

اصلاح خصوصیات قیر با نانورس

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم

شماره ۷۸

صفحه، ۹۲-۱۰۵ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۹/۲۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۲/۱۶

سعید غفاریپور جهرمی

دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، لویزان، تهران

مقدمه

رشد روزافزون ترافیک در سال‌های اخیر و افزایش وزن محور وسایل نقلیه، باعث اعمال نیروهای بیشتر بر سیستم روسازی و رویه‌های آسفالتی شده و عمر مفید روسازی را کاهش می‌دهد. از جمله مهم‌ترین خرابی‌های موجود در مصالح آسفالتی، ترک‌های خستگی ناشی از سنگینی بار ترافیک به دلیل کاهش انعطاف‌پذیری در دماهای پایین و تغییر شکل ماندگار ناشی از رفتار ویسکوپلاستیک در دماهای بالا است. این خرابی‌ها با جریان‌های ویسکوپلاستیک، تغییر شکل‌های تراکمی یا برشی، تشکیل میکروتکرک‌ها و گسترش آنها در ارتباط هستند که وابستگی زیادی به حساسیت حرارتی قیر، نوع و مشخصات دانه‌بندی، 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 دارند 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 است. اما این روش نیازمند تکنولوژی جدید و صرف هزینه‌های

چکیده

در این پژوهش با بهره‌گیری از دو نوع نانورس متفاوت و متداول در بهبود خصوصیات مصالح، شامل Cloisite-15A و Nanofill-15، تاثیر نانورس بر حساسیت حرارتی قیر با انجام تست‌های تجربی، مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. بدین منظور با به‌کارگیری یک برنامه آزمایشگاهی مدون و انتخاب یک روش ترمودینامیکی خاص، ابتدا پراکنش و پخش صفحات نانورس در درصد وزنی متفاوت به کمک تکنیک پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس با انجام تست‌های تجربی و سنتی قیر، یعنی درجه نفوذ، نقطه نرمی و خاصیت انگمی، عملکرد نانورس‌های مختلف بر رفتار قیر در درصدهای وزنی متفاوت مطالعه می‌شود. این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که با افزودن نانورس، ویسکوزیته و سفتی قیر افزایش یافته و از انعطاف‌پذیری آن کاسته می‌شود. شدت و میزان تاثیر نانورس تابع نوع و میزان نانورس است. همچنین با کاهش حساسیت حرارتی، مقاومت در برابر پیرشدگی نیز افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: قیر اصلاح شده، نانورس، پیرشدگی، حساسیت حرارتی و خصوصیات رئولوژی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

Saeed_ghf@Srrtu.edu

بسیار است. علاوه بر آن به‌کارگیری افزودنی‌های مختلف چون الیاف طبیعی و مصنوعی، فیلرهای مختلف و دیگر اصلاح‌کننده‌های فیزیکی یا شیمیایی برای بهبود عملکرد مخلوط‌های آسفالتی نیز مدنظر بوده است. از جمله نقایص و ضعف‌های موجود در به‌کارگیری افزودنی‌های مختلف، عدم توانایی آنها در بهبود و رفع تمامی ضعف‌های مخلوط آسفالتی در کاهش حساسیت حرارتی و بروز ترک‌های خستگی، ترک‌های حرارتی و گودافتادگی است. هدف اصلی این پژوهش بررسی تاثیر به‌کارگیری نانورس به‌عنوان نوعی اصلاح‌کننده نوین بر تغییر و اصلاح حساسیت حرارتی و رفتار قیر است.

از آنجا که میکرومکانیسم‌های عمل‌کننده 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، لذا این پژوهش از دیدگاه میکروسکوپی و ماکروسکوپی، تنها با انجام آزمایش‌های سنتی چون درجه نفوذ، نقطه نرمی و شکل‌پذیری، تأثیر نانورس بر رفتار و حساسیت حرارتی قیر را مورد ارزیابی قرار می‌دهد. با هدف بررسی تأثیر نوع و میزان نانورس بر حساسیت حرارتی قیر، این پژوهش در دو مرحله دنبال می‌گردد. در مرحله اول با استفاده از دو نوع نانورس متداول در اصلاح پلیمرها، شامل Cloiste-15A و Nanofill-15، سازگاری آنها با قیر بررسی می‌شود. بدین ترتیب که با به‌کارگیری درصد‌های مختلفی از نانورس و با استفاده از یک روش مناسب اختلاط، پراکنش صفحات نانورس در ماتریس قیری به روش پراش اشعه ایکس ارزیابی می‌گردد. در مرحله بعد با ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت قیر-نانورس، حساسیت حرارتی قیر اصلاح شده با انجام آزمایش‌های تجربی و سنتی چون درجه نفوذ، نقطه نرمی و خاصیت انگمی و در شرایط مختلف پیرشدگی (کوتاه مدت و درازمدت) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

تا کنون تحقیقات متعددی به منظور اصلاح رفتار قیرها با به‌کارگیری مواد مختلف چون فیلرهای مختلف، 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 برمی‌گردد. نخستین پژوهشگری که در این زمینه گزارشی را ارائه داد، ریچاردسون در سال ۱۹۴۱ بود. وی بر این نکته تأکید نمود که فیلر تنها نقش پرکننده نداشته و به‌صورت یک عامل فیزیکی-شیمیایی در مخلوط عمل می‌کند. وی با بررسی تاثیر فیلرهای مختلف چون پودرسنگ سیلیسی، پودرسنگ آهکی و سیمان در مخلوط آسفالتی گرم، دریافت که با کوچک شدن اندازه ذرات فیلر، سطح جانبی (نرمی فیلر) افزایش یافته و ضخامت غشای قیری اطراف سنگدانه‌ها افزایش می‌یابد که باعث مصرف قیر بیشتری می‌گردد [۱]. بررسی عملکرد فیلر بر ملات قیری نشان می‌دهد که فیلر متناسب با خصوصیات فیزیکی نظیر جنس، ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات، سطح ویژه و دانه‌بندی ذرات باعث تغییر ویسکوزیته قیر خالص می‌شود. همچنین با افزودن فیلر، ویسکوزیته قیر کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که حساسیت حرارتی و مقاومت برشی ملات قیری تحت تاثیر نوع و میزان فیلر قرار دارد [۲-۴]. در سال ۱۳۷۴ تحقیقی در دانشگاه صنعتی شریف به منظور بررسی آهک هیدراته به‌صورت دوغاب بر افزایش میزان چسبندگی و کاهش حساسیت رطوبتی انجام گرفت که نشان داد آهک هیدراته باعث افزایش قابل توجه مقاومت مخلوط در برابر رطوبت می‌گردد [۵]. همچنین تحقیقات متعددی در دانشگاه صنعتی امیرکبیر به منظور بررسی اثر آهک و دیگر فیلرها بر عملکرد مخلوط‌های بتن آسفالتی و به‌خصوص مقاومت مارشال و کشش غیرمستقیم در سال‌های اخیر انجام شده که همگی بر تاثیر فیلرهای مختلف دلالت دارد [۶ و ۷].

دالاس و همکارانش در سال ۲۰۰۵ با بررسی تاثیر آهک هیدراته و پودر آهک بر چسبندگی قیر، اندرکنش شیمیایی و فیزیکی این نوع فیلر را مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌های مختلفی با رنومتر برشی دینامیکی و رنومتر تیر خمشی همراه با تست‌های عملکردی چون خستگی و خزش در این بررسی به‌کار گرفته شد. نتایج این بررسی به وضوح نشان داد که فیلر آهک هیدراته، شروع، رشد و توسعه میکروتَرَک‌ها 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

ماندگاری رویه‌های بتن آسفالتی گرم به خوبی شناخته شده است. مخلوط‌های آسفالتی حاوی خرده لاستیک ضمن کمک به محیط زیست، زیر بارهای ترافیکی انعطاف‌پذیرتر بوده و مانع از تردشدگی لایه آسفالتی می‌شود. 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 می‌نماید و آلودگی صوتی ناشی از عبور ترافیک را کاهش می‌دهد (جاذب صدا). ولی خرده لاستیک به تنهایی به عنوان ماده اصلاح کننده با قیر وارد واکنش نمی‌شود و نیازمند افزودن پلیمر وستنانمر ترانس^۱ (مخلوطی از پلیمرهای خطی و مایکروسیلیک) است. این ترکیب با ایجاد پیوند شیمیایی بین قیر اصلاح شده و پودر لاستیک، چسبندگی با سنگ‌دانه را افزایش داده و از آغشته نشدن مصالح به قیر جلوگیری می‌نماید [۱۱].

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 تاثیرگذار باشد. نانورس‌ها، کانی‌هایی هستند که حداقل یکی از ابعاد آنها در حد نانومتر بوده و غالباً به منظور اصلاح خواص پلیمرها به کار گرفته می‌شوند. خالص بودن و ظرفیت تبادل کاتیونی، دو خصوصیت مهم برای موفقیت نانورس‌ها در استحکام پلیمرها محسوب می‌شود. رس ماده ارزان و در دسترس است که می‌توان با تغییر یون‌ها، اشباع کردن آن با عناصر فلزی و ترکیب کردن آن با اسیدها، بعنوان یک کاتالیزور مناسب به کار گرفته شود.

نانوکامپوزیت‌ها مهم‌ترین مصالح از نظر ساختمانی در مقیاس نانو هستند که طول اجزای اصلی آنها در مقیاس نانو می‌باشد. به عبارتی نانوکامپوزیت دلالت بر هر نوع ماده‌ای با محتوایی در اندازه نانومتر در حداقل یک بعد

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 [۸].

در ارتباط با کاربرد پلیمرها باید گفت که این نوع مواد طی فرآیندهای متفاوت و از طریق ترکیب صدها مونومر/مولکول^۱ با یکدیگر و ایجاد زنجیره‌های طولانی از ترکیب آنها تولید می‌گردند. افزاینده‌های پلیمری پس از اختلاط با قیر به صورت شیمیایی با آن ترکیب نشده و حتی قادر به تغییر طبیعت شیمیایی قیر نمی‌باشند. عملی که پلیمرها انجام می‌دهند، تغییر خواص فیزیکی قیرها شامل اصلاح نقطه نرمی، تردشدگی، شکنندگی و بهبود خواص الاستیسیته^۲ می‌باشد. پلیمرها با پخش شدن در قیر به واسطه زنجیره‌های طولانی مولکولی و ایجاد شبکه ماتریسی در بین مولکول‌های قیر، خواص قیر را تحت تاثیر قرار داده و آن را تحت کنترل خود در می‌آورند. یکی از معروف‌ترین اصلاح‌کننده‌ها، کوپلیمر استایرن بوتادین^۳ 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 [۹]. اما با این وجود مشکلات معمول استفاده از قیرهای پلیمری اساساً در موارد زیر بروز می‌کند [۱۰]:

- اختلاط پلیمر استایرن بوتادین و قیر فرآیند ساده‌ای نیست و باید در شرایط کاملاً کنترل شده انجام پذیرد.
- با توجه به شرایط سخت قیر پلیمری، خرید مقادیر کم قیر پلیمری جهت تولید آسفالت اقتصادی نیست.
- به دلیل تفاوت دانسیته قیر و پلیمر، نگهداری قیر پلیمری نیازمند نصب همزن‌های خاصی است تا از دو فاز شدن مخلوط پلیمر و قیر جلوگیری شود.
- شبکه پلیمری ایجاد شده در قیر در زمان ساخت آسفالت و طولانی مدت آن در دمای بالا، تخریب شده و به دو فاز شدن آن می‌انجامد.

استفاده از خرده لاستیک فرسوده^۴ جهت تقویت کارایی و

1. Monomer/Molecules
2. Elastic Recovery/ductility
3. Styrene-butadiene-styrene Block Copolymer
4. Ground Tire Rubber
5. Vestenamer Trans – Polyoctenamer Rubber

با جداسازی صفحات رس از یکدیگر، نانورس به وجود می‌آید که دارای سطح ویژه و فعال بسیار بزرگی بین ۷۰۰ تا $800 \text{ m}^2/\text{gr}$ است. این سطح بزرگ و فعال باعث می‌شود همواره اندرکنش شدیدی بین نانورس و محیط اطراف (مثلاً قیر) وجود داشته باشد. فرآیند و مراحل تبدیل و جداسازی صفحات رس و ایجاد روکش سطحی به نوع ماده ترکیب‌شونده وابسته است [۱۳].

روش ساخت نانوکامپوزیت‌ها با توجه به شکل قرارگیری صفحات، انتخاب می‌شود. شکل ۲ نحوه قرارگیری صفحات در دو نوع ساختار معروف "لایه‌ای"^۱ و "پراکنشی"^۳ را نشان می‌دهد. در ساختار لایه‌ای، جزء آلی بین لایه‌های رس نفوذ می‌کند. در نتیجه فاصله بین لایه‌ها افزایش می‌یابد. اما لایه‌ها هنوز ارتباط فضایی خوبی با یکدیگر دارند و به صورت موازی هستند. در این ساختار فاصله بین لایه‌ای افزایش می‌یابد و زنجیرهای پلیمر بدون جدا کردن کامل لایه‌ها بین آنها نفوذ می‌کنند. در نتیجه یک حالت منظم کریستالی با فواصل تکراری در حد چند نانومتر، بدون توجه به نسبت پلیمر به نانورس ایجاد می‌شود. خواص این نوع نانوکامپوزیت‌ها شبیه سرامیک است.

در ساختار پراکنشی، لایه‌های رس کاملاً از یکدیگر جدا شده 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، رفتار و مقدار نانورس وابسته است و به حدی نیست که اثرات متقابلی بین آنها وجود داشته باشد. این ساختار باعث حداکثر تقویت در بستر پلیمری می‌شود. لذا نوع نانورس اصلاح‌شده باید طوری انتخاب گردد که پلیمر به طور موثر در فضای بین لایه‌ها نفوذ کند و برای قیرها رس آلی^۴ پیشنهاد می‌شود [۱۲].

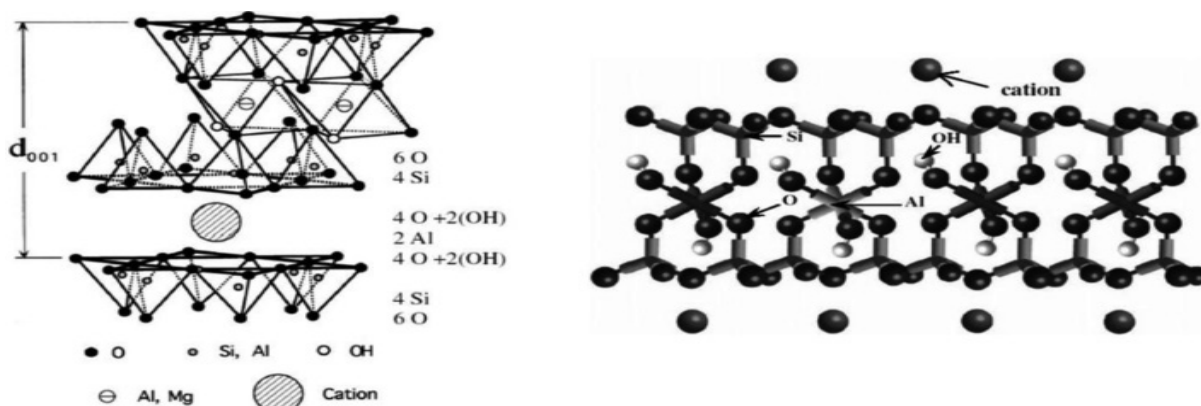
دارد. نانوکامپوزیت‌های پلیمری یکی از بیشترین مواد مورد توجه در سال‌های اخیر هستند به طوری که می‌توان مشخصات فیزیکی پلیمرها را با مقدار بسیار اندکی نانو مواد چون نانورس و پخش ذرات رس در سطح نانو بهبود داد. متغیرهای زیادی بر مشخصات نانوکامپوزیت‌ها اثرگذار هستند که بسیاری از آنها قابل کنترل می‌باشند. این متغیرها به طور کلی شامل نوع ذرات رس، روش آماده‌سازی ذرات رس، انتخاب ترکیبات پلیمر و روش ترکیب کردن پلیمر در نانوکامپوزیت می‌باشند [۱۲].

نانورس

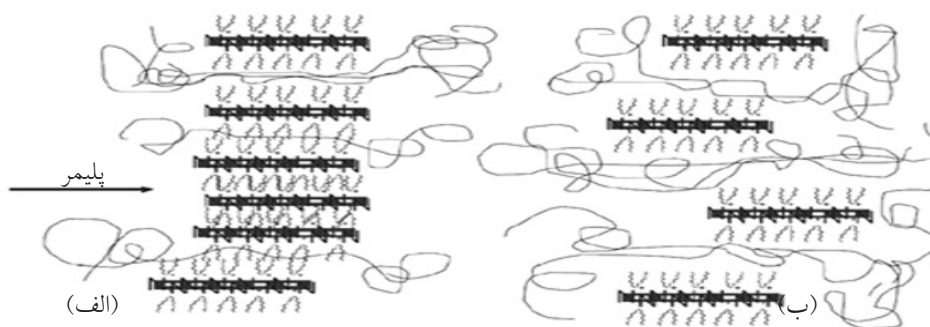
کانی‌های رس با ساختمان بلوری شکل خود، بسته به درجه و میزان خلوص، کاربرد وسیعی در تولید نانوکامپوزیت‌ها دارند. بسیاری از رس‌ها از سیلیکات آلومین تشکیل شده‌اند که ساختاری صفحه‌ای شکل و لایه‌ای دارند و شامل سیلیکا SiO_4 چهاروجهی پیوند یافته با آلومینا AlO_6 هشت‌وجهی در شکل‌های مختلف هستند. شکل ۱ بیان‌گر رس مونتموریونیت است. ضخامت لایه‌ها و صفحات رس حدود یک نانومتر و سطح ویژه بسیار بزرگ و معمولاً بین 100 تا 1500 m^2 است [۱۳].

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 صورت طبیعی با بسیاری از انواع پلیمرها ناسازگار است. شرط لازم برای شکل‌گیری نانوکامپوزیت رس - پلیمر حذف قطبیت رس و ساخت رس ارگانوفیلیک^۱ است. برای دستیابی به این هدف، نیروی مکانیکی به تنهایی کافی نیست و لازم است به منظور جداسازی لایه‌ها، نیروی محرک ترمودینامیکی به صفحات سیلیکات اولیه اعمال شود. نیروی محرک ترمودینامیکی را می‌توان با انتخاب پوشش سطحی فعال مثل صابون‌های کاهنده کشش سطحی که روی هر سطح اعمال می‌شود، ایجاد نمود. 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 [۱۲ و ۱۳].

1. Organophilic
2. Intercalate
3. Exfoliation
4. Organic Clay



شکل ۱- ساختار مونتموریونیت [۱۳]



شکل ۲- ساختار (الف) لایه‌ای و (ب) پراکنشی نانوکامپوزیت رس و پلیمر [۱۲]

بسیار ضروری است و عامل مهم در توسعه نانوکامپوزیت‌ها، توسعه مواد شیمیایی سازگارکننده است. برای ماتریس نانوکامپوزیت می‌توان از پلیمرها یا مونومرها استفاده کرد. در مورد مونومرها عمل پلیمریزاسیون به صورت درجا انجام شده و نانوکامپوزیت رس- پلیمر تشکیل می‌شود. امروزه موفق‌ترین روش ساخت نانوکامپوزیت‌های نانورس، شامل پلیمریزاسیون درجا، مخلوط کردن محلولی و مخلوط کردن مذاب است. مخلوط کردن به روش مذاب معمولاً با به‌کارگیری تجهیزات مرسوم فرآوری پلیمر چون اکسترودر^۱ 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 سازگارنده، برای تولید نانوکامپوزیت نانورس و قیر استفاده می‌شود.

بین ساختار قیر و پلیمر تفاوت فاحشی وجود دارد و قیر نوعی پلیمر بسیار پیچیده است. ساختار پلیمرها به خوبی شناخته شده و می‌توان آنها را بسته به نیاز اصلاح کرد.

به دلیل غیرقطبی بودن اکثر ترکیبات قیر، بهتر است برای اصلاح قیرها از رس آلی استفاده گردد. اگر نانورس کاملاً با قیر سازگار باشد، امکان دستیابی به یک توزیع همگن رس در قیر و در مقیاس نانو با اختلاط سریع 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 به‌طور مناسب بین صفحات با ساختار لایه‌ای یا پراکنشی قرار گیرد، ممکن است بهبود خاصی حاصل نشود [۱۴].

در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی روی پارامترهای کنترل‌کننده ساختار لایه‌ای و پراکنشی مخلوط رس- پلیمر انجام شده است. مهم‌ترین فاکتورهای تاثیرگذار شامل ظرفیت تبادل یونی رس، قطبیت محیط واکنش و ماهیت شیمیایی کاتیون‌های بین لایه‌ای می‌باشد. انتخاب صحیح رس به‌سازی شده برای نفوذ موثر پلیمر، بین لایه‌های رس

1. Extruder

آروماتیک، ساختار ماکرو قیر را به صورت شکل ۳ پیشنهاد داد.

آزمایش‌های تجربی قیر

به منظور بررسی تاثیر نانورس بر مشخصات و حساسیت حرارتی قیر با توجه به امکانات موجود آزمایشگاهی، از آزمون‌های تجربی درجه نفوذ (ASTM -D5)، نقطه نرمی (حلقه و گلوله) (ASTM -D26) و شکل‌پذیری (انگمی) (ASTM- D113) استفاده شد. درجه نفوذ از میانگین ۱۰ بار نفوذ سوزن، نقطه نرمی با یک‌بار آزمایش (دو نمونه همزمان) و خاصیت انگمی نیز با یک‌بار آزمایش (دو نمونه همزمان) تعیین گردید. پدیده پیرشدگی و افزایش درصد وزنی نانورس باعث تغییر حساسیت قیر می‌شود که تاثیر آن بر درجه نفوذ، نقطه نرمی و شکل‌پذیری محسوس می‌باشد. در این پژوهش با تعریف شاخص پایداری نفوذ، شاخص درجه نرمی و شاخص شکل‌پذیری به صورت زیر، این تغییرات مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد:

$$(۱) \times 100 = \frac{\text{درجه نفوذ قیر خالص}}{\text{شاخص پایداری نفوذ}} = \text{نقطه نرمی قیر خالص} - \text{نقطه نرمی قیر پیرشده}$$

(۲) شاخص افزایش درجه نرمی

$$(۳) \times 100 = \frac{\text{شکل‌پذیری تحت شرایط آزمایش - شکل‌پذیری قیر خالص}}{\text{شکل‌پذیری قیر خالص}} = \text{شاخص تغییران شکل‌پذیری}$$

هر چه شاخص پایداری قیر کمتر باشد، به این معنی است که قیر پتانسیل بیشتری برای پیرشدگی دارد و به طور مشابه هر چه شاخص درجه نرمی بزرگ‌تر باشد، نشان از پتانسیل بالای قیر در پیرشدگی دارد. همچنین هر چه شاخص شکل‌پذیری بزرگ‌تر باشد، پتانسیل انعطاف‌پذیر ماندن قیر کاهش می‌یابد.

مواد، مصالح و روش ساخت نمونه‌ها

قیر به کار رفته در این پژوهش از نوع ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران است که از شرکت نفت پاسارگاد تهیه شده است. مشخصات فیزیکی این نوع قیر در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است که فرآیند تقطیر و تجزیه شیمیایی قیر به منظور تعیین ترکیب هیدروکربن‌ها، به دلیل هزینه بالا انجام نشد.

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 شبکه‌ای و با پیوندهای بسیار زیاد هستند. در دمای بالا که قیر ذوب می‌شود، آسفالتین‌ها با یکدیگر پیوندی نداشته و شبکه ضعیفی دارند. لذا طبیعت پیچیده قیر می‌تواند دست‌یابی به یک اندرکنش موفق بین قیر و رس را با مشکل روبرو نماید.

ترکیب شیمیایی قیر

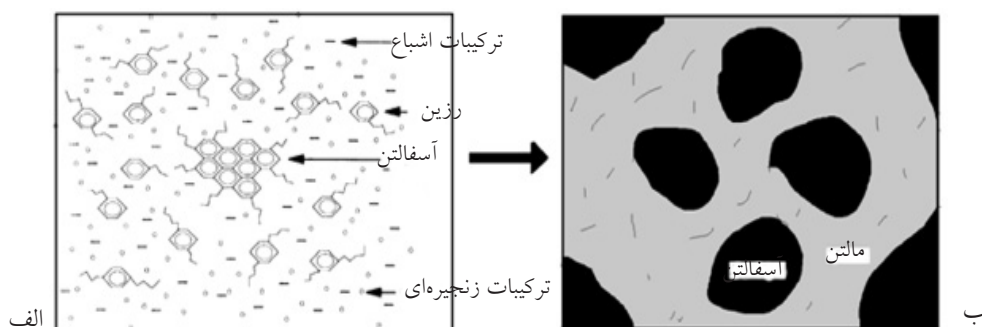
قیر یک ماده مرکب از نفت خام است که به عنوان یک ماده کلئیدی متشکل از دو فاز پیوسته و گسسته شناخته می‌شود. فاز گسسته شامل آسفالتین‌ها از مولکول‌های سنگین و نیمه پلیمری آلیفاتیک و آروماتیک تشکیل شده که به صورت گسسته و همگن و یا به صورت کلاف و گلوله‌ای با پیوند الکتروستاتیک (به شکل خوشه‌ای) در قیر پراکنده شده‌اند. مالتن‌ها فاز پیوسته در قیر هستند که مرکب از روغن‌ها و رزین‌های مختلف می‌باشند [۱۵]. تعیین مولکول‌های قیر یعنی ترکیبات شیمیایی تکراری قیر کار بسیار مشکل و پیچیده‌ای است. جدول ۱ ترکیب عمومی اکثر قیرها را نشان می‌دهد.

تحلیل اشعه ایکس نشان می‌دهد که آسفالتین‌ها دارای الگویی از ورقه‌های آروماتیک به عرض ۹ تا ۱۵ Å و ضخامت ۱۶ تا ۲۴ Å هستند. ذرات آسفالتین به صورت گسترده به یکدیگر چسبیده و خوشه‌های آسفالتین را تشکیل می‌دهند. آسفالتین‌ها با رزین‌هایی که جذب سطحی شده‌اند، ذرات باردار بزرگ‌تری با ابعاد ۱۰ تا ۲۰ nm تشکیل می‌دهند. این ذرات می‌توانند به یکدیگر چسبیده و ذراتی با ابعاد ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ nm تشکیل دهند.

آسفالتین‌ها دارای وزن مولکولی بزرگی نسبت به مالتن‌ها هستند. در نتیجه توده‌های آسفالتین نسبت به فاز مالتن سفت‌تر می‌باشند. ولی فاز مالتن از مولکول‌های ریزتری تشکیل شده و یک فاز مایع با ویسکوزیته زیاد است. ذرات کلئیدی قیر ابعادی بین ۱۰ تا ۱۵ nm دارد که می‌توان با بهره‌گیری از طبیعت انتقال بار الکترونیکی در سیستم‌های

جدول ۱- ترکیب عمومی قیر [۱۵]

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



شکل ۳- ساختار ماکرو و پیشنهادی برای قیر (الف- حالت اولیه و ب- حالت نهایی)

جدول ۲- مشخصات فیزیکی قیر

نوع آزمایش	روش استاندارد	نتیجه آزمایش
نقطه نرمی	ASTM D36	۵۴ °C
نفوذ در دمای ۲۵ °C	ASTM D5	۶۳ dm
درجه اشتعال	ASTM D92	۲۳۱ °C
نشانه نفوذ	**	+ ۰/۴
شکل‌پذیری در دمای ۲۵ °C	ASTM D113	>۱۰۰ cm
نقطه شکست فراس	**	-۱۴ °C
افت حرارتی	ASTM D6	٪ ۰/۰۵
چگالی در دمای ۲۵ °C	ASTM D70	۱/۰۴۵ gr/cm ³
قابلیت حل در سولفورکربن	ASTM D4	حداقل ۹۹/۵٪ وزن
مالتین	**	٪ ۷۵
آسفالتین	**	٪ ۲۷/۲

** بر اساس اطلاعات شرکت تولیدکننده (نفت پاسارگاد)

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس 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 با قیر داشته باشند.

در این پژوهش از دو نوع نانورس معروف به منظور ارزیابی تناسب آنها برای اختلاط با قیر استفاده گردید که با نام‌های تجاری Cloisite-15A (ساخت یک شرکت آمریکایی^۱) و Nanofil-15 (ساخت شرکت آلمانی^۲) شناخته می‌شوند. مشخصات این مواد در جدول ۳ آمده است. علت انتخاب این دو نوع نانورس از بین دیگر نانورس‌ها، سازگاری آنها با مواد غیرقطبی چون قیر است. آنچنان که خواهیم دید

1. Southern Clay Product
2. Sud-Chemie

جدول ۳- مشخصات نانورس‌های مختلف

Nanofil-15	Cloisite-15A	مشخصات
NLS ^۱	MT2EtOH ^۱	اصلاح‌کننده آلی
مونموریونیت	مونموریونیت	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 ^۰ = 28 Å	d ^۰ = 31.5 Å	نتیجه پرتونگاری با اشعه ایکس
٪ ۸۵/۵	٪ ۸۸/۲	حد خمیری
کمتر از ۳٪	کمتر از ۲٪	درصد رطوبت
٪ ۳۵	٪ ۳۰	کاهش وزن پس از احتراق
۵ μm	۲ μm	۱۰ درصد کمتر از
۱۵ μm	۶ μm	۵۰ درصد کمتر از
۲۵ μm	۱۳ μm	۹۰ درصد کمتر از
کرم	سفید	رنگ
این جدول بر اساس اطلاعات شرکت‌های تولیدکننده ارائه شده است [۱۵].		

پرکننده ناسازگار باشند، محصول نهایی به جای نانو با ابعاد میکرو تولید می‌گردد که احتمال دارد اهداف موردنظر را تامین نکند. قیر غیرقطبی، آمورف با ساختار غیرکریستالی و دارای زنجیرهای کمتری در مقایسه با پلی‌اتیلن‌ها است. لذا لازم است برای ایجاد سازگاری بین قیر و نانورس، از فرآیند ترمودینامیکی مناسبی استفاده گردد.

در این پژوهش از روش مذاب برای تولید نانوکامپوزیت قیر- نانورس استفاده می‌شود. در حالت مذاب لایه‌های رس به کمک نیروی برشی، به صورت ورقه‌ای درمی‌آیند که تأثیر آن در تولید نانوکامپوزیت ورقه‌ای نسبت به پلیمریزاسیون درجا بسیار کمتر می‌باشد [۱۶]. در ترکیب قیر و نانورس چند نکته حائز اهمیت است. اول آنکه ذرات و صفحات نانورس باید 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

به منظور تعیین مشخصات خمیری نانورس‌ها، آزمایش حد خمیری روی هر دو نوع نانورس انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. اما تحلیل حد روانی به دلیل مشکلات پیش آمده در ساخت نمونه و محدودیت در مقدار نانورس انجام نشد. بر این اساس با توجه به نتایج آزمایش حد خمیری می‌توان نتیجه‌گیری نمود که حد روانی و دامنه خمیری نانورس‌ها نسبتاً نزدیک به هم و احتمالاً بسیار بالا (بین ۱۰۰ تا ۹۰۰٪) است و از گروه خاک‌های متورمشونده چون مونتموریونیت هستند.

اختلاط نانورس با قیر

نانوکامپوزیت‌ها از ورود زنجیرهای پلیمر در حالت مذاب به داخل لایه‌ها، طی یک فرآیند عملیات حرارتی یا ترمودینامیکی شکل می‌گیرند. این فرآیند معمولاً به صورت اتفاقی یا تحت برش از مخلوط پلیمر و سیلیکات‌های لایه‌ای، در دمایی بالاتر از دمای نرم‌شدن پلیمر انجام می‌شود. بسته به درجه نفوذ پلیمر به درون پرکننده، ساختار متفاوتی حاصل می‌شود که اگر پلیمر و

انتخابی برای درصد وزنی معمولاً برای 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 تحت دمای $105 \pm 5^\circ\text{C}$ کاملاً خشک شدند و سپس با قیر مذاب اختلاط یافتند.

بررسی سازگاری و ساختار کامپوزیت قیر و نانورس

روش پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونیک^۱ ابزارهای اولیه برای تشخیص ساختار نانوکامپوزیت پلیمر- نانورس هستند. روش پراش اشعه ایکس به دلیل سادگی ساخت نمونه، آنالیز سریع و همچنین در دسترس بودن، مناسب‌ترین روش تشخیصی شناخته می‌شود. بدین ترتیب که از روی طیف خروجی این روش، می‌توان میزان فاصله بین لایه‌ای صفحات رس را تعیین نمود. تغییرات در مکان و شدت پیک تفرق 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. با توجه به سادگی نسبی این روش، سه عامل می‌تواند موجب نتیجه‌گیری غلط گردد: اول اینکه معمولاً مقادیر اندکی نانورس درون زمینه پلیمری پخش می‌شود (کمتر از ۱۰٪) و تکنیک پراش اشعه ایکس ممکن است به اندازه کافی نسبت به ساختارهای کریستالی موجود در زمینه پلیمری حساس نباشد. ثانیا هنگامی که زاویه پرتوی تابشی به نمونه کوچک‌تر می‌شود، قسمتی از سطح بازتابش ممکن است شامل نگه‌دارنده نمونه شود، در نتیجه مقدار زیادی نویز و اختلال در زوایای کوچک اتفاق می‌افتد. ثالثاً عمق نفوذ اشعه ایکس با زاویه تفرق نسبت عکس دارد لذا با کوچک شدن زاویه تفرق تنها قسمت کمی از نمونه که در نزدیک سطح است، به‌طور موثر مورد بازتابش قرار می‌گیرد. هرچند روش پراش اشعه ایکس وسیله‌ای برای تشخیص وجود ساختار لایه‌ای می‌باشد، اما هیچ معیاری برای پخش صفحات در اختیار قرار نمی‌دهد و لازم است.

این پژوهش به‌کار گرفته شد:

- استفاده از همزن مناسب (صفحه مدور دیسکی با دندانه‌های قائم).

- کنترل ویسکوزیته مناسب تا قیر کاملاً مذاب و سیال باشد. بدین منظور قیر تا دمای حدود 150°C توسط هیتر برقی گرم شد تا به ویسکوزیته 170 تا 190 cSt برسد.

- کنترل تغییرات دمای اختلاط حداکثر 5°C تا ویسکوزیته ثابت مانده و باعث سوختن قیر نگردد.

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

- سرعت همزن نسبتاً یکسان، یکنواخت و مناسب باشد. سرعت اندک نمی‌تواند تنش برشی لازم در فرآیند ترمودینامیکی اختلاط را فراهم کند و سرعت زیاد نیز پدیده اکسیداسیون و پیرشدگی را تسریع می‌نماید.

لذا نمونه‌های متعددی به روش سعی و خطا بر اساس مطالعات قبلی [۱۶] و مشورت با متخصصان پلیمر و بر اساس تجربیات موجود [۱۷] تهیه شد و با تکنیک پراش اشعه ایکس، کارایی و ساختار نانوکامپوزیت مورد ارزیابی قرار گرفت. با کنترل دمای ذوب قیر و سرعت همزن، پودر نانورس به تدریج و توسط نمک‌پاش به آن اضافه گردید تا از ایجاد توده‌های نانورس در قیر ممانعت شود. جدول ۴ پارامترهای دست‌یابی به اختلاط مناسب را نشان می‌دهد.

جدول ۴- پارامترهای اختلاط نانورس با قیر

نوع پره	دیسک مدور با دندانه قائم
دمای اختلاط	150°C
ویسکوزیته قیر	$170 - 190$ cSt
درصد وزنی	۲، ۴ و ۷٪
سرعت همزن	1500 rpm
مدت زمان اختلاط	$20 - 25$ min

نسبت وزنی نانورس به قیر به دلیل اندرکنش و جذب بالای نانورس با قیر و همچنین تاثیر فوق‌العاده آن در افزایش ویسکوزیته نانوکامپوزیت قیر و نانورس برابر ۲، ۴ و ۷٪ در نظر گرفته شد. این محدوده

1. Methyl, Tallow, Bis-2-Hydroxyethyl, Quaternary Ammonium

2. Nanodispers Layered Silicate, Long Chain Hydrocarbon

3. Transmission Electron Microscopy

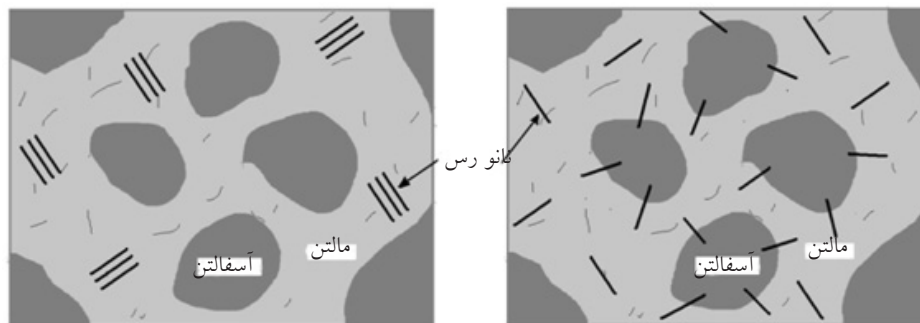
اگر قیر و نانورس به روش صحیح ترکیب شوند، به گونه‌ای که صفحات در بستر قیری پراکنده شوند، به تدریج پیک تفرق از بین می‌رود. اگر صفحات نانورس کاملاً ورقه ورقه و پراکنده شوند، تحلیل پراش اشعه ایکس هیچ نوع پیکی نشان نخواهد داد. به عبارتی فاصله بین لایه‌ها بسیار زیاد است و موازی بودن صفحات از بین خواهد رفت 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 و ۶ نشان‌دهنده نتایج تحلیل پراش اشعه ایکس روی نمونه‌هایی با نسبت وزنی مختلف از نانورس می‌باشد. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که در تمامی نسبت‌های وزنی در هر دو نوع نانورس، هیچ‌گونه پیکی 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.

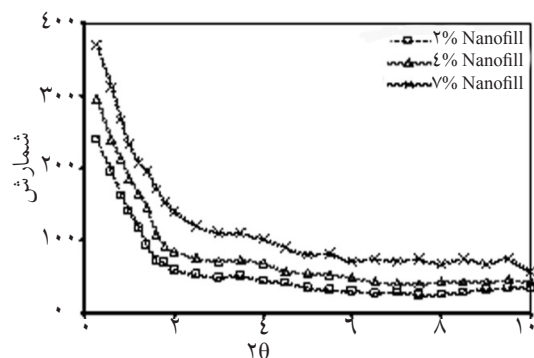
همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، ساختار پراکنشی در پلیمرها باعث بهبود خصوصیات مکانیکی، حرارتی و مقاومتی می‌شود که علت آن توزیع مناسب صفحات نانورس با حداکثر سطح تماس است.

از تکنیک تشخیص میکروسکوپ الکترونیک به عنوان روش مکمل استفاده نمود. میکروسکوپ الکترونیک ابزاری قدرتمند برای تعیین ساختار درونی مواد با ساختار گستره نانو است. اما به کارگیری آن به سادگی تکنیک پراش اشعه ایکس نبوده و آماده‌سازی نمونه برای آن بسیار مشکل و وقت‌گیر است. درحقیقت باید از این دو تکنیک به صورت توأم و به عنوان مکمل یکدیگر استفاده کرد که در این پژوهش به دلیل سادگی تنها از تحلیل پراش اشعه ایکس و با استفاده از دستگاه پیشرفته فیلیپس^۱ دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس (ساخت کشور هلند)، استفاده شد. اگر نانورس به درستی در قیر پخش نگردد 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. تحلیل پراش اشعه ایکس در این شرایط ساختار لایه‌ای دارد و زاویه تفرق که بیان‌گر فاصله بین لایه‌ای است، بزرگ و در اندازه زاویه صفحات رس خواهد بود.

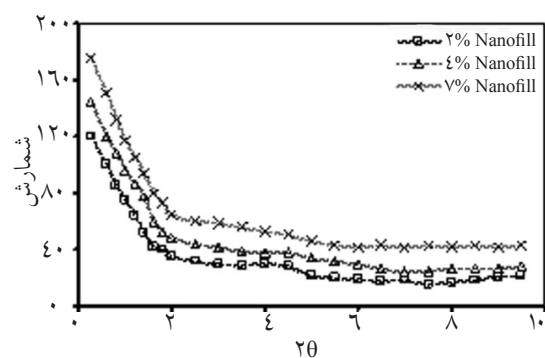
همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، مولکول‌های آسفالتن بزرگ‌تر از مولکول‌های مالتن هستند و به صورت توده‌هایی با قطر متوسط ۱۰-۱۵ nm درون مالتن‌ها پخش شده‌اند. باز شدگی فضای بسیار کوچک صفحات رس امکان تداخل مولکول‌های بزرگ آسفالتن را از بین می‌برد و مولکول‌های مالتن راحت‌تر درون فضای بین لایه‌ای نانورس وارد می‌شوند بنابراین ساختار پیشنهادی برای کامپوزیت ساختار لایه‌ای به صورت شکل ۴ پیشنهاد می‌شود.



شکل ۴- ساختار پیشنهادی برای ساختار پراکنشی و لایه‌ای



شکل ۶- پراش اشعه ایکس روی ترکیبات Nanofill-15



شکل ۵- پراش اشعه ایکس روی ترکیبات Cloisite-15A

بر اساس استاندارد ASTM-D6521 به منظور بررسی رفتار پیرشدگی قیر در طول زمان، نمونه قیر تحت فشار هوای حدود $2/1 \text{ MPa}$ و دمای بالا (90 الی 110 °C) قرار می‌گیرد تا عمل پیرشدگی تسریع گردد. این آزمایش حدود 20 ساعت به طول می‌انجامد و پس از اعمال این فرآیند، خصوصیات قیر، مجدداً تحت آزمایش قرار می‌گیرد. در این پژوهش با توجه به امکانات آزمایشگاهی موجود، اعمال فرآیند پیرشدگی در فشار جو انجام شد.

پس از آماده‌سازی نانوکامپوزیت قیر و نانورس، آزمایش‌های درجه نفوذ، نقطه نرمی و خاصیت انگمی روی آنها انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون‌ها به صورت شاخص پایداری نفوذ، شاخص درجه نرمی و شاخص شکل‌پذیری در شکل‌های ۷ تا ۹ برای تمامی نمونه‌ها در شرایط مختلف پیرشدگی بصورت گراف‌های میله‌ای نشان داده شده است تا مقایسه تغییرات رفتاری قیر آسان‌تر باشد.

افزودن نانورس به قیر باعث تغییرات رفتاری قابل توجهی می‌شود، به طوری که درجه نفوذ و خاصیت انگمی کاهش یافته و نقطه نرمی افزایش می‌یابد. میزان تغییرات، تابع نوع و مشخصات فیزیکی، هندسی و شیمیایی نانورس و همچنین نسبت وزنی نانورس است.

مقایسه نتایج به وضوح نشان می‌دهد که با افزودن نانورس، حساسیت حرارتی قیر کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت وزنی نانورس به قیر، غلظت ذرات در قیر افزایش یافته و ویسکوزیته نانوکامپوزیت قیر و نانورس افزایش می‌یابد که نتیجه آن کاهش حساسیت حرارتی نانوکامپوزیت قیر و نانورس است.

با افزایش درصد وزنی نانورس، منحنی کمی به سمت بالا شیفت پیدا می‌کند، اما شکل ظاهری آنها نسبتاً یکسان است. به علاوه پیک‌های موضعی نیز قابل مشاهده است که بیان‌گر وجود اندکی ساختار لایه‌ای به دلیل جدا نشدن کامل صفحات نانورس طی فرآیند ترکیب است. می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با وجود متفاوت بودن نوع و مقدار نانورس، با انتخاب فرآیند و روش اختلاط مناسب، یعنی دما، سرعت و تنش برشی مناسب، می‌توان به ساختار پراکنشی دست یافت.

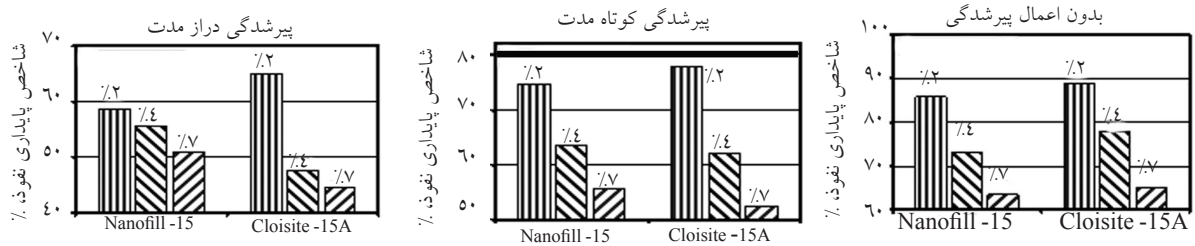
بحث و نتایج

به منظور ارزیابی تاثیر نانورس بر حساسیت حرارتی قیر، آزمایش‌های تجربی و سنتی روی نانوکامپوزیت قیر و نانورس در درصدهای وزنی مختلف انجام گردید. ارزیابی مشخصات رفتاری با توجه به امکانات موجود از نظر پیرشدگی در سه حالت زیر انجام شد:

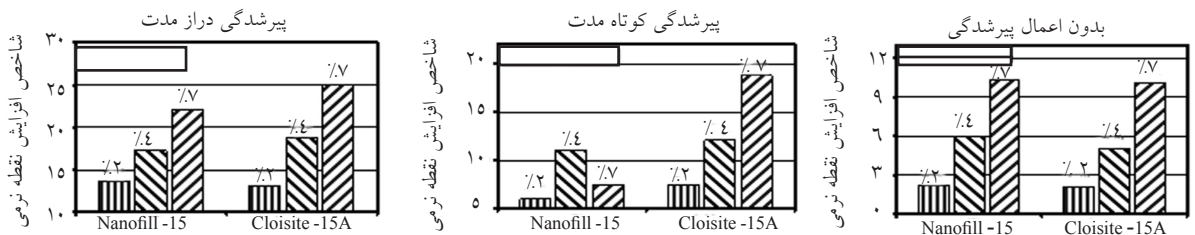
بدون اعمال پیرشدگی: ارزیابی مشخصات رفتاری نانوکامپوزیت قیر و نانورس پس از اختلاط به مدت 20 دقیقه

اعمال پیرشدگی کوتاه مدت: ارزیابی مشخصات رفتاری نانوکامپوزیت قیر و نانورس که پس از اختلاط درون سینی پخش شده و به مدت 2 ساعت در دمای 165 °C در گرم‌خانه قرار گرفته‌اند. در این شرایط فرض می‌شود پیرشدگی کوتاه‌مدت بر نمونه اعمال می‌گردد.

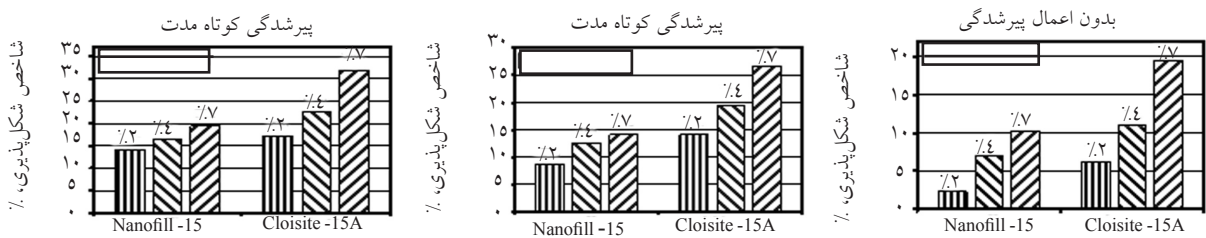
اعمال پیرشدگی درازمدت: ارزیابی مشخصات رفتاری نانوکامپوزیت قیر و نانورس که پس از اختلاط به مدت 12 ساعت در دمای 90 °C در گرم‌خانه قرار گرفته‌اند. در این شرایط پیرشدگی درازمدت بر نمونه اعمال می‌شود.



شکل ۷- تغییرات شاخص پایداری نفوذ متناسب با نوع و مقدار نانورس



شکل ۸- تغییرات شاخص افزایش نقطه نرمی متناسب با نوع و مقدار نانورس



شکل ۹- تغییرات شاخص شکل پذیری متناسب با نوع و مقدار نانورس

ماتریس نانورس- قیر را از لحاظ جذب سطحی مطالعه کرد.

با بررسی اصلاح‌کننده‌های نوین نانورس نتیجه می‌شود که خصوصیات شیمیایی یعنی فعل و انفعالات و اندرکنش آنها با قیر در مقایسه با مشخصات فیزیکی و هندسی چون شکل ذرات، بافت سطحی، دانه‌بندی و سطح ویژه از اهمیت بیشتری برخوردار است.

نانورس در مقایسه با دیگر افزودنی‌های متداول چون آهک هیدراته، تاثیر محسوس‌تری بر مشخصات رفتاری دارد. به طوری که با درصد بسیار کمی نانورس، ویسکوزیته و غلظت نانوکامپوزیت قیر - نانورس به شدت افزایش می‌یابد. این رفتار پیامد عملکرد صفحات نانورس در قیر می‌باشد. صفحات نانورس از یک طرف با سطح ویژه بسیار بالا، سطح فعال بسیار بزرگی با قیر فراهم می‌کند و از طرف دیگر با قرارگیری و پخش در بین مولکول‌های

صفحات نانورس با ترکیبات قیر از طریق جذب سطحی، چسبندگی شدیدی پیدا می‌کند که حاصل آن افزایش ویسکوزیته و غلظت ملات خواهد بود. هرچه نسبت نانورس به قیر بیشتر باشد، این اندرکنش نیز بیشتر می‌شود. لازم به ذکر است که شدت و میزان اندرکنش، تابع نوع و مشخصات قیر نیز می‌باشد که در این پژوهش نوع قیر ثابت است.

جذب سطحی به معنای انتقال یک جز از فاز گاز یا مایع به سطح جامد است. جذب سطحی ناشی از نیروی جاذبه فیزیکی یا شیمیایی است که مقدار آن به طبیعت ماده جذب شده و جسم جاذب وابسته است. قدرت جذب تابع سطح تماس، غلظت، دما، نوع ماده جذب شده و نوع ماده جاذب است. بر این اساس لازم است مشخصات نانورس یعنی ترکیب شیمیایی، قطبیت و سطح الکترون آزاد آن با ترکیبات قیر مورد ارزیابی قرار گیرد تا بتوان اندرکنش

مناسب در بین مولکول‌های قیر، ساختار خوشه‌ای قیر را متحول می‌سازد و همانند یک مسلح کننده عمل می‌کند. نفوذ و پخش صفحات نانورس درون زمینه قیری می‌تواند حرکت ترکیبات قیر را محدود و مسیر حرکت روغن‌های سبک را برای خروج افزایش دهد. در نتیجه خروج روغن‌های سبک قیر و نفوذ اکسیژن را به تاخیر انداخته و مقاومت در برابر پیرشدگی را افزایش می‌دهد. این عملکرد ناشی از مورفولوژی پراکنشی صفحات است.

۴- 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 از خود نشان می‌دهد.

در نهایت می‌توان گفت هرچند به‌کارگیری نانورس در تقویت رفتار و کاهش حساسیت حرارتی قیر بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق مورد تایید است، اما باید در نظر داشت که روند تقویت قیر با نانورس، فرآیند بسیار حساس و پیچیده‌ای است که در حال حاضر تنها در مقیاس آزمایشگاهی و با به‌کارگیری تجهیزات ویژه و انتخاب روش اختلاط مناسب قابل انجام است. هرچند معرفی روش تولید صنعتی نانوکامپوزیت نانورس- قیر نیازمند تحقیقات ویژه‌ای است تا هزینه اصلاح قیر با این روش توجیه اقتصادی داشته باشد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از حمایت مالی و اعتبارات پژوهشی دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی تهران انجام شده و بخشی از آزمایش‌ها با به‌کارگیری امکانات آزمایشگاه روسازی دانشگاه صنعتی امیرکبیر انجام شده است و لازم است از همکاری هر دو دانشگاه تشکر و قدردانی گردد.

قیر، ساختار خوشه‌ای قیر را متحول می‌سازد و همانند یک مسلح کننده عمل می‌کند. این عملکرد ناشی از مورفولوژی پراکنشی صفحات است و اگر چنین مورفولوژی حاکم نباشد، ماده مرکب قیر و نانورس، دارای فازهای جداگانه به ابعاد میکرون خواهد بود.

درصد بسیار کمی نانورس با تغییر حساسیت حرارتی قیر یعنی کاهش درجه نفوذ و شکل‌پذیری و همچنین افزایش نقطه نرمی، حساسیت حرارتی قیر را به شدت کاهش می‌دهد. همچنین نفوذ و پخش صفحات نانورس درون زمینه قیری توانسته است مسیر مارپیچی ایجاد کند که حرکت ترکیبات قیر را محدود کرده 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.

نتیجه‌گیری

اهم نتایج حاصل از تحقیق حاضر ناشی از تاثیر اصلاح کننده نانورس بر رفتار قیر را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

- ۱- با افزودن نانورس به قیر، ویسکوزیته و نقطه نرمی افزایش و درجه نرمی و خاصیت انگمی کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت وزنی نانورس به قیر، شدت تغییرات رفتاری قیر و افزایش ویسکوزیته بیشتر و محسوس تر می‌شود.
- ۲- به‌طور کلی می‌توان گفت نانورس باعث کاهش حساسیت حرارتی قیر می‌گردد. نانورس پایداری قیر را در مقابل پیرشدگی افزایش می‌دهد و هرچه نسبت وزنی نانورس بیشتر باشد، این پایداری و افزایش مقاومت در برابر پیرشدگی (کوتاه مدت و درازمدت) بیشتر است.
- ۳- درصد بسیار کمی نانورس تاثیر بسیار زیادی بر مشخصات رفتاری قیر دارد. صفحات نانورس از یک طرف با سطح ویژه بسیار بالا، سطح فعال بسیار بزرگی با قیر فراهم می‌کند و از طرف دیگر با قرارگیری و پراکنش

مراجع

- [1]. Richardson C. *The Modern Asphalt Pavements*, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1941.
- [2]. Anderson D. and Jeoseph P. "Characterization and Specification of Baghouse Fines", Proc. Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 46, pp 132-159, 1997.
- [3]. Kandhal P. S., "Evaluation of Baghouse Fines in Bituminous Paving Mixtures", Proc. Assoc. Asphalt Paving Technologists, Vol. 50, pp. 150-210, 1981.
- [4]. Lesueur D., and Little D. N. "Effect of Hydrated Lime on Rheology, Fracture, and Aging of Bitumen", Transportation Research Record, 1661, Transportation Research Board, Washington, D.C., pp. 93-105, 1999.
- ۵- طیب س. م. "بررسی پایداری مخلوط‌های آسفالتی در برابر رطوبت"، دانشگاه صنعتی شریف، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۴
- ۶- کیانی، سیامک "اصلاح کیفیت مصالح روسازی آسفالتی با تغییر در نوع و میزان فیلر"، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۸۵.
- ۷- نصراله‌پور م. "بررسی اثرات استفاده از فیلر آهک بر روی مقاومت کششی روسازی آسفالتی"، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۸۲.
- [8]. Dallas N. Little J. and Petersen C., "Unique effects of hydrated kime 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, 2005.
- ۹- نظریگی ا.، "مقایسه تأثیر الاستومرها، ترموپلاست‌ها و ترموپلاست‌ها بر خواص آسفالت" اولین سمینار قیر و آسفالت دانشکده فنی، دانشگاه تهران ایران، ۱۳۷۴.
- [10]. Khodaii A. and Mehrara A., "Evaluation of permanent deformation of unmodified and SBS modified asphalt mixtures using dynamic creep test" Journal of Construction and Building Materials, Volume 23, Issue 7, pp. 2586-2592, 2009.
- [11]. Ghaffarpour Jahromi S. and khodaii A., "Empirical model for determining rutting parameter in rubber modified bitumen", International Journal of Civil Engineering, Vol. 6, No. 4, pp. 246-256, 2008.
- [12]. Pinnavaia T. J. and Beall G. W., *Polymer-clay nanocomposites*, John Wiley and Sons Ltd, England, 2000.
- [13]. Stroeve P. and Ke C., *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, 2005.
- [14]. Ferry J. L. D. , *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [15]. WWW.nanoclay.com
- [16] Rastegar M. and Kokabi M., *The effect of nanoclay on the morphology of polymer/bitumen blend*, 1st International Bitumen Conference, Tehran, Iran, 2008.
- [17]. Roghanizad A. A. and Jalali A., *Bitumen modification using precipitateed calcium carbonate (P.C.C.) Coated with Polymeric Compounds*, 1st International Bitumen Conference, Tehran, Iran, 2008.