

## Effect of Liquid Waste Polysulfide and Nanoclay on Engineering Properties of Bitumen

Sadegh Ehsani<sup>1</sup>, Milad Mehranpour<sup>1\*</sup>, and Ali Akbar Yousefi<sup>2</sup>

1. Polymer Engineering Department, Faculty of Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 14515-775, Tehran, Iran
2. Department of Plastics, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 3 December 2016, accepted: 12 March 2017

### ABSTRACT

Bitumen as a really important material road construction shows very attractive properties. Modification of bitumen by polymers increases the service life of the asphalt pavement. In order to improve the engineering properties of bitumen, both chemical and physical methods have been used which the physical methods, because of their simplicity, are more commonly employed. In physical modification, some materials such as polymers, are usually used. Polysulfide is one of the polymers that has recently attracted the interest of industries. It is interesting that this polymer which is made of heavy chlorinated petrochemical was tested to reduce the costs which are associated with bitumen modification as well as helping to alleviate the problem of waste accumulation. In this investigation, a polysulfide polymer derived from waste (waste liquid polysulfide polymer, WLPSP), in pure form and in combination with nanoclay was used to modify bitumen. The amounts of polymer added to the bitumen were 1, 3 and 5 weight percents. In the samples modified with both polymer and nanoclay, the amount of nanoclay was fixed at 2 wt%. The WLPSP polymer not only increased the softening point but also reduced the penetration of bitumen, resulting in improvement of the properties of bitumen at high temperatures. These effects could be observed for all samples of bitumen-polymer-clay and bitumen-nanoclay blends. The bitumen modified with nanoclay-polymer and nanoclay alone showed a further reduction in penetration upon WLPSP modification. The penetration index (PI) of bitumen increased, indicating a lower thermal sensitivity of modified bitumen.

#### Keywords:

polysulfide,  
bitumen,  
nanoclay,  
waste,  
engineering properties

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.mehranpour@srbiau.ac.ir](mailto:m.mehranpour@srbiau.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Ehsani S., Mehranpour M., and Yousefi A.A., Effect of Waste Polysulfide and Nanoclay on Engineering Properties of Bitumen., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 255-268, 2017.

# اثر پلی سولفید مایع ضایعاتی و نانو خاکرس بر خواص مهندسی قیر

صادق احسانی<sup>۱</sup>، میلاد مهرانپور<sup>۱\*</sup>، علی اکبر یوسفی<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده فنی و مهندسی گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۷۷۵-۱۴۵۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۹/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۲۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی ام، شماره ۳،

صفحه ۲۶۸-۲۵۵، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017.1499

## چکیده

قیر ماده راه سازی مهمی بوده که خواص آن بسیار مورد توجه است. اصلاح قیر با پلیمر موجب افزایش عمر روسازی های آسفالت می شود. برای اصلاح خواص مهندسی قیر از روش های فیزیکی و شیمیایی استفاده می شود. از این میان، روش های فیزیکی به دلیل سادگی پرکاربردتر هستند. از روش های فیزیکی اصلاح قیر استفاده از پلیمرهاست. پلی سولفید از پلیمرهایی بوده که به تازگی مورد توجه پژوهشگران این صنعت قرار گرفته است. این پلیمر را می توان از ضایعات سنگین و هیدروکربن های کلردار صنایع پتروشیمی نیز سنتز کرد که افزون بر کاهش هزینه های مربوط به اصلاح قیر، کمک شایانی به حل مشکل انباشتگی این ضایعات می کند. در این پژوهش، از پلیمر پلی سولفید مایع ضایعاتی (waste liquid polysulfide polymer, WLPSP)، به تنهایی و همراه با نانو خاکرس برای اصلاح قیر استفاده شد. مقدار پلیمر اضافه شده به قیر ۱، ۳ و ۵٪ بود. در نمونه هایی که دارای پلیمر و نانو خاکرس بودند، مقدار نانو خاکرس ثابت و ۲٪ بود. پلیمر WLPSP موجب افزایش دمای نرمی و کاهش درجه نفوذ قیر می شود که این موضوع خواص قیر را در دمای زیاد بهبود می بخشد. این آثار برای تمام نمونه های قیر پلیمری و آمیخته های قیر-پلیمر - نانو خاکرس و قیر - نانو خاکرس مشاهده شد. نمونه های اصلاح شده با نانو خاکرس و پلیمر و نانو خاکرس به تنهایی کاهش بیشتر درجه نفوذ را نشان دادند. با افزایش WLPSP به قیر، شاخص نفوذ پذیری قیر افزایش یافت که نشان دهنده کاهش حساسیت گرمایی قیرهای پلیمری و آمیخته های قیر-پلیمر-نانو خاکرس حاصل است.

## واژه های کلیدی

پلی سولفید،  
قیر،  
نانو خاکرس،  
ضایعات،  
خواص مهندسی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[m.mehranpour@srbiau.ac.ir](mailto:m.mehranpour@srbiau.ac.ir)

## مقدمه

پلیمرها از متداولترین موادی هستند که برای بهبود خواص و عملکرد قیرها استفاده می‌شوند. پلیمرها به‌عنوان ماده اصلاح‌کننده یا ماده افزودنی برای افزایش دوام و پایداری مخلوط‌های آسفالتی به قیر اضافه می‌شوند. پلیمرها همانند سایر مواد اصلاح‌کننده قیر معایب و مزایایی دارند و هدف استفاده از آن‌ها نزدیک کردن رفتار قیر به رفتار ایده‌آل است. پلیمرها به سه گروه پلاستیک، لاستیک و گرماسخت دسته‌بندی می‌شوند. پلیمرهای گرماسخت در اصلاح قیرها به دلایل اقتصادی بسیار کم استفاده شده‌اند. پلاستیک‌ها و لاستیک‌هایی که به‌طور عمده برای اصلاح خواص قیر به‌کار گرفته شده‌اند، شامل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، کوپلیمر استیرن-بوتادی‌ان، پلی‌وینیل کلرید، کوپلیمر اتیل وینیل استات، الاستومر اتیلن-پروپیلن و پلی‌سولفید هستند [۱-۳]. برای بهبود خواص قیر از پلیمرهای مختلف استفاده شده که بسته به نوع پلیمر آثار مثبتی روی خواص عملکردی دمای کم و زیاد قیر ایجاد شده است. اگرچه تنوع مواد پلیمری بسیار زیاد است، اما تعداد کمی از آن‌ها برای اصلاح خواص قیر مناسب هستند [۴].

الاستومرها فقط در درصد‌های کم قابلیت اختلاط با قیر را دارند و در درصد‌های زیاد آمیخته‌گرانرو ایجاد کرده که اختلاط و اجرا را سخت می‌کنند. الاستومرها خواص قیر را به‌ویژه در دماهای کم بهبود می‌بخشند که این موضوع در صنعت راه‌سازی بسیار حائز اهمیت است [۵]. پلی‌سولفید، الاستومری است که به‌تازگی مورد توجه پژوهشگران این صنعت قرار گرفته است. پلی‌سولفیدها، پلیمرهای آلیفاتیک با پیوندهای گوگردی در زنجیر اصلی هستند [۶]. پلی‌سولفیدها از پلیمر شدن سدیم پلی‌سولفید و ترکیبات آلی دوامی یا هیدروکربن‌های دی‌کلرو، مانند بیس ۲-کلرواتیل فرمال در محیط آبی سنتز می‌شوند [۷].

ساختار فوق‌العاده و استثنایی زنجیرهای این پلیمر موجب ایجاد خواص جالبی در محصولات نهایی ساخته شده از این پلیمر می‌شود. حدود ۳۷٪ از وزن پلی‌سولفید را گوگرد تشکیل می‌دهد که به انحلال‌پذیری بسیار کم این پلیمر در حلال‌های مختلف منجر می‌شود [۸]. پلی‌سولفیدها در برابر حلال‌ها و روغن‌ها مقاوم هستند و نفوذناپذیری زیادی در برابر بخار و گازهای مختلف دارند. همچنین، این پلیمرها مقاومت شیمیایی خوبی در برابر اکسیژن، نور و ازن دارند. این دسته از پلیمرها فاقد استحکام کششی زیاد هستند و اغلب آن‌ها بوی مطلوبی ندارند [۴].

براساس مطالعات انجام شده، روش‌های متفاوتی برای تهیه پلی‌سولفید وجود دارد، از روش‌های مورد توجه، استفاده از ضایعات پتروشیمی برای تولید و تهیه پلی‌سولفید است. از مهم‌ترین مزایای

این روش کمک به کاهش آلودگی‌های محیطی است. پژوهشگران با استفاده از ضایعات صنایع پلیمر و پتروشیمی مختلف، نه تنها به کاهش این آلودگی‌ها و مصرف مناسب ضایعات کمک می‌کنند، بلکه بهبوددهنده‌هایی هم تولید می‌کنند که صرفه اقتصادی دارند. در صنایع پتروشیمی هنگام تولید ترکیبات کلردار مانند پلی‌وینیل کلرید، ضایعاتی حاصل می‌شود که می‌توان از آن‌ها برای تولید پلی‌سولفید استفاده کرد [۹، ۱۰]. آمیخته‌های قیر-پلیمر جزء دسته امولسیون‌های روغن در روغن هستند که با هدف افزایش کارایی پوشش‌های آسفالتی توسعه پیدا کرده‌اند. در این امولسیون پلیمر به‌عنوان فاز داخلی در فاز خارجی یا پیوسته قیر پراکنده شده است. معمولاً اختلاط دو فاز قیر و پلیمر در دمایی بیش از دمای ذوب پلیمر انجام می‌شود. پلیمر انتخاب شده برای اصلاح خواص قیر باید بتواند شبکه ثانویه یا سامانه توازن جدید را به‌وسیله اثر برهم‌کنش مولکولی یا واکنش شیمیایی در قیر ایجاد کند. درصد بهبود خواص قیر به خواص پلیمر، ترکیب درصد پلیمر، ترکیب خود پلیمر و ماهیت قیر وابسته است.

نکته قابل توجه درباره ترکیبات قیر-پلیمر سازگاری دو فاز قیر و پلیمر و در نتیجه پایداری امولسیون حاصل است. به دلیل پیچیدگی سامانه چندفازی قیر، افزایش پلیمر ساختار درونی این سامانه پیچیده (سامانه کلئیدی) را برهم زده، باعث رسوب آسفالتن می‌شود. در اثر ناسازگاری بین قیر و پلیمر جدایی فاز طی مدت نگهداری امولسیون در دمای زیاد اتفاق می‌افتد. از دلایل استفاده از پلیمرهای متفاوت و مختلف و نیز استفاده از پرکننده‌ها، الیاف و سایر اصلاح‌کننده‌ها، نداشتن قابلیت این مواد در بهبود و رفع تمام ضعف‌های پیوند قیر مانند کاهش حساسیت گرمایی، افزایش عمر انبارداری و بروز ترک‌های خستگی است. پرکننده‌های مصرفی فقط نقش پرکننده ندارند و با آمیخته برهم‌کنش فیزیکی-شیمیایی دارند. پرکننده براساس خواص فیزیکی و شیمیایی خود سبب افزایش گرانروی می‌شود که تابعی از ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات، سطح ویژه و دانه‌بندی ذرات است [۱۱]. نانو خاک رس از رایج‌ترین پرکننده‌ها برای اصلاح پلیمرهاست، اما در زمینه اصلاح قیر هنوز به‌طور گسترده مطالعه نشده است [۱۲، ۱۳].

به‌طور ساده می‌توان گفت، نانو خاک رس ترکیبی از سیلیکات‌های معدنی است. از آنجا که عمده ترکیبات قیر غیرقطبی است، خاک رس آلی اصلاح‌شده برای اصلاح ارجحیت دارد. اگر نانو خاک رس و قیر با یکدیگر کاملاً سازگار باشند، توزیع همگن خاک رس در قیر وجود دارد. در این حالت انتظار می‌رود، درصد کمی نانو خاک رس بتواند مشخصاتی چون مقاومت، دوام، پایداری گرمایی و مقاومت در برابر حلال‌های آلی قیر پایه را بهبود بخشد. افزون بر این، نفوذپذیری

(WLSP) و نانوخاک رس تهیه شدند. قیر پایه با آزمون‌های رایج شناسایی شد. در مرحله دوم، اختلاط قیر و پلیمر با درصدهای مختلف انجام شد و آزمون‌هایی روی آن‌ها برای بهینه‌سازی و تعیین کارآمدترین ترکیب قیر پلیمری، شامل قیر با پلی سولفید ضایعاتی و نانوخاک رس انجام شد. براساس مطالعات انجام شده و تجربه‌های پیشین و با توجه به اینکه برهم‌کنش‌های شدید بین نانوخاک رس و قیر سبب افزایش زیاد گرانروی می‌شود، نسبت وزنی نانوخاک رس به درصدهای کم (۲، ۴ و ۷٪) محدود می‌شود. با توجه به خواص مطلوب آمیخته‌های دارای ۲ و ۴٪ نانوخاک رس و نیز خواص نزدیک به هم آمیخته‌های اصلاح شده با این مقادیر و در نظر گرفتن جنبه اقتصادی، در این پژوهش از مقدار ۲٪ نانوخاک رس برای اصلاح خواص قیر استفاده شد [۱۱].

ابتدا با استفاده از قیر پایه و پلی سولفید در درصدهای وزنی ۱، ۳ و ۵٪ نمونه‌هایی تهیه شد. در مرحله بعد، نمونه‌ای از قیر و ۲٪ وزنی نانوخاک رس تهیه شد. نمونه‌هایی از قیر و پلیمر با درصدهای یاد شده به همراه ۲٪ نانوخاک رس نیز تهیه شدند که همه آن‌ها با آزمون‌هایی که در پی تشریح می‌شوند، شناسایی شدند. شایان ذکر است، نمونه شاهد قیر پایه است که در شرایط مشابه سایر نمونه‌ها بدون هیچ نوع افزودنی تهیه شد.

#### اختلاط قیر و پلیمر

اختلاط قیر و پلیمر با مخلوط‌کن با سرعت برش زیاد و سامانه Polytron 6000 مجهز به همزن انجام شد. ابتدا، قیر درون گرم‌خانه به مدت ۶۰ min تا دمای ۱۷۰°C گرم و سپس داخل مخلوط‌کن ریخته شد. پلی سولفید (WLSP) با مقادیر ۱، ۳ و ۵٪ وزنی به قیر اضافه و عمل اختلاط قیر با پلیمر با سرعت ۷۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ min در دمای ۱۷۰°C انجام شد. برای نمونه‌ای که فقط با نانوخاک رس اصلاح شده بود، نیز شرایط اختلاط مانند روش پیش گفته بود. برای نمونه‌های اصلاح شده با پلیمر و نانوخاک رس ابتدا قیر پلیمری تهیه و سپس نانوخاک رس نیز به آن افزوده شد. از هر یک از آمیخته‌های تهیه شده نمونه‌برداری از آزمون‌های لازم برای تعیین کارایی قیر با شرایط مدنظر انجام شد.

#### شناسایی قیر پایه و قیرهای اصلاح شده

ابتدا، از قیر ۶۰/۷۰ نمونه‌هایی برداشته شد و آزمون‌های تعیین درجه نفوذ، تعیین نقطه نرمی، حساسیت گرمایی، شکست فراس، درجه کارایی، پراش پرتو X (XRD) و رئومتر برشی چرخشی روی آن‌ها انجام شد. تمام آزمون‌های بیان شده برای قیرهای اصلاح شده با پلیمر و پلیمر-نانوخاک رس و نانوخاک رس نیز انجام شد.

قیر را نیز کاهش می‌دهد. اگر پراکنش صفحه‌های خاک رس در قیر مناسب نباشد، بر خواص قیر اثری ندارد [۱۱، ۱۴].

هدف از انجام این پژوهش، بررسی و مقایسه اثر استفاده از پلی سولفید به دست آمده از ضایعات پتروشیمی و نانوخاک رس بر خواص قیر است. در بیان ضرورت انجام این پژوهش باید گفت، فرایند اصلاح قیر به کمک پلیمرها مشکلات بسیاری از جمله اختلاف گرانروی زیاد بین پلیمر و قیر دارد. مزیت پلی سولفید مایع، گرانروی کم یا متوسط آن است که سبب آمیخته‌سازی مناسب این پلیمر با قیر می‌شود. از طرفی، نانوخاک رس در درصدهای کم اثر بسزایی بر بهبود خواص قیر و پلیمر دارد. تاکنون در پژوهش‌های انجام شده از پلی سولفید به تنهایی و نانوخاک رس با سایر پلیمرها برای اصلاح قیر استفاده شده است. آمیخته پلیمر ضایعاتی و نانوخاک رس تاکنون به کار نرفته و کار حاضر جنبه نوآوری دارد.

## تجربی

### مواد

از قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران به عنوان قیر پایه و ضایعات سبک و سنگین بخش تولید EDC پتروشیمی بندر امام به عنوان ماده اصلی تولید پلی سولفید مایع استفاده شد. تری اتیلن گلیکول دی کلرید از شرکت Dalian Jinbosheng چین تهیه شد. سدیم سولفیت، گوگرد و سدیم هیدروکسید صنعتی از محصولات شرکت Merck بود. مونت موریلونیت اصلاح شده (Cloisite 30B) از شرکت BYK خریداری شد. شایان ذکر است، پلی سولفید مایع از کار پژوهشی تهیه شد که پیش از این انجام شده بود [۱۵]. ماده اصلی تولید پلی سولفید مایع، ضایعات سبک و سنگین بخش تولید EDC پتروشیمی بندر امام و وزن مولکولی پلیمر حاصل از این ضایعات ۲۴۶۰ g/mol بود [۱۵].

### دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن با سرعت برش زیاد و سامانه Polytron 6000 مجهز به همزن PT-DA 3030/2 ساخت شرکت Kinematike، میکروسکوپ قطبیده مدل cx21 ساخت شرکت Olympus ژاپن و رئومتر مدل MCR 300 ساخت شرکت Paar Physica استرالیا به کار گرفته شد.

### روش‌ها

ابتدا، قیر و مواد لازم شامل پلی سولفید به دست آمده از ضایعات

$$A = \frac{\text{Log}(\text{pen}@T_1) - \text{Log}(\text{pen}@T_2)}{T_1 - T_2} \quad (2)$$

شاخص نفوذ را می‌توان برای تعیین سفتی قیر در هر زمان بارگذاری و در هر دما به کار برد. اشکال عمده PI این است که تغییرات خواص قیر ممکن است، بیش از حد انتظار برای محدوده‌ای دمایی کوچک باشد.

### درجه کارایی

درجه کارایی (performance grade, PG) معیاری برای دسته‌بندی قیرها براساس عملکرد آنها در شرایط بهره‌برداری در روسازی‌های آسفالتی است. به‌طور معمول، درجه کارایی از آزمون‌های رئومتر، چرخشی، رئومتر تیرچه خمشی یا آزمون کشش مستقیم روی قیر به دست می‌آید. درجه کارایی شامل دو عدد است. در معادله (۳)، عدد سمت چپ (H) حداکثر دمایی قابل تحمل قیر و عدد سمت راست (L) که منفی عمل می‌کند، حداقل دمایی قابل تحمل قیر را نشان می‌دهد. مقادیر دقیق H و L از آزمون‌های پیش‌گفته به دست می‌آید. مقادیر تقریبی اجزای PG از معادله‌های (۳) و (۴) برآورد می‌شوند [۵]:

$$PG = H + L \quad (3)$$

$$H = T_{R\&B} + 20^\circ \quad (4)$$

$$L = 2 * T_{Frass} \quad (5)$$

### آزمون پراش پرتو X

آزمون XRD ابزار کارآمدی برای تحلیل فازی ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمر و نانوخاک‌رس است. مهم‌ترین مزیت‌های این آزمون عبارت از آسان بودن ساخت نمونه‌ها و سرعت زیاد تحلیل است [۱۷، ۱۸]. با استفاده از طیف خروجی این آزمون، فاصله بین لایه‌های صفحه‌های خاک‌رس را می‌توان اندازه گرفت. با توجه به تغییر مکان و شدت پیک می‌توان طیف‌ها را تحلیل کرد. در واقع، اگر پیک به زاویه‌های کوچک‌تر منتقل شود، به معنای بیشتر شدن فضای بین لایه‌های ذرات نانوخاک‌رس است [۱۸]. اگر اختلاط نانوخاک‌رس و قیر به خوبی انجام نشود، در واقع نمی‌توان با اعمال تنش‌های مناسب فاصله بین صفحه‌های نانوخاک‌رس را افزایش داد، نانوکامپوزیت حاصل کارایی لازم را ندارد. با اختلاط کامل و صحیح قیر و نانوخاک‌رس و پراکنش لایه‌های نانوخاک‌رس در ماتریس قیر، پیک پراش کم‌کم ناپدید می‌شود. زمانی که لایه‌های نانوخاک‌رس از یکدیگر کامل جدا شده و

### شکل شناسی

شکل شناسی مواد کمک شایانی به تعیین خواص فیزیکی و مکانیکی آنها می‌کند. نحوه پراکنش پلیمر در قیرهای پلیمری چگونگی مشارکت پلیمر در ایجاد خواص قیر پلیمری را تعیین می‌کند [۴]. شکل شناسی قیرهای اصلاح‌شده به کمک میکروسکوپ قطبیده بررسی شد. برای انجام این آزمون ۵ mg تا ۱۰ mg از نمونه روی لام قرار داده شد. سپس، به مدت ۱۵-۱۰ min درون گرم‌خانه با دمای ۱۸۰-۱۷۰°C قرار داده شد. در انتها، پس از سرد شدن لام در میکروسکوپ قرار داده شد.

### آزمون درجه نفوذ

هرچه درجه نفوذ کمتر باشد، قیر سفت‌تر و هرچه درجه نفوذ بیشتر باشد، قیر نرم‌تر است. از آمیخته‌های با درصد‌های متفاوت پلی‌سولفید، آمیخته دارای نانوخاک‌رس و آمیخته‌های دارای پلیمر و نانوخاک‌رس سه نمونه برداشته شد. آزمون تعیین درجه نفوذ براساس استاندارد ASTM D505 و استاندارد ملی ایران به شماره ۹۵۰ انجام شد [۱۶].

### تعیین نقطه نرمی

آزمون اندازه‌گیری نقطه نرمی به روش حلقه و گلوله و براساس استاندارد ASTM D36 و استاندارد ملی ایران به شماره ۲۹۵۱ انجام شد [۱۶].

### نقطه شکست فراس

تعیین دمایی که قیر به حالت سفتی بحرانی رسیده و می‌شکند، بسیار ضروری است. به این دما، نقطه شکست فراس گفته می‌شود. این آزمون براساس استاندارد IP 80/87 و استاندارد ملی ایران به شماره ۳۸۶۷ انجام شد.

### حساسیت گرمایی-شاخص نفوذ

قیرگرم‌نرم، با افزایش دما، نرم و با کاهش آن سخت می‌شود. Pfeiffer و Van Doormal با فرض اینکه حساسیت گرمایی برای قیر استفاده شده در راه‌سازی صفر است، شاخص نفوذ (PI) را با معادله (۱) تعریف کردند [۴]. براساس این معادله، PI تابعی از پارامتر A است و به‌طور مستقیم به آن مربوط می‌شود. مقادیر A و PI را می‌توان از اندازه‌گیری‌های درجه نفوذ در دو دمای مختلف با استفاده از معادله (۲) به دست آورد [۴]:

$$\frac{20 - PI}{10 + PI} = 50A \Rightarrow PI = \frac{20(1 - 25A)}{1 + 50A} \quad (1)$$

است. پیش تر گفته شد، زاویه فاز بیانگر مقدار نسبی تغییر شکل بازگشت پذیر و بازگشت ناپذیر ماده گرانروکشسان (قیر) است. اگر مقدار آن افزایش و کاهش یابد، مقدار ضریب  $G^*/\sin\delta$  افزایش پیدا می کند، در نتیجه مقاومت قیر در برابر تغییر شکل دائمی زیاد می شود [۲۱].

## نتایج و بحث

### آزمون های قیر پایه

قیر استفاده شده در این پژوهش قیر ۶۰/۷۰ بود. آزمون های تعیین نقطه نرمی، تعیین درجه نفوذ، تعیین نقطه شکست فراس و آزمون رئومتر چرخشی برشی روی قیر پایه انجام شد. نتایج در جدول ۱ آمده است.

### شکل شناسی قیرهای اصلاح شده

شکل های ۱ و ۲ تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری را برای نمونه های قیر اصلاح شده با WLPSP و WLPSP-نانوخاک رس نشان می دهد. در این شکل ها مشخص است، ذرات پلیمری WLPSP به خوبی در فاز قیر پراکنده شده اند و مخلوط یکنواختی را به وجود آورده اند که اثری از جدایی فازهای قیر و پلیمر در آن ها مشاهده نمی شود. این مطلب مؤید آن است که پلی سولفید حاصل از ضایعات با قیر سازگاری دارد [۴،۹،۱۰]. همچنین، در شکل ۲ مشاهده می شود، پلیمر حاصل از ضایعات قابلیت نفوذ بین لایه های نانوخاک رس را دارد و سبب بهبود سازگاری قیر و نانوخاک رس می شود. با افزایش پلیمر انتقال تنش مکانیکی در فرایند اختلاط به ذرات نانوخاک رس کاهش پیدا می کند و نیروی برشی کمتری به آن وارد می شود. در مقادیر ۰ و ۱٪ وزنی پلیمر، پراکندگی نانوخاک رس و اندازه ذرات آن بهتر است. با افزایش غلظت پلیمر به مقادیر ۳ و ۵٪ وزنی، به دلیل کاهش گرانروی رزین اضافه شده، اختلاط سخت تر می شود. وقتی گرانروی سیال خیلی کم می شود، انتقال تنش از راه سیال به ذرات جامد ضعیف تر می شود. در این شرایط، ذرات نانوخاک رس کمتر ریز می شوند و در عکس میکروسکوپ نوری نیز ذرات نانوخاک رس درشت تری مشاهده می شود.

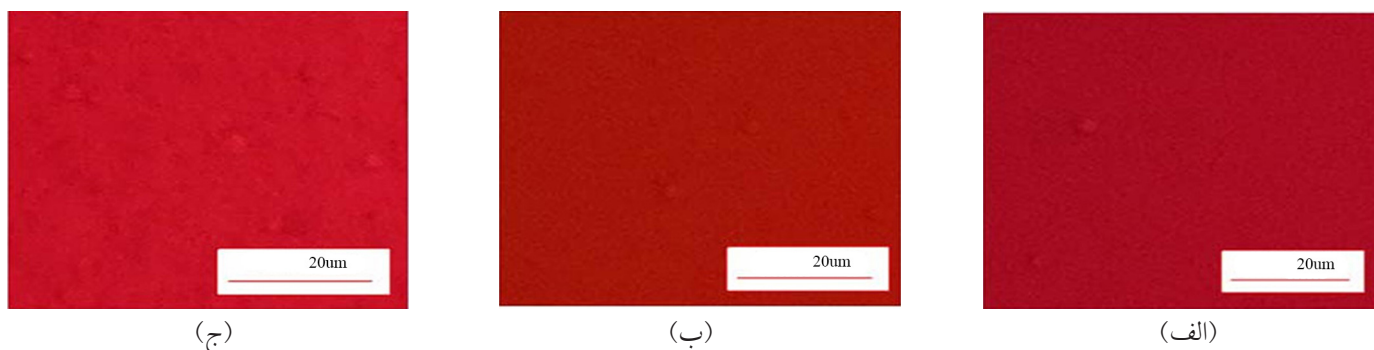
به شکل ورقه ورقه در ماتریس پراکنده شوند، هیچ نقطه اوجی در الگوی XRD مشاهده نمی شود و ساختار پراکنشی حاصل می شود. در این ساختار بیشترین سطح تماس بین صفحه های نانوخاک رس و بستر قیر ایجاد می شود که نتیجه آن بهبود زیاد خواص مکانیکی است. در این شرایط، تک لایه های صفحه های نانوخاک رس شانس بیشتری را برای نفوذ به فاز سفت قیر یعنی آسفالتن ها دارند [۱۸]. آزمون براساس استاندارد BSEN13925 انجام شد.

### بررسی رفتار رئولوژی نمونه ها

قیر ماده ای گرانروکشسان است و رفتار آن به دما و زمان بارگذاری بستگی دارد. از این رو، آزمونی که برای تعیین پاسخ و خواص فیزیکی مکانیکی آن استفاده می شود، باید هر دو این عوامل را در برگیرد. رئومتر چرخشی برشی (DSR) قابلیت اندازه گیری خواص رئولوژی (مدول مختلط،  $G^*$ ) و زاویه فاز ( $\delta$ ) را در دماهای متوسط تا زیاد دارد. مدول مختلط در واقع نمادی از مقاومت کل ماده در برابر تغییر شکل بوده و از دو مؤلفه مدول کشسان ( $G'$ ) و مدول اتلاف ( $G''$ ) تشکیل شده است. زاویه فاز نشانگر مقادیر نسبی تغییر شکل قابل بازیابی و غیر قابل بازیابی ماده گرانروکشسان (قیر) است. همان طور که اشاره شد، قیر در دماهای معمولی گرانروکشسان است. از این رو، با اندازه گیری  $G^*$  و  $G$  می توان تصویر کاملی از خواص کشسانی و گرانرو قیر را به دست آورد.  $G^*$  به تنهایی قابلیت ارائه تصویری از رفتار قیر ندارد و باید از ضریب دلتا نیز استفاده کرد. ابتدا با تنظیم دما و سپس صفر کردن دستگاه، نمونه بین صفحه ها قرار می گیرد. پس از قراردادن نمونه در محل خود، گاف دستگاه تنظیم می شود. برای قیر اولیه در دمای زیاد از صفحه های ۲۵ mm استفاده شد. گاف دستگاه برابر ۱ mm قرار داده شد. تغییر شکل دائمی با نسبت  $G^*/\sin\delta$  رابطه مستقیم دارد و این نسبت باید برای قیر اولیه بیش از ۱ kPa باشد تا نمونه قیر در جاده در برابر ترک های خستگی مقاوم باشد. در پژوهش های اخیر برای بررسی رفتار رئولوژی قیر، نسبت مدول مختلط بر سینوس زاویه فاز حاصل از رئومتر چرخشی به جای آزمون های نقطه نرمی و درجه نفوذ استفاده شده است که برای تعیین کارآمدی قیر در دماهای زیاد و متوسط پاسخ گوست [۱۹،۲۰]. مدول مختلط معیاری برای تعیین مقاومت کل ماده در برابر تغییر شکل

جدول ۱- نتایج آزمون های انجام شده قیر پایه.

قیر پایه	درجه نفوذ در ۲۵°C	نقطه نرمی (°C)	نقطه شکست فراس (°C)	درجه کارایی	شاخص نفوذپذیری
پالایشگاه تهران	۵۲	۴۴	۷	۶۴-۱۰	-۲/۷۶



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نوری برای قیرهای اصلاح شده با مقادیر وزنی مختلف WLPSP: (الف) ۱٪، (ب) ۳٪ و (ج) ۵٪.

### نقطه نرمی قیر

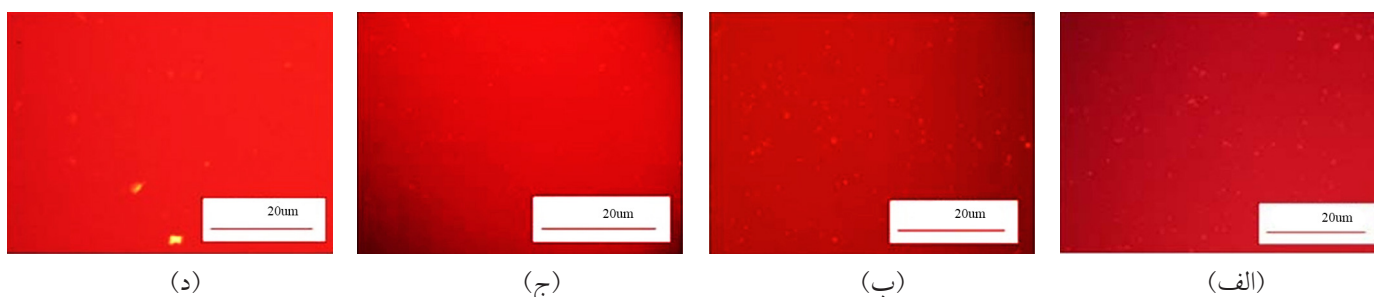
می‌شود. همان‌طور که از نتایج جدول ۲ مشخص است، در تمام نمونه‌ها با افزودن نانوخاک رس نقطه نرمی آمیخته نسبت به قیر پایه افزایش پیدا کرده است، ولی در درصد‌های بیشتر پلیمر مقدار نقطه نرمی افزایش کمتری داشته است. با افزودن نانوخاک رس به دلیل برهم‌کنش بیشتر ذرات با آسفالتن قیر، مخلوط سخت‌تر شده و نقطه نرمی آن افزایش پیدا می‌کند. با اضافه شدن پلیمر به دلیل گرانی کمی آن نقطه نرمی کاهش می‌یابد.

به نظر می‌رسد، نمونه ۲٪ نانوخاک رس و ۱٪ WLPSP خواص بهینه دارند. مقایسه آمیخته‌های اصلاح شده پلیمری با نانوخاک رس و بدون آن نشان می‌دهد، نقطه نرمی برای نمونه‌های دارای نانوخاک رس با نمونه‌های مشابه فاقد آن کمتر است. این کاهش می‌تواند ناشی از دو دلیل باشد. دلیل اول اینکه نانوخاک رس دارای ۳۰٪ مواد اصلاح‌کننده آلی است که گرانی کمی دارند. دلیل دوم، مربوط به ساختار لایه‌ای نانوخاک رس است که در داخل قیر باعث کاهش برهم‌کنش ذرات آسفالتنی و در نتیجه کاهش گرانی می‌شود.

### درجه نفوذ قیر

قیر با درجه نفوذ کم برای مناطق با آب و هوای گرم‌تر یا رفت و آمد بیشتر مناسب است. هر قدر آب و هوا سردتر باشد، باید از قیر با

در جدول ۲ نتایج آزمون نقطه نرمی آمیخته‌های قیری اصلاح شده با پلی سولفید مایع حاصل از ضایعات با درصد‌های متفاوت آمده است. نتایج نشان می‌دهد، نقطه نرمی هر سه نمونه اصلاح شده با پلیمر نسبت به قیر پایه افزایش و نسبت به قیر شاهد کاهش یافته است، بدین معنی که هر سه آمیخته قیر پلیمری نسبت به قیر پایه در برابر تغییرات دما حساسیت کمتری دارند. کمترین حساسیت برای قیر اصلاح شده با ۳٪ پلیمر مشاهده می‌شود. این پدیده می‌تواند به دلیل برقراری پیوندهای شیمیایی و درگیر شدن اجزای قیر و گروه‌های موجود در پلی سولفید حاصل از ضایعات باشد. اثر نرم‌کنندگی پلیمر مایع در درجه نفوذ قیرهای اصلاح شده قابل ملاحظه است. به دلیل گرانی کمی پلیمر مایع استفاده شده، این پدیده قابل انتظار بود و در دمای کم مناسب است. درباره نقطه نرمی نانوخاک رس و قیر فرایند رقابتی بین ماده اصلاح‌کننده نانوخاک رس و اجزای سبک قیر برای اشغال فضای بین لایه‌های صفحه‌های خاک رس وجود دارد. ذرات نانوخاک رس صفحه‌های لایه‌ای شکل هستند که در اثر چرخش حین حرکت و تغییر شکل می‌توانند باعث ایجاد اصطکاک بین صفحه‌های نانوخاک رس و ذرات آسفالتن موجود در قیر شوند. این موضوع موجب افزایش مقاومت در برابر تغییر شکل و افزایش نقطه نرمی



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نوری برای قیرهای اصلاح شده با: (الف) فقط نانوخاک رس و (ب) فقط نانوخاک رس و مقادیر وزنی مختلف WLPSP (ب) ۱٪، (ج) ۳٪ و (د) ۵٪.

جدول ۲- نتایج درجه کارایی قیر و آمیخته‌های قیر.

شاخص نفوذ	درجه کارایی	نقطه شکست فراس (°C)	نقطه نرمی (°C)	درجه نفوذ در ۲۵°C	قیر
-۲/۷۶	۶۴-۱۰	-۷	۴۴	۵۲	پایه
۰/۱۴	۶۴-۱۰	-۵	۵۷	۴۵	شاهد
-۱/۷	۶۴-۱۶	-۱۰	۴۸	۵۱	WLSP ۱%
-۰/۱۳	۷۰-۱۰	-۶	۵۵	۴۸	WLSP ۳%
-۲/۰۵	۶۴-۴	-۱	۴۶	۵۵	WLSP ۵%
۰/۰۳	۷۶-۱۰	-۷	۵۷	۴۳	۲% نانوخاک رس
-۱/۵	۶۴-۱۶	-۸	۴۹	۵۰	WLSP ۱% + ۲% نانوخاک رس
-۲	۶۴-۱۰	-۶	۴۸	۴۴	WLSP ۳% + ۲% نانوخاک رس
-۲/۹	۶۴-۲۲	-۱۳	۴۵	۴۲	WLSP ۵% + ۲% نانوخاک رس

قیر نسبت به قیر شاهد کاهش می‌یابد. همان‌طور که انتظار می‌رود، افزودن نانوخاک رس به قیر موجب افزایش نقطه شکست نسبت به قیر پایه می‌شود که می‌توان آن را به تشکیل پیوندهای فیزیکی بین بخش معدنی آن با قیر نسبت داد. در نمونه‌های اصلاح شده با پلیمر و نانوخاک رس کاهش بیشتر نقطه شکست فراس مشاهده شد که ناشی از برهم‌کنش مناسب پلیمر و نانوخاک رس در محیط قیر است. این پدیده به انتقال بهتر تنش بین قیر و نانوخاک رس و در نتیجه افزایش چقرمگی یا کاهش شکنندگی قیر در دماهای کم بهره‌برداری از قیر در آسفالت منجر می‌شود.

#### شاخص نفوذ قیر

از شاخص نفوذ برای دسته‌بندی قیر استفاده می‌شود و از نتایج آزمون‌های نقطه نرمی و درجه نفوذ به دست می‌آید. مقدار PI می‌تواند برای سفتی قیر در هر دما و زمان بارگیری استفاده شود. همچنین، می‌تواند مشخص‌کننده نوع ذرات در آمیخته‌های قیری در حد محدودی باشد. در جدول ۳ شاخص نفوذ نمونه‌ها نشان داده شده است. اصلاح پلیمری قیر باعث کاهش حساسیت به دما در قیر می‌شود. مقادیر کم و زیاد PI نشان‌دهنده حساسیت زیاد قیر

جدول ۳- مقادیر شاخص نفوذ برخی از انواع قیرها [۴].

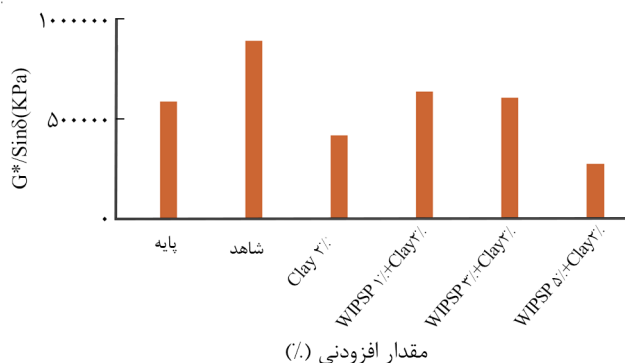
شاخص نفوذ (PI)	نوع قیر
$2 >$	دمیده
$-2$ تا $+2$	پوششی متداول
$< -2$	حساس به دما

درجه نفوذ بیشتر استفاده کرد. همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است، اصلاح‌کننده‌های پلی سولفید با مقادیر ۱ و ۳٪ درجه نفوذ قیر را کاهش و نمونه ۵٪ آن را افزایش داده است. درجه نفوذ برای آمیخته تهیه شده با WLSP با ازدیاد مقدار پلیمر افزایش می‌یابد که به دلیل کاهش گرانیوی قیر و در نتیجه نفوذپذیرتر شدن آمیخته است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد، با افزودن نانوخاک رس به آمیخته‌های قیر-پلیمر درجه نفوذ نسبت به قیر پایه کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار پلیمر در آمیخته شاهد کاهش بیشتر درجه نفوذ مشاهده می‌شود، به طوری که نمونه دارای ۵٪ وزنی پلیمر کمترین مقدار درجه نفوذ را دارد. پلیمر و قیر مواد نرمی هستند، نانوخاک رس ماده جامد لایه‌ای شکل است که لایه شبکه‌ای سطحی با قیر و پلیمر تشکیل می‌دهد و موجب مقاومت در برابر سوزن می‌شود. وجود نانوخاک رس به دلیل اینکه دارای حدود ۳۰٪ اصلاح‌کننده آلی دارای گرانیوی کم است، می‌تواند باعث تغییر خواص مهندسی از جمله افزایش درجه نفوذ شود. اما، به دلیل جذب اجزای قیر و برهم‌کنش ذرات جامد نانوخاک رس با ذرات آسفالتن، ساختار پیچیده‌ای ایجاد می‌شود که در برابر نفوذ سوزن دستگاه تعیین درجه نفوذ در قیر مقاومت می‌کند. پس از ورود پلی سولفید به دلیل گرانیوی کم آن مجدداً درجه نفوذ افزایش می‌یابد. با افزایش درصد پلیمر دوباره به دلیل تشکیل ساختار درجه نفوذ کاهش می‌یابد. به دلیل نحوه و مفهوم آزمون نفوذ این اختلاف با آزمون رئولوژی قابل توجیه است.

#### نقطه شکست قیر

با افزودن پلیمر به قیر به علت گرانیوی کم پلیمر نقطه شکست





شکل ۵-  $G^*/\sin\delta$  برای نمونه‌های اصلاح‌شده با ۲٪ نانوخاک‌رس و WLPSP- نانوخاک‌رس.

### درجه کارایی (PG)

درجه کارایی محاسبه شده با روش گفته شده در بخش تجربی نشان می‌دهد، با اضافه کردن پلی‌سولفید به قیر پایه دمای شاخص از ۱۰-۶۴ به مقادیر کمتر و بیشتر ۱۰-۷۶ و ۱۶-۶۴ جابه‌جایی شود. همچنین، افزایش نانوخاک‌رس به قیر دمای کارایی حداکثر قیر را بهبود بخشید. در مقایسه با قیر اصلاح‌نشده آمیخته‌های قیر- پلیمر-نانوخاک‌رس به مقدار قابل توجهی دمای کارایی حداقل بهتری را نشان می‌دهند. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، این بهبود کارایی ناشی از نقش نانوخاک‌رس در پراکنش ذرات پلی‌سولفید پلیمر در قیر و انتقال تنش مؤثرتر بین زمینه قیر و اصلاح‌کننده نانوخاک‌رس از راه پلیمر است.

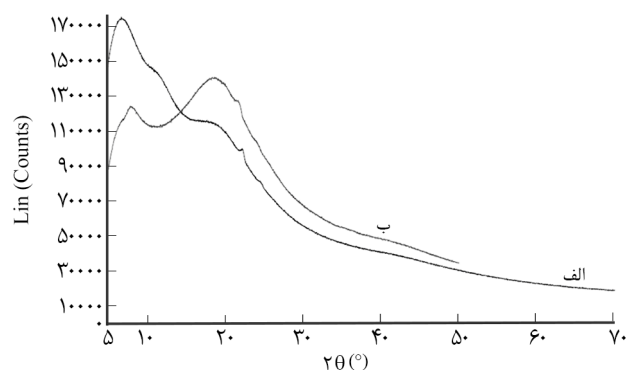
### بررسی XRD

الگوی XRD نانو خاک‌رس حدود ۷° مشاهده می‌شود که در الگوی XRD آمیخته قیر-نانوخاک‌رس این پیک مشاهده نشد (شکل ۳). الگوی XRD آمیخته نسبت به قیر اولیه تفاوتی پیدا نکرده است. می‌توان نتیجه گرفت، نانوخاک‌رس داخل قیر ورقه‌ای شده است و پیک آن به کوچک‌تر از ۵° منتقل شده است. از این رو، مشاهده این پیک خارج از اندازه گیری دستگاه است.

نتایج تحلیل XRD نمونه‌های دارای درصد‌های وزنی مختلف نانوخاک‌رس نشان‌دهنده این است که پیک موجود در منحنی می‌تواند بیانگر ساختار لایه‌ای باشد و موقعیت پیک، کاهش یا افزایش فاصله بین لایه‌ها را نشان می‌دهد. می‌توان گفت، با وجود متفاوت بودن نوع و مقدار نانوخاک‌رس، با انتخاب فرایند و روش اختلاط مناسب، یعنی دما، سرعت و تنش برش مناسب، ساختار پراکنشی دست‌یافتنی است [۱۸].

### بررسی نتایج رئومتر

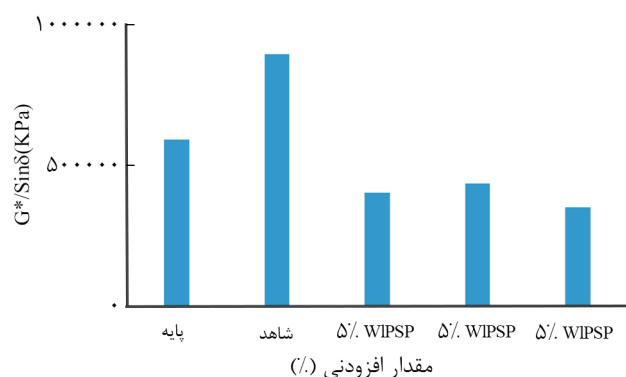
شکل‌های ۴ و ۵ ضریب  $G^*/\sin\delta$  را برای نمونه‌های قیر اصلاح‌شده



شکل ۳- الگوی XRD نمونه‌ها: (الف) نانوخاک‌رس و (ب) آمیخته قیر-نانوخاک‌رس.

به دماست. در جدول ۲ مقادیر شاخص نفوذ محاسبه شده، نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل بهترین PI ۱۳/۰- برای ۳٪ پلی‌سولفید پلیمر تهیه شده از ضایعات به‌دست آمد. مقدار PI مدنظر دلالت بر مقدار کم حساسیت گرمایی قیر دارد و بیانگر این است که قیر یاد شده می‌تواند در مناطق با اختلاف دمای زیاد خواص مطلوب‌تری نشان دهد.

اگر PI با ضریب شدیدتری کاهش داشته باشد، مطلوب است. به‌طور مثال ۲/۹- دو برابر ۱/۵- کاهش خواص به ازای هر درجه افزایش دما دارد. در واقع علت آن به ساختار رزین استفاده شده برمی‌گردد. در PI برابر ۰/۳ با افزایش دما کاهش گرانیروی مشاهده می‌شود، در حالی که نانوخاک‌رس عملکرد متفاوتی دارد. از آنجا که نانوخاک‌رس جامد است و افزایش دما بر خواص رئولوژی آن اثری ندارد. مثبت بودن PI نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های قوی‌تر قیر و نانوخاک‌رس است. مقادیر شاخص نفوذ برای قیرهای پوششی متداول بهتر است، بین ۲+ و ۲- باشد. در نهایت، در این پژوهش ترکیبی به‌دست آمد که در دمای کم اثر بسیار بسزایی روی خواص قیر دارد.



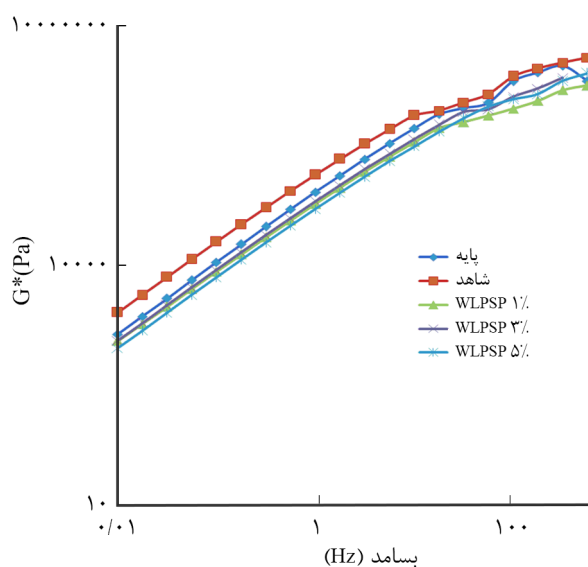
شکل ۴-  $G^*/\sin\delta$  نمونه‌های اصلاح‌شده با WLPSP.

از قیر اولیه خواص رئولوژی کمتری را نشان می‌دهند. البته این رفتار هرچند در دمای زیاد مناسب نیست، ولی در دماهای کم می‌تواند مناسب باشد که در بخش آزمون فراس و درجه کارایی (PG) بحث می‌شود. در نمونه‌های قیر دارای مقادیر مختلف پلی‌سولفید ضایعاتی، همان‌طور که نتایج حاصل از آزمون‌های درجه نفوذ و گرانیوی نشان داده‌اند، نمونه دارای ۳٪ وزنی پلی‌سولفید از ضایعاتی بیشترین مقاومت در برابر تغییر شکل‌های دائمی را نشان می‌دهد و به ترتیب مقادیر ۱ و ۵٪ وزنی مقاومت کمتری در برابر شیار جای چرخ نسبت به ۳٪ وزنی پلی‌سولفید ضایعاتی را به دست می‌دهند.

نکته جالب توجه در شکل‌ها اینکه اثر پیرشدگی (زمانمندی) در نتیجه اختلاط در دمای زیاد روی نمونه شاهد کاملاً مشهود است. از طرفی، وجود پلی‌سولفید مایع ضایعاتی به دلیل گرانیوی بسیار کم آن برخلاف اثر پیرشدگی عمل می‌کند. پیرشدگی باعث افزایش کشسانی  $(G')$  قیر می‌شود که به دلیل تبخیر برخی از اجزای سبک قیر به همراه واکنش‌های فیزیکی بین مولکول‌ها و ذرات آسفالتنی است. پس از وارد شدن پلی‌سولفید ضایعاتی مایع ملاحظه می‌شود، این ماده با آثار پیرشدگی مقابله می‌کند و می‌تواند به دلیل جلوگیری از تبخیر اجزای سبک قیر و جلوگیری از برهم‌کنش ذرات جامد آسفالتنی با یکدیگر و تشکیل شبکه آسفالتنی در محیط قیر باشد. با توجه به سازگاری بخش‌های گوگردی با پلی‌سولفید مایع و وجود ساختارهای تا حدودی مشابه در آسفالتن‌ها این برهم‌کنش‌ها قابل توجه هستند.

در نمودار مربوط به آمیخته‌های قیری (قیرهای اصلاح‌شده با پلیمر و نانوخاک‌رس در پژوهش حاضر) تقریباً روند مشابهی با قیرهای پلیمری بدون نانوخاک‌رس مشاهده می‌شود، با این تفاوت که ۱ و ۳٪ وزنی پلی‌سولفید مایع ضایعاتی کشسانی بیشتری را نسبت به قیر پایه نشان می‌دهند. در حالی که نمونه شاهد ۲٪ وزنی نانوخاک‌رس نیز کشسانی کمتری نسبت به قیر شاهد پیر شده و حتی قیر پایه دارد. افزایش کشسانی در ۱ و ۳٪ وزنی از پلیمر حاکی از برهم‌کنش مناسب بین ذرات آسفالتنی، ذرات نانوخاک‌رس و پلیمر مایع است که مشخص می‌شود، در این ترکیب درصد خواص بهینه‌ای در دماهای کم، متوسط و زیاد بهره‌برداری جاده می‌توان انتظار داشت. شکل‌ها نشانگر این است که نمونه‌های دارای نانوخاک‌رس دارای  $G^*/\sin\delta$  بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها هستند. با توجه به اینکه پلیمر مایع تهیه شده وزن مولکولی زیاد ندارد، انتظار می‌رود، به دلیل داشتن انتهای قطبی قابلیت ورود در میان لایه‌های خاک‌رس و پراکنش مناسب آن‌ها در قیر، توازن مشاهده شده در کشسانی قیر به وجود آمده باشد.

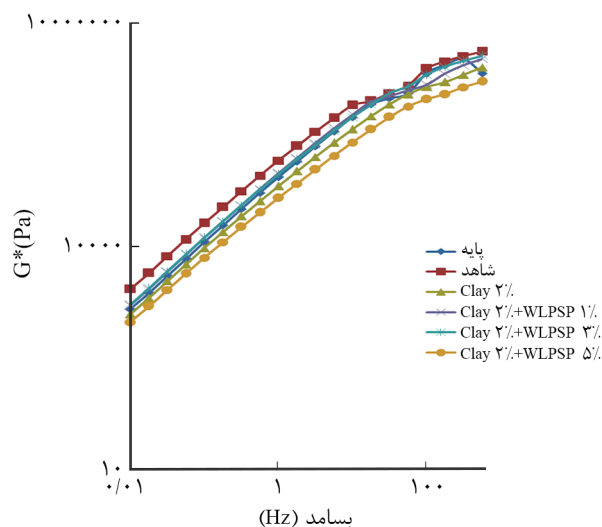
در شکل ۵ نمونه اصلاح‌شده با ۱٪ WLPSP و نانوخاک‌رس در



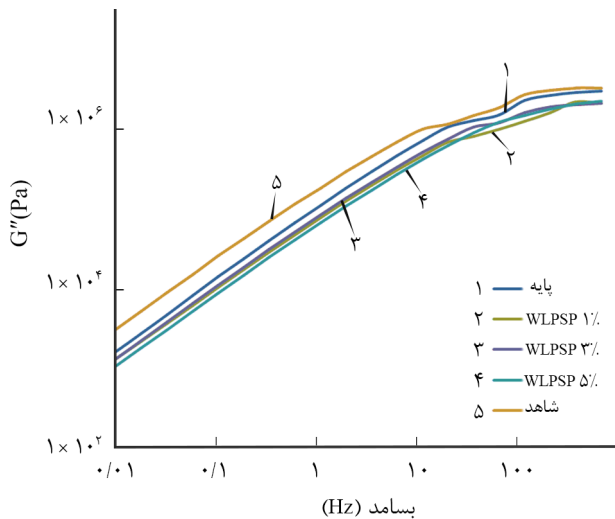
شکل ۶- مدول مختلط برشی نمونه‌های قیری اصلاح‌شده با WLPSP.

با پلی‌سولفید مایع ضایعاتی و آمیخته‌های قیر-نانوخاک‌رس و پلی‌سولفید مایع ضایعاتی نشان می‌دهند. با بررسی نتایج مشخص می‌شود، مقدار  $G^*/\sin\delta$  برای تمام نمونه‌های اصلاح‌شده در دمای محیط بسیار بیشتر از ۱ kPa است. برای نمونه‌های اصلاح‌شده با WLPSP مشاهده می‌شود، نمونه اصلاح‌شده با ۳٪ WLPSP بیشترین مقدار  $G^*/\sin\delta$  را در مقایسه با دو نمونه دیگر نشان می‌دهد.

تنها مشکل به روند معکوس ۱ و ۵٪ وزنی پلیمر مایع باز می‌گردد که می‌تواند به دلیل خطای تجربی یا توازن برهم‌کنش‌های بین پلیمر مایع و اجزای آسفالتنی قیر باشد. این موضوع در بخش‌های بعدی بیشتر بررسی می‌شود. نکته قابل توجه اینکه کلیه قیرهای اصلاح‌شده



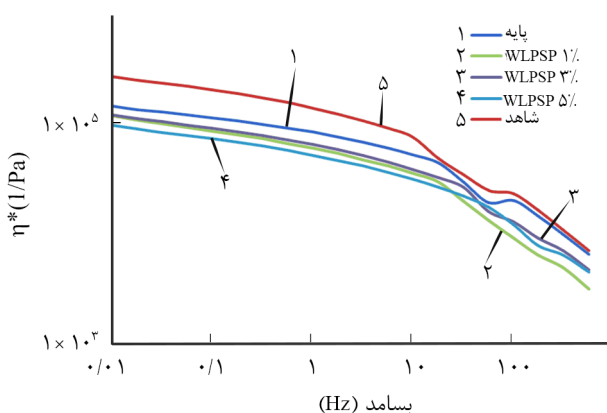
شکل ۷- مدول مختلط برشی آمیخته‌های قیر-پلیمر و نانوخاک‌رس.



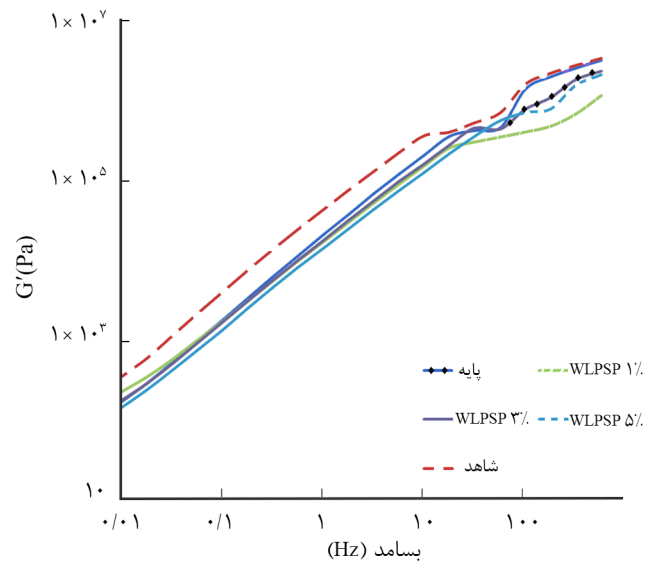
شکل ۹- مدول اتلاف نمونه‌های قیر اصلاح‌شده با پلیمر.

مختلط برشی برای نمونه‌های دارای پلیمر کمتر از قیر پایه است و روند کاملاً مشابه مدول‌های اتلاف و ذخیره است. مقدار ۳٪ وزنی پلی‌سولفون پلیمر مایع حاصل از ضایعات مقدار بهینه است. وقتی رزین وارد می‌شود، در درصد‌های کم به‌عنوان ناخالصی عمل می‌کند و باعث افت زیاد گرانشی می‌شود. در ۳٪ وزنی پلیمر، ذرات پلیمر می‌توانند در سامانه مشارکت داشته باشند. در پاسخ دینامیکی - مکانیکی قیر اصلاح شده ۳٪ وزنی شرایط بهینه با افزایش به ۵٪ وزنی دوباره گرانشی خیلی کم رزین باعث می‌شود، خواص رئولوژی افت پیدا کند. با افزایش نانوخاک‌رس به قیر پلیمر با ۱٪ وزنی مقدار مدول‌های اتلاف و ذخیره نسبت به قیر پایه افزایش یافته است (شکل‌های ۱۱ و ۱۲). حتی از مقدار مدول‌های اتلاف و ذخیره نمونه با ۳٪ وزنی پلیمر نیز بیشتر است. نمونه اصلاح‌شده فقط با نانوخاک‌رس مقدار مدول‌های اتلاف و ذخیره کمتری نسبت به قیر پایه دارد.

کمترین مقدار هر دو مدول مربوط به نمونه ۵٪ است. با توجه



شکل ۱۰- گرانشی مختلط نمونه‌های اصلاح‌شده با پلیمر.

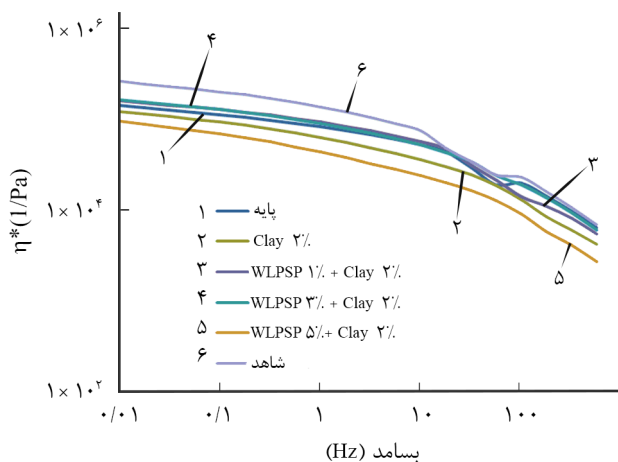


شکل ۸- مدول کشسانی نمونه‌های اصلاح‌شده با پلیمر.

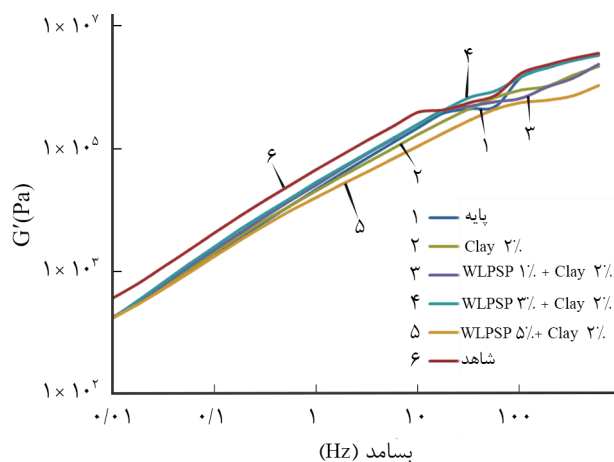
مقایسه با سایر نمونه‌ها خواص بهتری را نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها می‌توان استنباط کرد، نقش نانوخاک‌رس در این ترکیب‌ها انکارناپذیر است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، مدول مختلط نمونه با ۵٪ اصلاح‌کننده پلیمری از سایر نمونه‌ها کمتر و برای نمونه با ۳٪ از سایر نمونه‌های اصلاح شده بیشتر است. در واقع، مدول مختلط برشی مقیاسی از پایداری قیر در برابر تغییر شکل است (مدول سفتی). مدول مختلط برشی، مجموع مدول‌های گرانشی و کشسانی است. هر دوی آن‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابند، زیرا گرانشی با افزایش دما کاهش یافته و از طرفی خاصیت کشسانی قیر نیز کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش دما مدول مختلط برای قیرها به شدت کاهش می‌یابد و تغییرات به‌وجود آمده در قیر در این دماها دائمی است. در شکل ۷ نیز نمونه با مقادیر ۲٪ وزنی نانوخاک‌رس و ۱٪ وزنی پلی‌سولفید پلیمر ضایعاتی مدول مختلط بیشتری به نسبت سایر نمونه‌ها دارد. بدین معنی که مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل نشان می‌دهد.

شکل ۸ تغییرات مدول ذخیره را برای قیرهای اصلاح‌شده پلی‌سولفید با درصد‌های متفاوت نشان می‌دهد. مقدار مدول ذخیره برای تمام نمونه‌های قیر پلیمری نسبت به قیر پایه کمتر است. این روند برای مدول اتلاف و گرانشی نیز دیده می‌شود. این به دلیل گرانشی کمتر رزین در مقایسه با قیر شاهد است. در شکل‌های ۸ و ۹ مقدار مدول نمونه اصلاح‌شده با ۳٪ بیشتر است.

شکل ۱۰ گرانشی مختلط برشی را برای قیر پایه و نمونه‌های اصلاح‌شده با پلیمر نشان می‌دهد. در این شکل نیز مقدار گرانشی



شکل ۱۳- گرانروی مختلط آمیخته‌های قیر-پلیمر-نانوخاک رس.

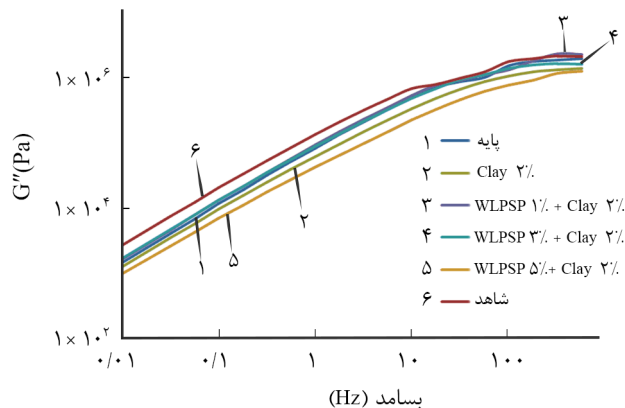


شکل ۱۱- مدول کشسانی آمیخته‌های قیر-پلیمر-نانوخاک رس.

### نتیجه گیری

عکس‌های میکروسکوپ نوری مربوط به نمونه‌های قیر اصلاح شده با پلیمر و پلیمر-نانوخاک رس نشان می‌دهد، پلیمر به راحتی و به خوبی در قیر پخش شده و شبکه پلیمری یکنواخت را ایجاد کرده است. در نمونه‌هایی که نانوخاک رس به آن اضافه شده پلیمر نقش میانجی را میان قیر و نانوخاک رس ایفا می‌کند که سبب پخش پذیری بهتر و ایجاد شبکه‌های یکنواختی می‌شود که باعث بهبودی خواص قیر می‌شود. پلیمر WLPSP موجب افزایش نقطه نرمی و کاهش درجه نفوذ قیر می‌شود که این موضوع خواص قیر را در دمای زیاد بهبود می‌دهد. برای تمام نمونه‌های قیر پلیمری و آمیخته قیر-پلیمر-نانوخاک رس و قیر-نانوخاک رس این آثار مشاهده می‌شود. نمونه‌های اصلاح شده با نانوخاک رس و پلیمر و نانوخاک رس به تنهایی کاهش بیشتر درجه نفوذ را نشان دادند. وجود نانوخاک رس به دلیل اینکه دارای حدود ۳۰٪ اصلاح کننده آلی است، سبب تغییر خواص مهندسی از جمله افزایش درجه نفوذ شده است. ولی، به دلیل جذب اجزای قیر و برهم کنش ذرات جامد نانوخاک رس با ذرات آسفالتن، ساختار پیچیده‌ای تولید شده است که در برابر نفوذ سوزن دستگاه تعیین درجه نفوذ در قیر مقاومت می‌کند. پس از ورود پلی سولفید به قیر به دلیل گرانروی کم آن دوباره درجه نفوذ افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار پلیمر مجدداً به دلیل تشکیل ساختار درجه نفوذ کاهش می‌یابد. با افزایش WLPSP به قیر، شاخص نفوذ قیر افزایش می‌یابد که نشان دهنده کاهش حساسیت گرمایی قیرهای پلیمری و آمیخته‌های قیر-پلیمر و نانوخاک رس حاصل است. نمونه‌های پلیمری تهیه شده همگی دارای مقادیر بسیار بیشتر از ۱ kPa

به مطالب بیان شده انتظار می‌رود، در نمودار گرانروی مختلط برشی (شکل ۱۳) بیشترین مقدار مربوط به نمونه اصلاح شده با ۱٪ وزنی پلیمر و نانوخاک رس است و کمترین مقدار مربوط به نمونه با ۵٪ وزنی پلیمر و نانوخاک رس است. این روند در نمودار کاملاً مشهود است. نمونه با ۲٪ وزنی نانوخاک رس دارای بیشترین گرانروی است، اما با توجه به نمودار  $G^*/\sin\delta$  نمونه با نانوخاک رس و ۱٪ وزنی پلی سولفید مایع ضایعاتی دارای بیشترین مقاومت در برابر تغییر شکل‌های دائمی نسبت به سایر نمونه‌هاست که این به واسطه وجود پلیمر است که با نانوخاک رس و قیر ترکیب بهتری را ارائه می‌دهد. بدین شکل که بین قیر و نانوخاک رس نقش نگه‌دارنده را دارد. یعنی باعث به وجود آمدن زنجیر محکمی از این سه ماده می‌شود. برهم کنش‌های مؤثر میان سامانه سه تایی نانوخاک رس-قیر-پلی سولفید مایع باعث پراکنش بهتر مخلوط می‌شود.



شکل ۱۲- مدول اتلاف آمیخته‌های قیر-پلیمر-نانوخاک رس.

همچنین در نمونه‌های پلیمر به همراه نانوخاکرس، نمونه ۱٪ پلیمر و ۲٪ وزنی نانوخاکرس مقاومت بیشتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد. این نمونه حتی به نسبت نمونه‌های پلیمر بدون نانوخاکرس نیز مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل نشان می‌دهد.

برای نسبت  $G^*/\sin\delta$  بودند. در نمونه‌های قیر دارای مقادیر مختلف پلی سولفید به دست آمده از ضایعات، نمونه دارای ۳٪ وزنی WLPSP بیشترین مقاومت را در برابر تغییر شکل‌های دائمی نشان می‌دهد و به ترتیب مقادیر ۱ و ۵٪ وزنی مقاومت کمتری در برابر شیار جای چرخ نسبت به ۳٪ وزنی پلی سولفید ضایعاتی را به دست می‌دهند.

## مراجع

1. Yousefi A.A., Modified Bitumens, The Second Training Course of Bitumen and Modified Bitumen, Tehran, Iran, 2004.
2. Fakhri M., The Use of Polymers in Improving Properties of Bitumen and Asphalt Mixtures, Ministry of Road and Urban Development, Department of Education, Research and Technology Transportation Research Institute, 2007.
3. The Use of Polymer in Bitumen and Asphalt Mixtures Properties, Technical and Soil Mechanics Laboratory Corporation, Ministry of Transportation, 2006.
4. Yazdi Aznave H., Shirkavand Hadavand B., and Fakhri M., Assessment of PSP Polymer on the Physical and Mechanical Properties of Bitumen, MSc Thesis, Department of Civil Engineering, Khaje Nasreddin Tusi University, 2011.
5. Sadraldini Mehrjerdi M., Modification of Properties of Bitumen and Increase Its Efficiency by the Polymer and Rubber Powder, Seventh Conference of Civil Student, Islamic Azad University of Kashan, Iran, 2001.
6. Rezaeian I., Mohammadi A.M., and Ivani J., Study of Curing Manganese Dioxide on the Properties of Liquid Polysulfide Polymer Mixtures, *College Eng.*, **39**, 129-135, 2005.
7. Matsui T. and Miwa Y., Detection of a New Crosslinking and Properties of Liquid Polysulfide Polymer *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 59-66, 1998.
8. Rezaeian I., Zahedi P., Rezaeian A., Ghadiri M., Mohammadzadeh Honarvar F., and Mohammadi A.H., Optimized Formulation of an Oxidative Curing System for Liquid Polysulfide Sealants Used in Fuel Tanks by D-Optimal Design Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2550-2565, 2011.
9. Shirkavand Hadavand B., Fakhri M., and Yazdi Aznaveh H., Modification of Asphalt Pavement with Polysulfide Polymer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian) **24**, 241-249, 2011.
10. Yazdi Aznaveh H., Shirkavand Hadavand B., and Fakhri M., Comparing the Effect of Polysulfide Polymer and Polysulfide Polymer Synthesized from Waste on Physical and Mechanical Properties of Bituminous Blends, *J. Color Sci. Technol.*, **5**, 137-144, 2011.
11. Ghaffarpour Jahromi S., Mortazavi M., Vosogh S.H., and Ahmadi N.A., Clay Impact on the Behavior of Fatigue and Permanent Deformation of Asphalt, *J. Transportation Eng.*, **11**, 51-65, 2009.
12. You Z., Mills-Beale J., Foley M.J., Roy S., Odegard G.M., Dai Q., and Wei Goh S., Nanoclay-Modified Asphalt Materials: Preparation and Characterization, *Construct. Build. Mater.*, **25**, 1072-1078, 2011.
13. Yao H., You Z., Li L., Wei Goh S., Huei Lee C.H., Khin Yap Y., and Shi X., Rheological Properties and Chemical Analysis of Nanoclay and Carbon Microfiber Modified Asphalt with Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Construct. Build. Mater.*, **38**, 327-237, 2013.
14. Ramezani F. and Jalali Arani A., Effect of Nanoclay Presence on High Temperature Rheological Behavior of Crumb Rubber-Modified Bitumen, *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)*, Kish Island, Iran, 12-14 March, 2012.
15. Asgar F., *The Synthesis of Poly-sulphides Based Liquid Copolymer Ethylene Dichloride Waste and Supplying Sealant with Clay*, MSc Thesis, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran, 2014.
16. Sahebi Z., *Bitumen Produced by Mixing Bitumen and Petroleum Vacuum Residue*, MSc Thesis. Polymer Group. Islamic Azad University, North Tehran Branch, 2004.
17. Kavussi A. and Abdi A., Evaluation of Stripping in Asphalt Pavements Using Abrasion Test, *Modares Civil Eng. J.*, **10**, 123-133, 2010
18. Ghaffarpour Jahromi S., Mortazavi M.R., Vossough S., and Ahmadi N., Effect of Nanoclay Modification on Fatigue and

- Permanent Deformation of Bituminous Binder, *J. Transport. Eng.*, **1**, 51-64, 2010.
19. Yousefi. A.A. Rotational Rheometers and Their Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **4**, 83-92, 2001.
20. Yousefi. A.A., Bitumen Modification Using Wastes of NMP and SBR Plants of BIPC, Report of Project No. 31713103, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2007.
21. Yousefi.A. *Production Polymer-Modified Bitumen Fromvacuum Bottom, PE, SBR and NMP Wastes*, MSc Thesis, Department Chemical Engineering, Islamic Azad University, South of Tehran Branch, 2008.