود از نظر پیرشدگی در سه حالت بدون اعمال پیرشدگی، پیرشدگی کوتاه مدت و پیرشدگی درازمدت و تنها روی نمونه‌های حاوی ۴ درصد وزنی نانورس برنامه‌ریزی شد.

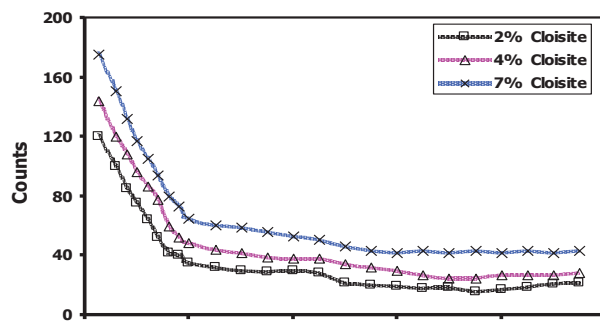
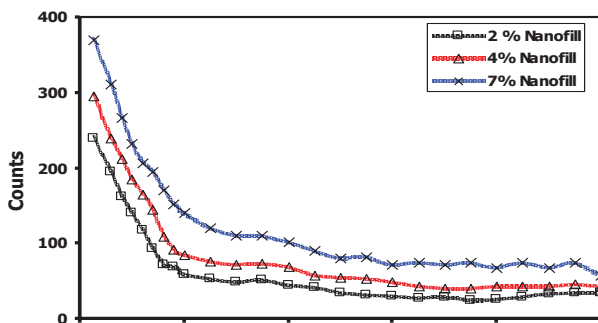
به منظور درک بهتر مشخصه‌های رفتار رئولوژی قیر در یک دمای مشخص و در دامنه وسیعی از فرکانس بارگذاری از تکنیک مدلسازی منحنی جامع<sup>۱۹</sup> استفاده می‌شود. با انتخاب دمای مرجع ۲۰ درجه، منحنی جامع بر اساس اصل انطباق دما- زمان، با

تحلیل XRD هیچ نقطه اوجی نشان نخواهد داد. به عبارتی فاصله بین لایه‌ها بسیار زیاد است و توازی صفحات از بین خواهد رفت و صفحات درون زمینه قیر پخش شده و ساختار حاکم پراکنشی خواهد بود. سطح صفحات ذرات نانورس با بستر قیری در این حالت حداکثر تماس ممکن را داشته و بیشترین بهبود در خواص مکانیکی ایجاد خواهد شد. علت این امر سازگاری بیشتر سطح لایه‌های نانورس (ارگانورس) با هیدروکربنهای قیر است. در این شرایط تک لایه‌های صفحات نانورس شانس بیشتری برای نفوذ به فاز سفت قیر یعنی آسفالتنها دارند (شکل ۴).

شکل ۵ نشان دهنده نتایج تحلیل پراش اشعه ایکس روی نمونه‌های با نسبت وزنی مختلف از نانورس است. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که در تمامی نسبتهای وزنی در هر دو نوع نانورس، هیچگونه اوجی در طیف خروجی دیده نمی‌شود و تمامی منحنی‌ها گویای ساختار پراکنشی در نمونه‌ها هستند. وجود پیک در منحنی می‌تواند بیانگر ساختار لایه‌ای باشد و موقعیت پیک، کاهش یا افزایش فاصله بین لایه‌ها را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با وجود متفاوت بودن نوع و مقدار نانورس،



شکل ۴. ساختار پیشنهادی برای ساختار پراکنشی و لایه‌ای

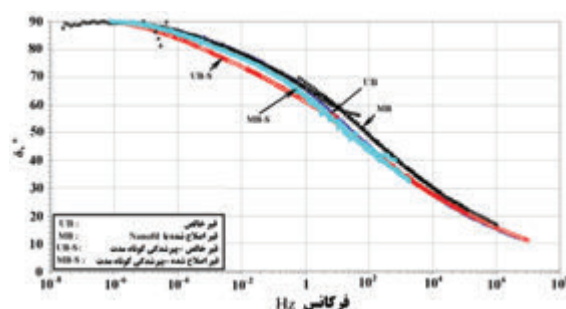
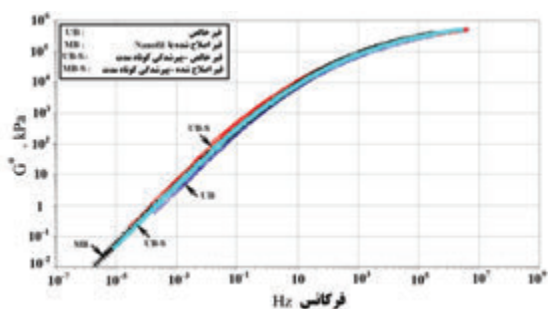


شکل ۵. پراش اشعه ایکس روی قیر اصلاح شده با نانورس

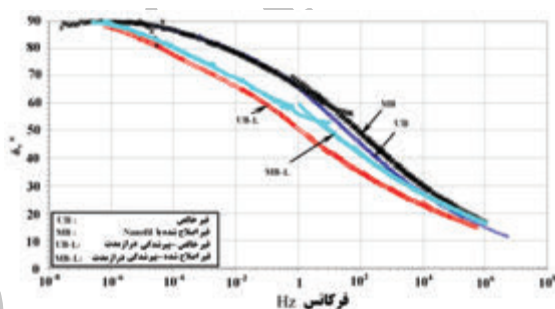
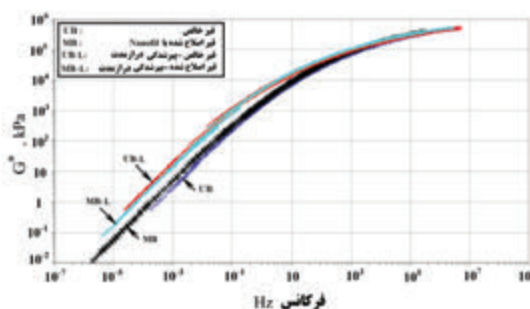
## تأثیر نانورس بر رفتار خستگی و تغییر شکل ماندگار قیر

داده‌های واقعی حداقل باشد. برای تحلیل رگرسیون غیرخطی، از نرم‌افزار Curve Expert استفاده شد که نتایج حاصل از تحلیل در شکلهای ۶ الی ۱۱ نشان داده شده است.

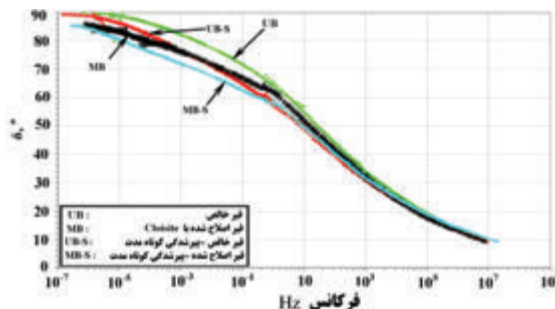
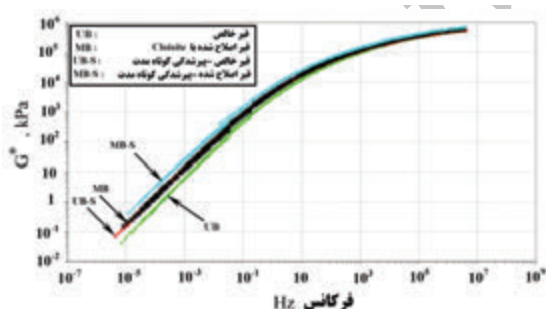
بکارگیری ضریب انتقال مناسب (روابط ویلیامز) شکل می‌گیرد. پارامترهای این مدل به روش تحلیل رگرسیون حداقل مربعات غیرخطی، طوری تعیین می‌شود که مربع تفاضل خروجی مدل با



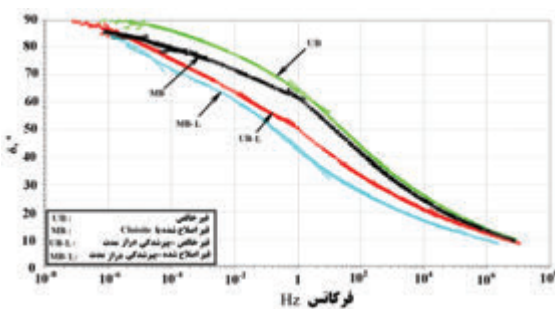
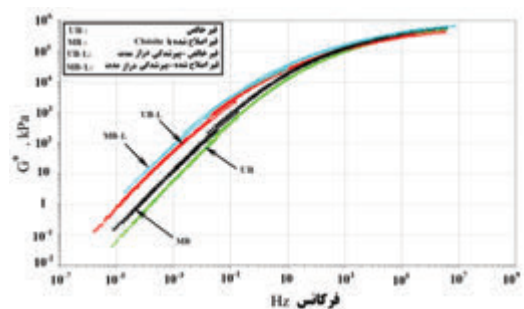
شکل ۶. منحنی مرجع پارامترهای قیر خالص و اصلاح شده با Nanofill-15 در شرایط پیرشدگی کوتاه مدت



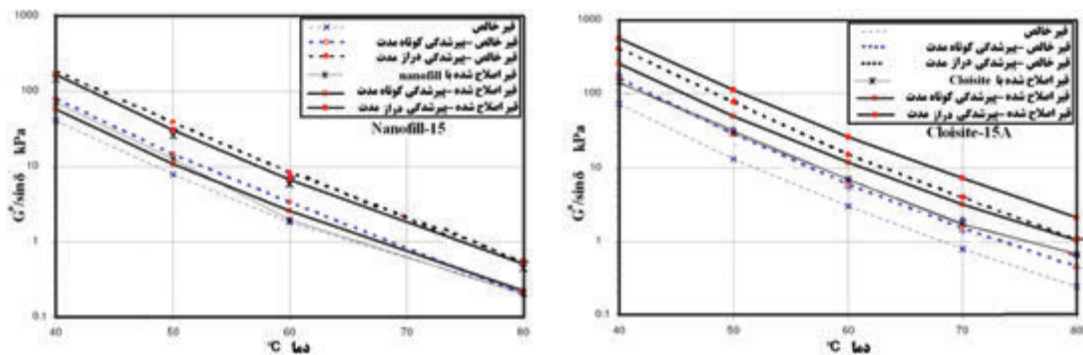
شکل ۷. منحنی مرجع پارامترهای قیر خالص و اصلاح شده با Nanofill-15 در شرایط پیرشدگی دراز مدت



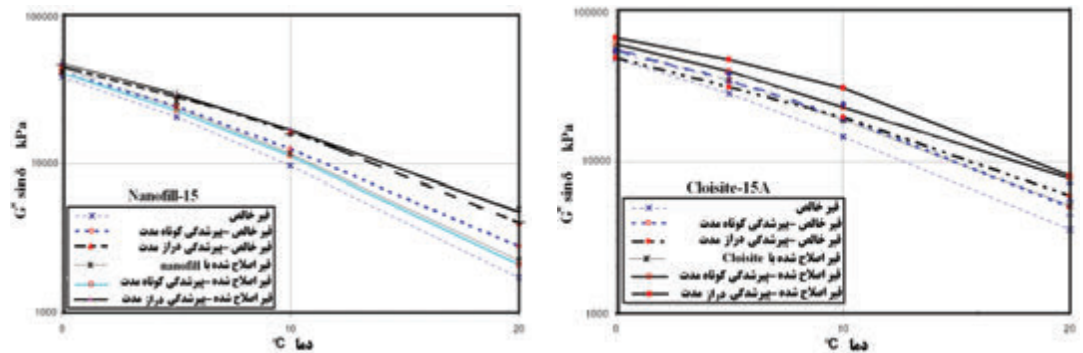
شکل ۸. منحنی مرجع پارامترهای قیر خالص و اصلاح شده با Cloisite-15A در شرایط پیرشدگی کوتاه مدت



شکل ۹. منحنی مرجع پارامترهای قیر خالص و اصلاح شده با Cloisite-15A در شرایط پیرشدگی دراز مدت



شکل ۱۰. تغییرات پارامتر  $G^*/\sin\delta$  برای قیر خالص و اصلاح شده با نانورس در شرایط مختلف پیرشدگی



شکل ۱۱. تغییرات پارامتر  $G^*. \sin\delta$  برای قیر خالص و اصلاح شده با نانورس در شرایط مختلف پیرشدگی

## ۱۰. تحلیل نتایج

افزودن نانورس به قیر باعث تغییرات رئولوژیکی قابل توجهی می‌شود. صفحات نانورس با ترکیبات قیر از طریق جذب سطحی، چسبندگی شدیدی پیدا می‌کند که حاصل آن افزایش ویسکوزیته و غلظت ملات خواهد بود. با بررسی اصلاح‌کننده‌های نوین نانورس قابل استنباط است که خصوصیات شیمیایی یعنی فعل و انفعالات و اندرکنش آنها با قیر از اهمیت بیشتری در مقایسه با مشخصات فیزیکی و هندسی چون شکل ذرات، بافت سطحی، دانه‌بندی و سطح ویژه برخوردار است.

از نتایج شکل ۶ و ۷ قابل استنباط است که Nanofill-15 باعث بهبود و افزایش سفتی یعنی مدول برشی مختلط قیر خالص می‌شود. با افزایش فرکانس، نمو افزایش مدول برشی مختلط قیر اصلاح شده بطور منظم کاهش یافته و در فرکانس‌های بسیار بالا، مدول برشی قیر خالص و اصلاح شده تفاوت چندانی ندارند. همچنین پارامتر  $\delta$  در فرکانس‌های پایین، کاهش می‌یابد اما در فرکانس بالاتر از ۱ هرتز، قیر اصلاح‌شده دارای زاویه اختلاف فاز بالاتری نسبت به قیر خالص است که بیانگر کوچک بودن تغییر شکلهای الاستیک قیر است. این نتیجه قدری غیر

عادی به نظر می‌رسد، زیرا مدول برشی مختلط قیر اصلاح شده در چنین فرکانسی بزرگ‌تر از قیر خالص است. همچنین تحت شرایط مختلف پیرشدگی، کاهش اثرات مخرب پیرشدگی در فرکانس‌های متوسط تا پایین بارگذاری بسیار شاخص‌تر از فرکانس‌های بزرگ است. نتایج مشابهی از اصلاح قیر با Cloisite-15A مشاهده می‌شود، با این تفاوت که در فرکانس‌های بزرگ، تاثیر این اصلاح‌کننده آنچنان محسوس نیست که در شکل ۸ و ۹ قابل استنباط است.

مقایسه نتایج در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که پارامتر  $G^*/\sin\delta$  قیر اصلاح شده با Cloisite-15A، در شرایط قبل از پیرشدگی ۲ تا ۳ برابر بزرگ‌تر از قیر خالص است. پس از اعمال پیرشدگی کوتاه مدت این پارامتر ۱/۷ تا ۲/۴ برابر و در شرایط پیرشدگی درازمدت ۱/۴ تا ۲ برابر است. این نتایج تقریباً در تمامی محدوده دمایی دیده می‌شود. برای قیر اصلاح شده با Nanofill-15 بر اساس شکل ۱۱، این پارامتر در شرایط بدون پیرشدگی حدود ۱/۷ برابر بیش از قیر خالص در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه است و در دماهای بالاتر یعنی ۶۰ درجه بهبودی خاصی دیده نمی‌شود. این مقایسه نشان می‌دهد نانورس

خصوصیات آن محدود و بایستی در مقیاس "میکرو" بجای "نانو" (میکروسکوپی بجای نانوسکوپی) مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مقایسه نتایج حاصل از آزمون رنومتر برش دینامیکی بیانگر این واقعیت است که تاثیر اصلاح کننده نانورس در محدوده فرکانسهای بارگذاری پایین تا متوسط بسیار بیشتر از بارگذاری در فرکانسهای بالاست.

۳- مقایسه نتایج حاصل از هر دو نوع اصلاح کننده نانورس نشان می‌دهد، نانورس Cloisite-15A عملکرد بهتری برای مقابله با فرآیند پیرشدگی در درازمدت و کوتاه مدت دارد. همچنین این نوع نانورس عملکرد بهتری در افزایش مقاومت در برابر تغییر شکل ماندگار و بهبود رفتار خستگی دارد.

۴- مقایسه پارامتر مقاومت در برابر تغییر شکل ماندگار ( $G^*/\sin\delta$ )، نشان دهنده تاثیر نانورس در بهبود عملکرد قیر در مقابله با گسیختگیهای برشی در دماهای بالا و نشانگر کاهش حساسیت حرارتی قیر است. پخش صفحات نانورس و نفوذ آنها در فضای مولکولهای سنگین قیر و عملکرد مسلح کننده آن باعث افزایش مقاومت برشی و چسبندگی قیر می‌شود. در هنگام اعمال تنشهای برشی سیکلی در هر پالس، بخشی از انرژی توسط تغییر شکلهای ارتجاعی و بخش دیگری بجای شکستن پیوندهای شیمیایی روی سطح شکست، از طریق تغییر شکلهای غیر ارتجاعی و ماندگار برشی، پخش و استهلاک می‌یابد.

۵- مقایسه پارامتر مقاومت در برابر رفتار خستگی ( $G^*/\sin\delta$ ) نشان می‌دهد اصلاح کننده نانورس توانایی مناسبی برای بهبود رفتار قیر در مقابل خستگی در دماهای پایین ندارد، هرچند عملکرد آن در دمای بالا نیز بسیار اندک است. این رفتار ناشی از کاهش انعطاف پذیری قیر و در نتیجه رفتار ترد نانوکامپوزیت قیر نانورس است. رفتار ترد در دماهای پایین بارزتر خواهد بود و باعث می‌شود گسیختگی تحت سیکل بارگذاری کمتری رخ دهد. تاثیر منفی اصلاح کننده نانورس بر عمر خستگی در دماهای پایین از مقایسه پارامتر خستگی قابل تشخیص است.

در نهایت بایستی اشاره کرد که هرچند بکارگیری نانورس در تقویت رفتار رئولوژیکی و کاهش حساسیت حرارتی قیر بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق مورد تایید است، اما بایستی در نظر داشت که این روند تقویت نانورس در قیر، فرآیند بسیار حساس

Cloisite-15A عملکرد بهتری در مقایسه با Nanofill-15 برای مقابله با تغییر شکل ماندگار مخلوط آسفالتی در دماهای بالا دارد.

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که پارامتر  $G^*/\sin\delta$  قیر اصلاح شده با Cloisite-15A حدود  $1/2$  تا  $1/4$  برابر بیش از قیر اصلاح شده در شرایط بدون پیرشدگی است. همچنین پس از پیرشدگی کوتاه مدت، این پارامتر حدود  $1/1$  تا  $1/5$  برابر و پس از اعمال پیرشدگی درازمدت حدود  $1/4$  تا  $1/5$  برابر در مقایسه با قیر خالص افزایش می‌یابد. به طور مشابه برای قیر اصلاح شده با Nanofill-15 در شرایط بدون پیرشدگی، حدود  $1/2$  تا  $1/3$  برابر بیش از قیر خالص است، اما پس از پیرشدگی کوتاه مدت و درازمدت، پارامتر  $G^*/\sin\delta$  در مقایسه با قیر خالص کاهش اندکی می‌یابد و بهبودی خاصی دیده نمی‌شود. این مقایسه مجدداً حاکی از عملکرد بهتر اصلاح کننده Cloisite-15A در مقایسه با Nanofill-15 در بهبود رفتار خستگی قیرهاست.

## ۱۱. جمع بندی و نتیجه گیری

مهم ترین نتایج حاصل از تحقیق حاضر در رابطه با تاثیر اصلاح کننده نانورس بر رئولوژی قیر را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- نانورس باعث کاهش حساسیت حرارتی و افزایش پایداری قیر در مقابل پیرشدگی می‌شود. درصد بسیار اندکی نانورس تاثیر بسیار محسوسی بر مشخصات رئولوژیکی دارد. صفحات نانورس از یک سو با سطح ویژه بسیار بالا، سطح فعال بسیار بزرگی با قیر فراهم می‌کنند و از طرف دیگر با قرارگیری و پراکنش مناسب در بین مولکولهای قیر، ساختار خوشه‌ای قیر را متحول می‌سازند و همانند یک مسلح کننده عمل می‌کنند. نفوذ و پخش صفحات نانورس درون زمینه قیری می‌تواند حرکت ترکیبات قیر را محدود و مسیر حرکت روغنهای سبک را برای خروج افزایش می‌دهد، در نتیجه خروج روغنهای سبک قیر و نفوذ اکسیژن را به تاخیر می‌اندازد و مقاومت در برابر پیرشدگی را افزایش می‌دهد. این عملکرد ناشی از مرفولوژی پراکنشی صفحات است و اگر چنین مرفولوژی حاکم نباشد، ماده مرکب قیر و نانورس، دارای فازهای جداگانه‌ای خواهند بود که

- Anderson, D. and Jeoseph, P. (1997) "Characterization and specification of baghouse fines", Proc. Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 46, pp. 132-159.
- Ghaffarpour Jahromi, S. and Khodaii, A. (2008) "Empirical model for determining rutting parameter in rubber modified bitumen", International Journal of Civil Engineering, Vol. 6, No. 4, pp. 246-254.
- Little, Dallas, N. and Petersen, J. Claine (2005) "Unique effects of hydrated lime filler on the performance - related properties of asphalt cements: Physical and chemical interactions revisited", Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 17, No. 2, pp. 207-218.
- Ferry, J. L. D. (1980) "Viscoelastic properties of polymers", New York, John Wiley & Sons.
- Kandhal, P.S. (1981) "Evaluation of baghouse fines in bituminous paving mixtures" Proc. Assoc. Asphalt Paving Technologists, Vol. 50, pp. 150-210.
- Lesueur, D., and Little, D. N. (1999) "Effect of hydrated lime on rheology, fracture, and aging of bitumen", Transportation Research Record, 1661, Transportation Research Board, Washington, D.C., pp. 93-105.
- Pinnavaia, T.J. and Beall, G. W. (2000) "Polymer-Clay Nanocomposites", London, John Wiley and Sons Ltd.
- Richardson, C. ( 1941) "The modern asphalt pavements", New York, John Wiley & Sons.
- Rastegar, M. and Kokabi, M. (2008) "The Effect of nanoclay on the morphology of polymer / bitumen blend", 1st International Bitumen Conference, Tehran, Iran.
- Roghanizad, A.A. and Jalali, A. (2008) "Bitumen modification using precipitated calcium carbonate (P.C.C.) coated with polymeric compounds" 1st. International Bitumen Conference, Tehran, Iran,
- Stroeve, P. and Ke, C. (2005) "Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites", Amsterdam, Elsevier Science Publishers.

و پیچیده‌ای است که در حال حاضر تنها در مقیاس آزمایشگاهی و با بکارگیری تجهیزات ویژه و انتخاب روش اختلاط مناسب قابل انجام است. هرچند معرفی روش تولید صنعتی نانوکامپوزیت نانورس - قیر نیز خود نیازمند تحقیقات ویژه‌ای است تا هزینه اصلاح قیر با این روش توجیه اقتصادی مناسبی داشته باشد. نکته دیگر اینکه هم اکنون انحصار تولید نانورس در اختیار چند کشور مطرح جهان است و به دلیل تحریم کشور ما، ورود آن به صورت رسمی انجام نمی‌شود و قیمت فروش آن نسبتاً زیاد است. همچنین تحقیقات نشان می‌دهند فرآیند تولید نانورس در کشور ما هنوز روند صنعتی پیدا نکرده و تنها در مقیاس آزمایشگاهی در قالب پروژهای دانشجویی و طرحهای تحقیقاتی پیشرفت داشته است، اما تلاش برای تولید انبوه و صنعتی آن در حال انجام است.

## ۱۲. پی نوشتها

- 1- Monomer/Molecules
- 2- Elastic recovery/ductility
- 3- Ground tire rubber
- 4- Vestenamer trans – polyoctenamer rubber
- 5- Nano-composite
- 6- Aspect ratio
- 7- Organophilic
- 8- Intercalate
- 9- Exfoliation
- 10- Extruder
- 11- Asphaltenes
- 12- Dynamic shear rheometer
- 13- Southern Clay Product
- 14- Sud-Chemie
- 15- Methyl, Tallow, Bis-2-Hydroxyethyl, Quaternary Ammonium
- 16- Nanodispers Layered Silicate, Long Chain Hydrocarbon
- 17- X-ray diffraction
- 18- Transmission electron microscopy
- 19- Master curve

## ۱۳. مراجع

- نظر بیگی، احسان (۱۳۷۴) "مقایسه تاثیر الاستومرها، ترموپلاستها و الاستومر ترموپلاستها بر خواص آسفالت"، اولین سمینار قیر و آسفالت ایران.