

Morphology, Microstructure and Physico-Mechanical Properties of Pasargad Bitumen, Modified by Ethylene-VinylAcetate Copolymer (EVA) and Nanoclay

Iran. J. Polym. Sci. Technol.

(Persian),

Vol. 28, No. 4, 289-299

October-November 2015

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

Arezoo Ghaempour¹, Akram Tavakoli^{1,*}, Mirkarim Razavi Aghjeh^{2,3}, and
Motahareh Mohammadi Roodbari^{2,3}

1. Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335/1996,
Tabriz, Iran

2. Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335/1996, Tabriz,
Iran

3. Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335/1996, Tabriz,
Iran

Received: 29 November 2014, accepted: 23 May 2015

ABSTRACT

Due to the characteristics such as flexibility, adhesion, hydrophobicity and low price, bitumen is used in different construction and insulation industries. The major problem with the bitumen material is its restricted physico-mechanical properties, mainly high temperature rutting and low temperature cracking. The aim of this work was to modify bitumen, produced in Tabriz Pasargad Oil Company, and evaluation of its different properties to make it suitable for the weather conditions of North West of Iran. The physico-mechanical, morphological and rheological characteristics of EVA/Cloisite 15A modified bitumen were studied. Two different feeding instructions were used in the mixing of bitumen with modifiers. In the first method, EVA and Cloisite 15A nanoclay were simultaneously added into the molten bitumen and in the second method, EVA and Cloisite 15A were pre-mixed in an internal mixer before adding the polymer/nanoclay nanocomposite into the molten bitumen. The results showed that addition of nanoclay and polymer into the bitumen, led increased softening point and a decrease in the penetration of base bitumen, in which the extent of changes, was higher for the samples prepared by masterbatch method. The rheological properties of the pre-mixed samples exhibited more improvement and these samples showed more elastic behavior. The results of optical microscopy showed that the pre-mixing of polymer and nanoclay led to a more uniform distribution of the swollen polymer phase at the base bitumen. These samples also showed higher morphology stability than those samples prepared in single step. These effects were related to the probable localization of nanoclay at the interface of the two phases.

Keywords:

modified bitumen,
physico-mechanical
properties,
rheology,
morphology,
EVA/Cloisite 15A

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.tavakoli@sut.ac.ir

شکل شناسی، ریزساختار و خواص فیزیکی - مکانیکی قیر پاسارگاد اصلاح شده با کوپلیمر اتیلن-وینیل استات و نانوخاکرس

آرزو قائم پور^۱، اکرم توکلی^{۱*}، میرکریم رضوی آقچه^۲، مطهره محمدی رودباری^۳

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶/۵۱۳۳۵

۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- دانشکده مهندسی پلیمر، ۳- پژوهشکده مواد پلیمری

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۸، پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۲

چکیده

قیر به دلیل داشتن خواص ویژه از قبیل انعطاف پذیری، چسبندگی، آبگریزی و قیمت به نسبت ارزان، از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای در صنایع مختلف برخوردار است. از ضعف‌های قیر محدود بودن خواص فیزیکی و مکانیکی آن است. از سایر محدودیت‌های آن می‌توان به جریان پذیری در دماهای زیاد و ترک برداری در دماهای کم اشاره کرد. هدف از انجام این پژوهش، اصلاح خواص قیر تولیدی شرکت نفت پاسارگاد تبریز، مناسب برای شرایط آب و هوای شمال غرب کشور ایران و ارزیابی خواص قیر اصلاح شده است. بنابراین، خواص فیزیکی-مکانیکی، رئولوژیکی و شکل شناسی قیر اصلاح شده با پلیمر EVA و نانوخاکرس کلویزیت 15A مطالعه شد. از دو روش مختلف خوراک‌دهی در فرایند اختلاط قیر با اصلاح کننده‌ها استفاده شد. در روش اول، پلیمر و نانوخاکرس جداگانه به قیر اضافه شدند. در روش دوم، ابتدا پلیمر و نانوخاکرس داخل مخلوط‌کن داخلی پیش مخلوط شده و سپس نانوکامپوزیت پلیمر-نانوخاکرس به عنوان اصلاح کننده به قیر در حال اختلاط اضافه شد. نتایج نشان داد، افزودن نانوخاکرس و پلیمر به قیر باعث کاهش پارامتر نفوذ و افزایش دمای نرمی می‌شود، به طوری که مقدار این تغییرات برای نمونه‌های تهیه شده از روش مستریج سازی بیشتر بود. نتایج رئومتری نشان داد، خواص رئولوژیکی نمونه‌های پیش مخلوط شده بهبود بیشتری یافته است و این نمونه‌ها رفتار کشسانی نشان می‌دهند. نتایج میکروسکوپ نوری نشان داد، پیش مخلوط سازی پلیمر و نانوخاکرس باعث پراکنش یکنواخت تر فاز پلیمری متورم در داخل بستر قیر شده و نیز سبب پایداری بیشتر شکل شناسی سامانه شده است. این آثار به قرار گرفتن احتمالی نانوخاکرس در فصل مشترک دو فاز نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی

قیر اصلاح شده،
خواص فیزیکی-مکانیکی،
رئولوژی،
شکل شناسی،
EVA/Cloisite 15A

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.tavakoli@sut.ac.ir

مقدمه

پیوسته تغییر می‌کند [۸]. قیر در دماهای کم رفتار جامد کشسان و در دماهای زیاد رفتار گرانبرو (مایع گونه) نشان می‌دهد، اما در دماهای متوسط در شرایط بارگذاری ترافیکی، رفتار آن برآیندی از رفتار گرانبرو و کشسان (گرانبروکشسان) است [۷]. از جمله مهم‌ترین خواص گرانبروکشسان قیر می‌توان به مدول کشسانی (G')، مدول اتلاف (G'')، مدول مختلط (G^*)، ضریب اتلاف ($\tan\delta$) و گرانبروی مختلط (η^*) آن اشاره کرد. G^* مقاومت کل ماده در برابر تغییر شکل است که به دما و بسامد بارگذاری بستگی دارد، $\tan\delta$ نیز نشان‌دهنده مقادیر نسبی تغییر شکل‌های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر است [۹]. قیر مصرفی در مخلوط آسفالتی باید دارای سختی مناسب باشد تا در برابر تغییر شکل بیش از حد مقاومت کند و نیز باید از کشسانی مناسبی برخوردار باشد که باعث برگشت تغییر شکل به حالت اولیه پس از اعمال بار شود [۱۰، ۱۱].

یکی از روش‌های کارآمد چقرمه کردن قیر، اختلاط آن با پلیمرهاست [۲]. اصلاح قیر با پلیمرها، موجب بهبود خواص گرانبروکشسانی آن می‌شود و آثار مثبتی بر عملکرد آن در دماهای کم و زیاد، مقاومت در برابر شیاردار شدن و ترک‌های گرمایی نیز دارد. همچنین وجود این مواد، مقاومت مخلوط‌های آسفالتی را در برابر خستگی افزایش می‌دهد و چسبندگی قیر را به مصالح زیاد می‌کند. لازمه بروز تغییرات یاد شده، تشکیل شبکه پلیمری به هم پیوسته درون قیر است. تا زمانی که این موضوع محقق نشود، بهبود چشمگیری در خواص قیر ایجاد نمی‌شود [۱۲].

Sengoz و همکاران [۱۳، ۱۴] در پژوهشی خواص و ریزساختار قیرهای اصلاح شده با SBS، EVA و EBA را ارزیابی کردند. مطالعه این پژوهشگران نشان داد، اصلاح قیر با این پلیمرها، خواص رایج قیر را از قبیل پارامتر نفوذ، دمای نرمی و حساسیت دمایی بهبود می‌بخشد. همچنین، نتایج میکروسکوپی فلئوئورسان نمونه‌های اصلاح شده نشان داد، در مقادیر کم پلیمر، فاز پلیمری به طور پراکنده در زمینه پیوسته قیر پراکنده می‌شود. در حالی که در مقادیر بیشتر پلیمر، فازهای پلیمری و قیر به طور هم‌زمان و پیوسته در کنار هم قرار می‌گیرند. با افزایش بیشتر مقدار پلیمر، وارونگی فاز از فاز پیوسته قیر به فاز پیوسته پلیمر اتفاق می‌افتد که وقوع این پدیده، برای قیرهای اصلاح شده پلیمری مطلوب نیست. زیرا جدایی فاز، به ویژه هنگام نگهداری قیرهای اصلاح شده، باعث ناپایداری مخلوط قیر اصلاح شده می‌شود.

ریزساختار قیرهای اصلاح شده پلیمری به شدت تابع زمان است. با گذشت زمان به دلیل اختلاف چگالی قیر و پلیمر، ذرات پلیمر متورم می‌شوند. افزایش حجم داده، نواحی بزرگی را روی سطح قیر

قیر به عنوان ماده‌ای مصرفی از اهمیت و جایگاه خاصی در صنایع مختلف به ویژه راه و ساختمان، برخوردار است. خواص ویژه قیر از قبیل انعطاف پذیری، چسبندگی، آبرگریزی و قیمت به نسبت ارزان، آن را در مقایسه با سایر مصالح برتری داده است. این ماده با وجود سهم کم در نسبت وزنی توده آسفالتی (حدود ۴٪ تا ۶٪)، در استحکام و پایداری پوشش جاده در برابر عوامل فرسایشی نقش مهمی را ایفا می‌کند [۱]. به طور کلی، قیر ترکیبی پیچیده شامل هیدروکربن‌هایی با وزن مولکولی زیاد و مواد غیرهیدروکربنی است [۲]. ترکیب درصد شیمیایی قیر به طور دقیق مشخص نیست، با وجود این، اجزای آن معمولاً در دو دسته اصلی آسفالتن‌ها و مالتن‌ها قرار می‌گیرند. آسفالتن بخش سخت قیر و فاز مالتن بخش روغنی و نرم قیر را تشکیل می‌دهند [۳]. مالتن‌ها نیز به اشباع‌ها، آروماتیک‌ها و رزین‌ها دسته‌بندی می‌شوند. برای ارزیابی عملکرد قیر، خواص گوناگون از قبیل خواص رئولوژیکی، فیزیکی و مکانیکی و ریزساختار آن بررسی می‌شود. از مهم‌ترین خواص فیزیکی-مکانیکی قیرها می‌توان به پارامتر نفوذ و دمای نرمی اشاره کرد. برحسب تعریف، قابلیت نفوذ قیر عبارت از طول مسافتی (برحسب دهم میلی‌متر) است که یک سوزن استاندارد در اثر باری معادل ۱۰۰ g به مدت ۵ s در قیری با دمای 25°C طی می‌کند. به عبارت دیگر، قابلیت نفوذ بیشتر نشان‌دهنده نرم‌تر بودن قیر است [۱]. از سوی دیگر، دمای نرمی قیر که به روش گوی-حلقه ($T_{R\&B}$) ارزیابی می‌شود، عبارت از دمایی است که در آن قیر موجود در حلقه نرم شده، اجازه می‌دهد گوی موجود در سطح قیر از درون حلقه عبور کند [۱، ۴]. این آزمون برای ارزیابی حساسیت قیرها در برابر تغییرات دما انجام می‌گیرد. قیر با درجه نرمی بیشتر، حساسیت کمتری به تغییرات دما دارد [۵].

اغلب قیرهای خالص به دلیل داشتن دمای نرمی کم و درجه نفوذ زیاد، دمای سرویس‌دهی محدودی دارند. همچنین، قیر خواص مکانیکی ضعیفی دارد، به طوری که اغلب قیرهای خالص در دماهای کم سخت و شکننده و در آب و هوای گرم نرم و روان می‌شوند [۲]. طی دهه‌های اخیر، افزایش بار ترافیکی روی مصالح جاده‌ای موجب شده که خواص آسفالت، در طول دوره کارکرد مفید آن دچار تغییرات شایان توجهی شود [۶، ۷]. برای بهبود کیفیت مخلوط‌های آسفالتی در شرایط آب و هوایی متنوع و بار ترافیکی مختلف و نیز افزایش عمر سرویس‌دهی آنها خواص مختلف قیر اصلاح می‌شود [۵]. قیر ایده‌آل باید در دمای‌های معمولی رفتاری ثابت داشته باشد و در دمای اختلاط به ماده بسیار روان تبدیل شود. قیرهای اصلاح نشده معمولاً رفتار ایده‌آل نشان نمی‌دهند و خواص آنها با تغییرات دما

اصلاح قیر با پلیمر EVA و نانوخاک‌های رس مختلف در برخی از منابع بررسی شده است. با توجه به تنوع در درجه‌بندی قیرها برای شرایط آب و هوایی مناطق مختلف و تنوع انواع نانوخاک‌های رس استفاده شده در شرایط مزبور، در این پژوهش سعی شد، با انتخاب قیر تولیدی داخل کشور و مناسب برای شرایط آب و هوایی شمال غرب کشور، خواص فیزیکی- مکانیکی، رئولوژیکی و ریزساختار قیر اصلاح شده با پلیمر EVA و نانوخاک‌رس کلویزیت 15A بررسی شود. همچنین، اثر ترتیب اختلاط پلیمر و نانوخاک‌رس بر خواص نهایی نمونه‌ها ارزیابی شد.

تجربی

مواد

از نوعی قیر با درجه نفوذ ۸۵/۱۰۰ محصول شرکت نفت پاسارگاد تبریز استفاده شد. قیر مزبور با توجه به شرایط آب و هوایی کشور، به‌ویژه منطقه شمال غرب کشور، انتخاب شد. کوپلیمر اتیلن-وینیل استات (EVA) با ۱۸٪ وزنی وینیل استات، چگالی 0.925 g/cm^3 و شاخص جریان مذاب $2/5 \text{ g/10min}$ و نانوخاک‌رس کلویزیت 15A محصول شرکت Southern Clay Product کشور آمریکا از نوع مونت‌موریلونیت طبیعی اصلاح شده با نوعی نمک آمونیوم چهارتایی دی‌متیل تالوی هیدروژن‌زدایی شده بودند. مشخصات قیر استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن مکانیکی با سرعت زیاد مدل Ms-HD1200D ساخت شرکت M TOPS آلمان، مخلوط‌کن داخلی Brabender مدل W50EHT، رئومتر دینامیکی مدل MCR301 ساخت شرکت Anton Paar و میکروسکوپ نوری مدل STMDLX-T-POL ساخت شرکت BELL VIEW ایتالیا به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نمونه‌های قیر اصلاح شده پلیمری (PMB)

نمونه‌های قیر اصلاح شده با پلیمر درون مخلوط‌کن مکانیکی با سرعت زیاد تهیه شدند. بدین منظور، پس از تغذیه قیر خالص به درون محفظه اختلاط و رسیدن دمای قیر به $160 \pm 5^\circ\text{C}$ و سرعت مخلوط‌کن به 3000 rpm پلیمر به مقدار مشخص توزین و به قیر

تشکیل می‌دهند [۱۵]. این پدیده به دلیل جذب روغن (روغن‌های سیر شده، آروماتیک و رزین) به وسیله ذرات پلیمر از زمینه قیر اتفاق می‌افتد [۱۶]. بنابراین با وجود بهبود برخی خواص قیر در اثر افزودن پلیمر، قیرهای اصلاح شده پلیمری پایداری ریزساختار کافی هنگام انبارش ندارند. در دهه اخیر، استفاده از نانوذرات خاک‌رس برای بهبود سازگاری قیر و پلیمر بیشترین توجه را به خود جلب کرده است. پراکنش مناسب این ذرات بسیار ریز، اختلاف چگالی میان پلیمر و قیر پایه را که نیروی محرکه جدایی فاز است، کاهش می‌دهد [۱۱، ۱۷، ۱۸].

Polacco و همکاران [۱۹] اثر ترتیب اختلاط پلیمر و نانوخاک‌رس را روی خواص رئولوژیکی مخلوط سه‌تایی قیر-SBS-خاک‌رس بررسی کردند. نتایج نشان داد، در اختلاط هم‌زمان تمام اجزا، رفتار رئولوژیکی مخلوط سه‌تایی حاصل مشابه با قیر اصلاح شده با SBS است. در حالی که پیش‌مخلوط‌سازی پلیمر و خاک‌رس و سپس اضافه کردن آن به قیر رفتاری مشابه با مخلوط خاک‌رس-قیر نشان داده است. بنابراین می‌توان گفت، ترتیب افزودن ترکیبات اثر مهمی روی ساختار درونی مخلوط‌ها دارد و در نتیجه روی خواص رئولوژیکی اثر می‌گذارد [۱۹، ۲۰].

Sureshkumar و همکاران [۲۰، ۲۱] اثر افزودن دو نوع خاک‌رس کلویزیت 20A و Dellite 43B را به عنوان جزء سوم به مخلوط قیر اصلاح شده با پلیمر EVA بررسی کردند. نتایج نشان داد، خاک‌رس اثر سازگارکنندگی روی قیر و پلیمر دارد و سازگاری زیاد قیر و پلیمر به پراکنش یکنواخت تر پلیمر داخل قیر منجر شده، بنابراین سبب بهبود خواص گوناگون قیر می‌شود. تصاویر میکروسکوپی نشان داد، اضافه کردن نانوخاک‌رس به مخلوط قیر و EVA باعث ریزتر شدن نواحی فازی و پراکنش بهتر پلیمر در بستر قیر می‌شود. مقدار این اثر برای خاک‌رس کلویزیت 20A بیشتر از خاک‌رس Dellite 43B بوده که ناشی از سازگاری بیشتر خاک‌رس اولی با پلیمر EVA است. با توجه به مطالعات انجام شده می‌توان عمده ضعف‌های قیر را حساسیت دمایی زیاد، خاصیت کشسانی کم، محدود بودن دامنه دمایی سرویس دهی و مقاومت کم دانست [۱۲]. قیر اصلاح شده با پلیمر به دلیل سازگاری ضعیف و اختلاف چگالی پلیمر با قیر، مستعد جدایی فاز به‌ویژه در دماهای زیاد است و در نتیجه پایداری انبارش مناسبی ندارد. برای رفع این قبیل مشکلات، برخی پژوهشگران مطالعاتی را در زمینه اصلاح قیر با نانوکامپوزیت پلیمر-نانوخاک‌رس انجام دادند. نوع پلیمر، نوع نانوخاک‌رس، اصلاح سطح نانوخاک‌رس و چگونگی تهیه نانوکامپوزیت‌ها، پارامترهای کنترل‌کننده خواص نهایی مخلوط آسفالت اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلیمر-نانوخاک‌رس هستند [۱۵، ۲۲].

یک یا چند پلیمر گفته می‌شود که معمولاً در محدوده ۳٪ تا ۷٪ وزنی به قیر اضافه شده و باعث بهبود خواص قیر می‌شود [۲،۳،۱۹،۲۰]. با استناد به نتایج سایر پژوهش‌های گذشته در این زمینه، پلیمر EVA در دو مقدار ۳ و ۶٪ وزنی و نانوخاک‌رس به نصف مقدار پلیمر مصرفی، در دو مقدار ۱/۵ و ۳٪ وزنی نسبت به قیر خالص استفاده شدند. اعداد ظاهر شده پس از نمادهای MB و PM به ترتیب معرف درصد نانوخاک‌رس و پلیمر است. نمونه‌های قیر اصلاح شده با پلیمر و فاقد خاک‌رس با نماد PMB و درصد پلیمر به کار رفته در آنها به شکل عدد پس از نماد نشان داده شده‌اند. گفتنی است، نه تنها ورود مواد افزودنی مانند پلیمرها به قیر می‌تواند تغییرات شدیدی در ساختار و خواص قیر ایجاد کند، بلکه گرمادادن و همزدن قیر در مجاورت هوا به مدت طولانی ساختار شیمیایی و داخلی قیر را تغییر می‌دهد [۱۶]. بنابراین، تمام فرایندهای اختلاط و گرمادهی انجام شده روی نمونه‌های قیر اصلاح شده، روی قیر نیز انجام شد تا اثر تضعیف خواص قیر پایه در اثر برش و دمای زیاد از آثار افزودنی‌ها متمایز شود.

آزمون خواص فیزیکی- مکانیکی

آزمون‌های ارزیابی خواص فیزیکی- مکانیکی (خواص کلاسیک قیر) آزمون‌های کلاسیک انجام شده روی نمونه‌های قیر اصلاح نشده، اصلاح شده با پلیمر و اصلاح شده با پلیمر و نانوخاک‌رس شامل آزمون‌های پارامتر نفوذ و دمای نرمی بودند. پارامتر نفوذ قیرهای استفاده شده در عملیات راه‌سازی معمولاً در محدوده ۱۵ تا ۲۰۰ (۰/۱ mm) انتخاب می‌شود. [۱]. این آزمون مطابق با استاندارد ASTM D5 با استفاده از تجهیزات شرکت نفت پاسارگاد تبریز روی نمونه‌های مختلف انجام شد. دمای نرمی قیر به روش گوی و حلقه محاسبه می‌شود [۲]. این آزمون روی نمونه‌های مختلف مطابق با استاندارد ASTM D36 با استفاده از تجهیزات شرکت نفت پاسارگاد تبریز انجام شد.

آزمون‌های ارزیابی خواص گرانش‌کشسان

رفتار رئولوژیکی و خواص گرانش‌کشسان خطی تمام نمونه‌ها با رئومتر دینامیکی ارزیابی شد. خواص رئولوژیکی همه نمونه‌ها در دمای ۵۰°C و با هندسه صفحه‌های موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله صفحه‌های ۱ mm اندازه‌گیری شد. آزمون پیمایش بسامد از ۰/۰۴ Hz تا ۱۰۰ Hz برای تمام نمونه‌ها انجام شد. برای قرارگرفتن پاسخ مواد در ناحیه گرانش‌کشسان خطی در تمام آزمون‌ها از مقدار کرنش ۱٪ استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات قیر استفاده شده تولیدی شرکت نفت پاسارگاد تبریز.

مشخصات قیر	محدوده مجاز	استاندارد ارزیابی ASTM	مقدار اندازه‌گیری شده
نفوذ (۲۵°C)، ۰/۱ mm	۸۵-۱۰۰	D5	۹۹
دمای نرمی، (T _{R&B} , °C) در ۵°C	۴۵-۵۲	D36	۴۵/۲
کشش‌پذیری (cm) در ۲۵°C، سرعت (کشش ۵ cm/min)	>۱۰۰	D113	۱۳۵
دمای اشتعال (°C)	>۲۲۵	D92	۲۷۴

اضافه شد. سپس، مخلوط قیر و پلیمر به مدت ۱ h در شرایط گفته شده در فرایند اختلاط قرار گرفتند. پس از اتمام فرایند، مخلوط حاصل تخلیه و سرد شد.

تهیه نمونه‌های قیر اصلاح شده با پلیمر و نانوخاک‌رس

فرایند اختلاط هم‌زمان قیر با پلیمر و نانوخاک‌رس در همان مخلوط‌کن انجام شد. دو روش مختلف برای اختلاط قیر با مخلوط پلیمر و نانوخاک‌رس انتخاب شد. در روش دومرحله‌ای، ابتدا EVA و کلویزیت 15A با نسبت وزنی ۲ به ۱ به مدت ۱۰ min داخل مخلوط‌کن داخلی Brabender در دمای ۱۷۰°C با سرعت ۶۰ rpm مخلوط شدند تا نانوکامپوزیت کلویزیت EVA-15A تشکیل شود. سپس، نانوکامپوزیت حاصل (مستریج EVA و کلویزیت 15A) به قیر مذاب درون مخلوط‌کن مکانیکی اضافه شد. فرایند اختلاط به مدت ۱ h در همان مخلوط‌کن مکانیکی با شرایط فرایندی مشابه با نمونه‌های حاوی فقط پلیمر ادامه یافت. نمونه‌های تهیه شده از این روش با نماد MB مشخص شدند.

در روش دوم، پس از رسیدن دمای قیر به ۱۶۰±۵°C و سرعت مخلوط‌کن مکانیکی به ۳۰۰۰ rpm، پلیمر و خاک‌رس جداگانه به قیر اضافه شدند. بدین ترتیب که ابتدا EVA به قیر اضافه شد و پس از ۳۰ min اختلاط، نانوخاک‌رس به مخلوط اضافه شد و فرایند اختلاط به مدت ۳۰ min دیگر ادامه یافت. نمونه‌های تهیه شده از این روش با نماد PM مشخص شدند. با توجه به تعریف، واژه قیر اصلاح شده پلیمری (PMB, polymer modified bitumen) به ترکیبی از قیر و

ارزیابی ریزساختار و پایداری ریزساختار نمونه‌ها

ریزساختار و پایداری آنها در نمونه‌های حاوی پلیمر با میکروسکوپ نوری ارزیابی شد. این میکروسکوپ مجهز به دوربین رقمی با سرعت عکس‌برداری زیاد است و امکان مشاهده ریزساختار نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی‌های مختلف را فراهم می‌کند. برای تصویربرداری میکروسکوپ نوری، نمونه‌ها بین دو لامل از جنس کوارتز قرار گرفتند و تصویربرداری در دمای 163°C روی صفحه‌ای داغ، از تمام نمونه‌ها انجام شد. از هر نمونه تهیه شده در دو نوبت، یک‌بار بلافاصله پس از اتمام فرایند اختلاط و یک‌بار پس از نگه‌داری نمونه‌های تهیه شده به مدت 24 h در دمای 163°C درون گرم‌خانه خلاء، تصویربرداری انجام شد.

نتایج و بحث

خواص فیزیکی-مکانیکی

اثر افزودن پلیمر EVA و نانوخاک‌رس کلوزیت 15A بر خواص فیزیکی-مکانیکی قیر تولیدی شرکت نفت پاسارگاد تبریز بررسی شد. خواص فیزیکی-مکانیکی (خواص کلاسیک) انجام شده روی نمونه‌ها شامل آزمون نفوذ و دمای نرمی بودند. نتایج آزمون‌های کلاسیک انجام شده روی نمونه‌های قیر اصلاح شده با مقادیر 3 و 6٪ وزنی از پلیمر EVA در **جدول 2** آمده است. افزودن پلیمر به قیر خالص باعث کاهش پارامتر نفوذ و افزایش دمای نرمی آن شده است که مقدار این تغییرات با ازدیاد مقادیر پلیمر افزایش یافته است. علت کاهش درجه نفوذ و افزایش دمای نرمی را می‌توان به افزایش گرانروی قیر هنگام اضافه شدن پلیمر به آن نسبت داد. با اضافه شدن پلیمر به داخل قیر، گرانروی مخلوط افزایش می‌یابد که در نهایت موجب سفتی، کاهش درجه نفوذ و افزایش دمای نرمی قیر می‌شود. جدول 3 نتایج آزمون‌های کلاسیک انجام شده روی نمونه‌های قیر اصلاح شده با درصد‌های مختلف از پلیمر و نانوخاک‌رس، تهیه شده به دو روش مختلف اختلاط را نشان می‌دهد. افزودن هم‌زمان قیر و پلیمر نیز سبب کاهش پارامتر نفوذ و افزایش دمای نرمی شده است.

جدول 3- خواص فیزیکی-مکانیکی (خواص کلاسیک) نمونه‌های قیر اصلاح نشده و اصلاح شده با EVA و نانوخاک‌رس.

مشخصه	قیر خالص ^۱ ۸۵/۱۰۰	قیر خالص ^۲ ۸۵/۱۰۰	PMB3	PMB6
پارامتر نفوذ (0.1 mm) (25°C)	۹۹	۴۹	۲۸	۲۶
دمای نرمی ($^{\circ}\text{C}$)	۴۵/۲	۵۴	۷۱	۸۰

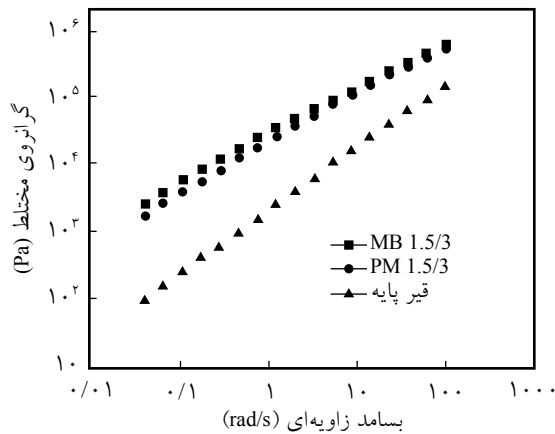
(۱) پیش از اعمال گرما و برش و (۲) پس از آن.

اضافه شدن فاز جامد شکننده خاک‌رس به داخل فاز گرانروکشسان و چقرمه قیر باعث سفت‌تر شدن قیر، کاهش پارامتر نفوذ و افزایش بیشتر دمای نرمی می‌شود. با مقایسه نتایج به دست آمده برای مخلوط قیر با پلیمر و نانوخاک‌رس با نتایج قیر خالص می‌توان دریافت، مقدار زیادی از کاهش درجه نفوذ به آثار گرما و برش اعمال شده روی قیر پایه مربوط است، در حالی که افزایش دمای نرمی بیشتر در اثر افزودنی‌های قیر شامل پلیمر و ترکیب پلیمر با نانوخاک‌رس قرار می‌گیرد. همچنین نتایج **جدول 3** نشان می‌دهد، مقدار کاهش پارامتر نفوذ برای نمونه‌هایی که در آنها پلیمر و نانوخاک‌رس جداگانه به قیر اضافه شده‌اند (نمونه‌های PM)، نسبت به نمونه‌هایی که در آنها پلیمر و نانوخاک‌رس پیش‌مخلوط شده (نمونه‌های MB) و سپس به قیر اضافه شده‌اند، بیشتر است.

هنگام اضافه شدن پلیمر به قیر، زنجیرهای فاز پلیمری با جذب فاز ملتن قیر امکان به هم پیوستن ذرات معلق آسفالتن را فراهم می‌سازند و با ایجاد شبکه‌ای مستحکم داخل زمینه قیر باعث سفت‌تر شدن و کاهش نفوذپذیری آن می‌شوند. صفحه‌های نانوخاک‌رس نیز با ایجاد شبکه‌های جامدگونه بر سختی نمونه‌ها می‌افزایند. افزون بر این، نحوه اختلاط قیر با پلیمر و نانوخاک‌رس نیز روی مقدار کاهش درجه نفوذ، به‌ویژه در مقادیر کم پلیمر (۱/۵٪ وزنی پلیمر) اثر گذاشته است. نمونه PM/1.5/3 در مقایسه با نمونه MB/1.5/3، به دلیل احتمالی داشتن نواحی فازی بزرگ‌تر غنی از آسفالتن، سفت‌تر بوده، در برابر نفوذ مقاوم‌تر است. در نمونه‌های حاوی ۶٪ پلیمر، به

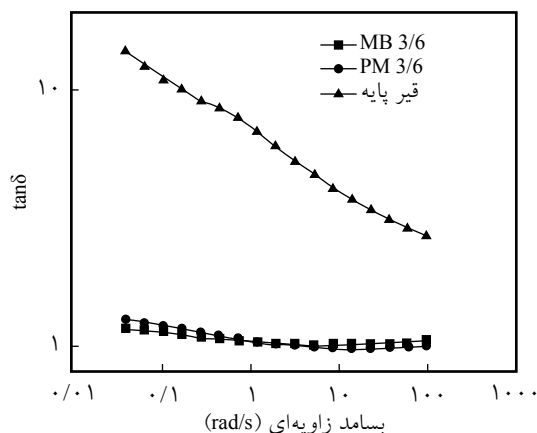
مشخصه	قیر خالص ^۱ ۸۵/۱۰۰	قیر خالص ^۲ ۸۵/۱۰۰	PM/1.5/3	MB/1.5/3	PM/3/6	MB/3/6
پارامتر نفوذ (0.1 mm) (25°C)	۴۹	۹۹	۲۶	۳۲	۲۷	۲۸
دمای نرمی ($^{\circ}\text{C}$)	۵۴	۴۵/۲	۷۲	۷۵/۳	۷۸/۹	۸۹/۶

(۱) پیش از اعمال گرما و برش و (۲) پس از آن.



شکل ۲- مدول مختلط برای نمونه‌های قیر اصلاح شده با ۱/۵٪ نانوخاک‌رس و ۳٪ از EVA به دو روش مختلف.

جذب اجزای سبک قیر متورم شده و شبکه کشسان در داخل قیر ایجاد می‌کند که این شبکه با گسترده شدن در سراسر زمینه قیر در بسامدهای کم، بیشتر فرصت ایفای نقش و اثرگذاری روی خواص نهایی را پیدا می‌کند. در بسامدهای زیاد، گرانیوی زیاد قیر پایه، اثر شبکه پلیمری را کم می‌کند. بنابراین، اختلاف در خواص رئولوژیکی قیر پایه و قیر اصلاح شده در کل محدوده بسامد به ویژه در بسامدهای کم محسوس‌تر است. در هر دو غلظت، مقدار این تغییرات برای نمونه‌های تهیه شده از روش مستریج‌سازی بیشتر از نمونه‌هایی بوده که در آنها پلیمر و نانوخاک‌رس جداگانه به داخل قیر افزوده شده‌اند. به عبارت دیگر، پیش‌اختلاط پلیمر و نانوخاک‌رس و سپس اضافه شدن آن به قیر، اثر بیشتری بر افزایش خواص رئولوژیکی قیر دارد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، اختلاف در رفتار رئولوژیکی برای نمونه‌های تهیه شده با ترتیب خوراک‌دهی متفاوت در مقادیر زیاد پلیمر و نانوخاک‌رس بسیار جزئی است (MB/3/6 و PM/3/6). با افزایش مقدار پلیمر به ۶٪، احتمال تغییر ریزساختار به هر دو فاز



شکل ۳- ضریب اتلاف برای نمونه قیر اصلاح شده با ۳٪ نانوخاک‌رس و ۶٪ از EVA به دو روش مختلف.

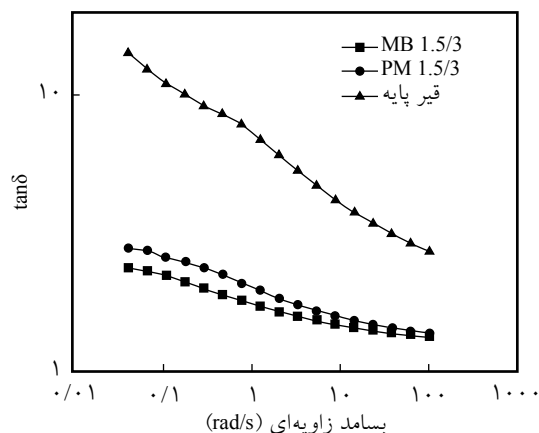
علت حجم زیاد فاز پلیمری متورم از مالتن در زمینه قیر، اثر روش اختلاط روی پارامتر نفوذ ناچیز است و این پارامتر بیشتر به وسیله مقدار پلیمر تحت تأثیر قرار گرفته است. بنابراین، اختلاف محسوسی در مقدار درجه نفوذ برای دو نمونه مشاهده نمی‌شود.

دمای نرمی نمونه‌های مستریج در مقایسه با نمونه‌هایی که جداگانه به قیر اضافه شدند، افزایش بیشتری نشان می‌دهد. افزایش بیشتر دمای نرمی برای نمونه‌های مستریج حاکی از برهم‌کنش قوی‌تر بین نانوصفحه‌های خاک‌رس و زنجیرهای پلیمری در این حالت است. پیش‌مخلوط‌سازی پلیمر و نانوخاک‌رس باعث می‌شود تا احتمال کشیده شدن نانوصفحه‌های خاک‌رس به داخل فاز پلیمری بیشتر شده و در نتیجه خاک‌رس در این حالت برهم‌کنش بهتری با پلیمر داشته باشد. بنابراین، وجود شبکه مستحکم پلیمری از یک سو و نیز پراکنش بهتر نانوصفحه‌های خاک‌رس از سوی دیگر باعث افزایش بیشتر دمای نرمی نمونه‌ها شده است.

خواص رئولوژیکی

برای بررسی اثر افزودن پلیمر و نانوخاک‌رس و نیز اثر ترتیب اختلاط این دو جزء، روی خواص رئولوژیکی قیر، مقادیر مدول مختلط و ضریب اتلاف برای نمونه‌های قیر اصلاح شده ارزیابی شدند. **شکل‌های ۱ تا ۴** اثر افزودن هم‌زمان پلیمر EVA و نانوخاک‌رس کلویزیت 15A به قیر را در دو ترکیب درصد مختلف، به ترتیب روی ضریب اتلاف ($\tan\delta$) و مدول مختلط (G^*) قیر اصلاح شده نشان می‌دهند.

نتایج نشان می‌دهد، در هر دو ترکیب درصد با اضافه شدن پلیمر و نانوخاک‌رس ضریب اتلاف قیر به شدت کاهش و مدول مختلط آن افزایش چشمگیری در کل محدوده بسامد یافته است. EVA با



شکل ۱- ضریب اتلاف برای نمونه‌های قیر اصلاح شده با ۱/۵٪ نانوخاک‌رس و ۳٪ از EVA به دو روش مختلف.



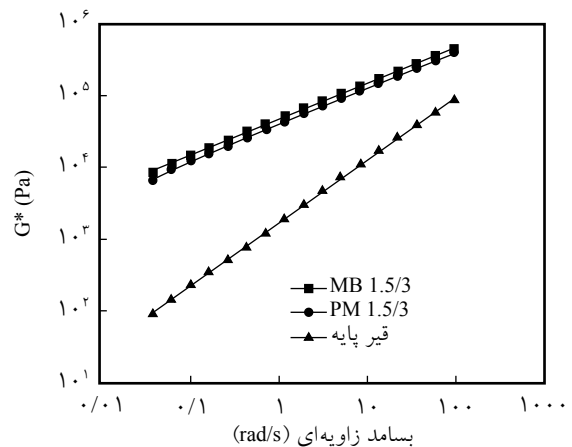
شکل ۶- الگوی ساختار قیر-نانو خاک رس-پلیمر .

میان صفحه‌های نانو خاک رس و جدا شدن صفحه‌های نانو خاک رس از یکدیگر را نشان می‌دهد.

نکته شایان توجهی که هنگام اصلاح قیر با نانو خاک رس وجود دارد، اینکه اثر نانو خاک رس روی خواص رئولوژیکی قیر به دو عامل مهم بستگی دارد. یکی نوع خاک رس و مقدار سازگاری آن با قیر و دیگری فرایند اختلاط برای دستیابی به پراکنش خوب از نانو خاک رس در داخل قیر است که نقش مهمی در بهبود خواص قیر دارد. پس از اضافه کردن خاک رس به داخل قیر با اعمال نیروی برشی خاک رس لایه لایه می‌شود. خاک رس مخلوط شده با قیر ممکن است، بر اساس مقدار قطبیت آن در فصل مشترک میان آسفالتن و مالتن یا در ماتریس مالنتی قرار گیرد [۲۳-۲۵]. الگوی ریزساختار این حالت در **شکل ۶** نشان داده شده است.

میکروسکوپی نوری

ریزساختار و نیز پایداری ریزساختار نمونه‌ها به روش میکروسکوپ نوری بررسی شد. **شکل ۷** تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های قیر اصلاح شده با پلیمر و نانو خاک رس، تهیه شده به دو روش اختلاط را بلافاصله پس از اختلاط و پس از نگه‌داری به مدت ۲۴ h در دمای ۱۳۳°C نشان می‌دهد. در این تصاویر، نواحی با رنگ روشن غنی از پلیمر یا پلیمر متورم شده با فاز مالتن قیر و نواحی با رنگ تیره غنی از آسفالتن (قیر) هستند. پلیمر با بخش سنگین قیر یعنی آسفالتن ناسازگار است، ولی با بخش روغنی آن یعنی مالتن، که



شکل ۴- مدول مختلط برای نمونه قیر اصلاح شده با ۳٪ نانو خاک رس و ۶٪ از EVA به دو روش مختلف.

پیوسته یا تبدیل فاز پلیمری متورم به فاز زمینه پیوسته وجود دارد. در این شرایط، مقدار پلیمر کنترل‌کننده رفتار مخلوط خواهد بود و ترتیب خوراک‌دهی اثر محسوسی بر رفتار آن نخواهد داشت.

در نمونه‌های مستریچ، به‌ویژه نمونه حاوی ۳٪ پلیمر، به دلیل پیش مخلوط‌سازی نانو خاک رس با پلیمر، ابتدا نانو صفحه‌های خاک رس از راه ورود زنجیرهای پلیمری متورم از مالتن قیر، از هم جدا شده و سپس با تشکیل شبکه‌های شبه جامد داخل زمینه قیر، به بهبود بیشتر رفتار کشسانی قیر کمک می‌کنند. افزون بر این، وجود نانو صفحه‌های خاک رس به برهم کنش بهتر زنجیرهای پلیمری با بخش روغنی قیر نیز کمک کرده، به جذب بیشتر فاز روغنی مالتن به وسیله پلیمر کمک می‌کنند و همانند پلی رابط برای انتقال بهتر تنش بین دو فاز آسفالتن و مالتن در قیر عمل می‌کنند و از این راه نیز باعث بهبود رفتار کشسان قیر می‌شوند. **شکل ۵** الگوی وجود پلیمر



شکل ۵- الگوی وجود زنجیرهای پلیمر میان صفحه‌های نانو خاک رس.

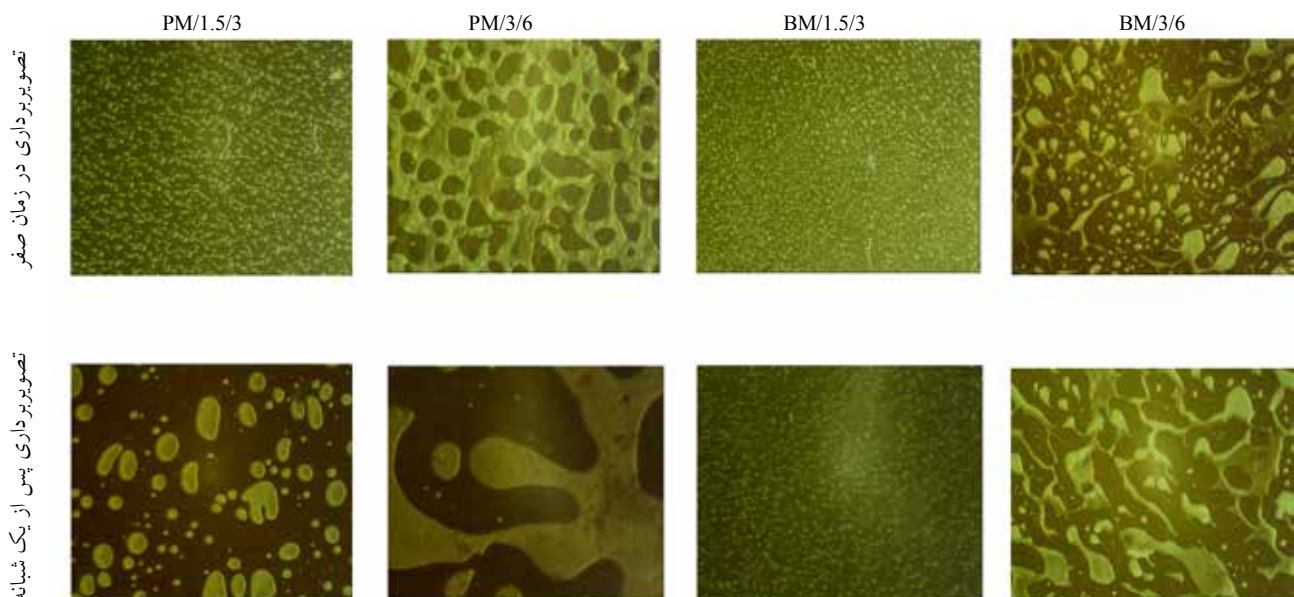
پلیمری ریزتر از سایر نمونه‌هاست، به طوری که از به هم پیوسته شدن نواحی پلیمری جلوگیری شده است. به نظر می‌رسد، وجود مؤثر نانو خاک رس در فصل مشترک فاز پلیمری و فاز آسفالتن قیر در نمونه مستریج دلیل توسعه این نوع از ریزساختار است. در نمونه مستریج، نانو خاک رس ابتدا با پلیمر مخلوط می‌شود. اما، به دلیل سازگاری ذاتی بیشتر نانو خاک رس با فاز آسفالتن قیر، امکان مهاجرت نانو خاک رس به سمت فاز آسفالتن وجود دارد. از سوی دیگر، به دلیل پیش مخلوط شدن، نانو خاک رس درگیری فیزیکی با فاز پلیمری پیدا می‌کند. براینکه این برهم‌کنش‌ها می‌تواند ناشی از وجود بخش زیادی از نانو خاک رس در فصل مشترک باشد. در نمونه‌های تهیه شده به روش تک‌مرحله‌ای به دلیل گرانی زیاد فاز پلیمری متورم، احتمال وجود نانو خاک رس در فاز آسفالتن زیاد است. بنابراین، اثر پایدارکنندگی آن کمتر از نمونه دو مرحله‌ای است که در آن احتمال وجود نانو خاک رس در فصل مشترک فاز پلیمری متورم و آسفالتن زیاد است.

برای بررسی پایداری انبارش قیرهای اصلاح شده، طبق استاندارد، دمای جاری شدن قیر یعنی 163°C انتخاب شده و نمونه‌ها به مدت 24 h در این دما نگهداری می‌شوند. طبق اصل انطباق دما-زمان، این دما به مدت 24 h معادل زمان طولانی در دمای محیط است. بنابراین، در قیر اصلاح شده‌ای که پس از 24 h نگهداری در این دما جدایی فاز اتفاق نیفتد، برای استفاده به عنوان قیر اصلاح شده در دمای محیط از پایداری بسیار مناسبی برخوردار خواهد بود. مقایسه تصاویر گرفته شده در زمان صفر و پس از 24 h برای نمونه‌هایی که تک مرحله‌ای

نسبت به آسفالتن از مولکول‌هایی با وزن مولکولی کمتر تشکیل شده، سازگار است. هنگام اضافه کردن پلیمر به قیر، این ماده، فاز سبک قیر (مالتن) را جذب می‌کند و متورم می‌شود. مقدار تورم گاهی تا 9 برابر مقدار اولیه پلیمر گزارش شده است. افزودن نانو خاک رس به پلیمر، با استفاده از روش پیش مخلوط سازی، سبب می‌شود تا سازگاری میان فاز آسفالتن با پلیمر بهبود یابد. بهبود حاصل شده در اثر برهم‌کنش قوی میان نانوصفحه‌های خاک رس و زنجیرهای پلیمری به وجود می‌آید [15].

بررسی تصاویر گرفته شده در زمان صفر (بلافاصله پس از اختلاط) نشان می‌دهد، در نمونه‌های حاوی 3% پلیمر، فاز پلیمری (پلیمر متورم با مالتن)، همچنان نقش فاز پراکنده را ایفا می‌کند و قطره‌های فاز پلیمری پراکنش به نسبت یکنواختی در بستر قیر دارند. مقایسه تصاویر نمونه‌های تهیه شده به دو روش مختلف نشان می‌دهد، نمونه پیش مخلوط شده (MB/1.5/3) از پراکنش یکنواخت تر قطره‌های فاز پلیمری نسبت به نمونه دیگر (PM/1.5/3) برخوردار است. با افزایش مقدار پلیمر به 6%، ریزساختار دچار تغییر و تحول اساسی شده است، به طوری که در نمونه‌های دارای 6% پلیمر، ریزساختار به هم پیوسته توسعه یافته است. تصاویر مربوط به زمان صفر نشان می‌دهد، نمونه PM/3/6 ریزساختار به هم پیوسته دارد. همچنین، در نمونه MB/3/6 نواحی فازی غیرکروی زیادی تشکیل می‌شود و دو فاز کاملاً درهم گره خورده‌اند.

اثر روش اختلاط روی ریزساختار نمونه‌ها در مقادیر بیشتر پلیمر محسوس تر است. در نمونه‌های مستریج، اندازه نواحی فاز



شکل ۷- نتایج حاصل از میکروسکوپی نوری برای نمونه‌های قیر اصلاح شده با مقادیر مختلف از پلیمر و نانو خاک رس با بزرگ‌نمایی 40 برابر.

اصلاح هم‌زمان آن با دو افزودنی پلیمری (EVA) و نانوخاک‌رس کلویزیت 15A استفاده شد. اختلاط افزودنی‌ها با قیر به دو روش مستریج‌سازی و روش تک‌مرحله‌ای انجام شد. خواص فیزیکی-مکانیکی، رئولوژیکی، ریزساختار و پایداری ریزساختار قیرهای اصلاح شده مطالعه شد. نتایج آزمون‌های خواص فیزیکی و مکانیکی (خواص کلاسیک) روی قیر پایه و نمونه‌های قیر اصلاح شده نشان داد، قیر پایه به دلیل داشتن دمای نرمی کمتر و درجه نفوذ بیشتر، دارای دمای سرویس دهی محدودی است، درحالی که نمونه‌های قیر اصلاح شده دمای نرمی بیشتر و درجه نفوذ کمتری دارند. بنابراین، محدوده سرویس دهی قیر در مجاورت اصلاح‌کننده‌ها گسترده‌تر شده است. اضافه شدن پلیمر و نانوخاک‌رس به قیر باعث کاهش شدید ضریب اتلاف و افزایش چشمگیر مدول مختلط آن در کل محدوده بسامد شد. مقدار این تغییرات برای نمونه‌های تهیه شده از روش مستریج‌سازی بیشتر از نمونه‌های تک‌مرحله‌ای بود. نتایج حاصل از تصویربرداری میکروسکوپ نوری برای نمونه‌ها نشان داد، پیش مخلوط‌سازی نانوخاک‌رس با EVA باعث پراکنش یکنواخت‌تر نواحی پلیمری متورم داخل فاز آسفالتن شد. همچنین استفاده از این روش، باعث پایداری بیشتر ریزساختار سامانه شد. این آثار به قرارگیری احتمالی نانوخاک‌رس در فصل مشترک دو فاز نسبت داده شد، بدین ترتیب که نانوخاک‌رس در فصل مشترک فاز پلیمری و آسفالتن ضمن معلق نگه‌داشتن فاز متورم پلیمری در آسفالتن از به هم پیوستن این نواحی جلوگیری می‌کند.

قدردانی

از شرکت نفت پاسارگاد تبریز برای تأمین مواد اولیه قیر و همکاری در انجام آزمون‌های خواص فیزیکی-مکانیکی نمونه‌ها تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Read J. and Whiteoak D., *The Shell Bitumen Handbook*, 5th Ed., London, Thomas Telford, 65-100, 2003.
2. McNally T., *Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization*, 6th ed., Oxford, Woodhead, 25-75, 2011.
3. Jahromi S.G. and Khodaii A., Effects of Nanoclay on Rheological Properties of Bitumen Binder, *Construct. Build. Mater.*, **23**, 2894-2904, 2009.
4. Hajmohammadrezaei A., *Applicable Set of Road and Asphalte*, Tehran, Adena, 50-75, 1377.
5. Lesueur D., The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **145**, 42-82, 2009.
6. Liu G., van de Ven M., Wu S., Yu J., and Molenaar A., Influence of Organo-montmorillonites on Fatigue Properties of Bitumen

با قیر مخلوط شده‌اند، نشان می‌دهد، برای نمونه دارای ۶٪ پلیمر، در مخلوط پس از ۲۴ h نگه‌داری در دمای ۱۶۳°C جدایی فاز و ناپایداری ریزساختار شدیدی رخ می‌دهد، به طوری که اندازه نواحی فازی در آنها با گذشت زمان افزایش چشمگیری داشته است. به دلیل اختلاف چگالی میان پلیمر و قیر، مخلوط قیر اصلاح شده پلیمری ناپایدار بوده و مستعد جدایی فاز است. اثر این اختلاف چگالی در جدایی فاز به ویژه در دماهای زیاد نگه‌داری مخلوط، که گرانیوی مخلوط کم است، محسوس‌تر است. زیرا، در دماهای زیاد فاز پلیمری به وسیله فاز مالتن قیر بیشتر متورم می‌شود و چگالی بیشتر کاهش می‌یابد. در نتیجه اختلاف چگالی آن با فاز دیگر قیر بیشتر می‌شود. از سوی دیگر نتایج نشان می‌دهد، در نمونه‌های مستریج تغییرات اندازه و شکل نواحی پلیمری با زمان بسیار اندک است و ریزساختار آن از پایداری به مراتب بیشتری نسبت به نمونه تک‌مرحله‌ای برخوردار است. دلیل این موضوع نیز می‌تواند وجود نانوخاک‌رس در فصل مشترک فاز پلیمری و آسفالتن باشد که ضمن معلق نگه‌داشتن فاز متورم پلیمری در آسفالتن از به هم پیوستن این نواحی جلوگیری می‌کند.

با دقت در تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها مشخص می‌شود، برای مقادیر کم پلیمر (۳٪)، هر دو روش اختلاط نمونه‌های پایداری را حتی پس از ۲۴ h نگه‌داری در دمای ۱۶۳°C فراهم می‌کند. اما، برای نمونه‌های حاوی ۶٪ پلیمر، نمونه‌ای که به روش مستریج‌سازی تهیه شده پایداری قابل قبولی برای انبارکردن و استفاده به عنوان قیر اصلاح شده دارد.

نتیجه‌گیری

برای بهبود خواص قیر تولیدی شرکت نفت پاسارگاد تبریز از

- and Mortar, *Int. J. Fatigue*, **33**, 1574-1582, 2011.
7. Zhang H., Yu J., and Kuang D., Effect of Expanded Vermiculite on Aging Properties of Bitumen, *Construct. Build. Mater.*, **26**, 244-248, 2012.
 8. Sadreddini M., Yousefi A.A., and Kavousi A., Improving Bitumen Properties by Polymeric Materials, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **15**, 103-120, 2002.
 9. Shahabi M., Moghadas Nejad F., and Kazemifard S., Polymer-Modified Bitumen Production Based on Performance Grade for Application in Different Zones of Iran, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 467-479, 2012.
 10. Yusoff N.I.M., Shaw M.T., and Airey G.D., Modelling the Linear Viscoelastic Rheological Properties of Bituminous Binders, *Construct. Build. Mater.*, **25**, 2171-2189, 2011.
 11. Airey G.D., Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens, *Fuel*, **82**, 1709-1719, 2003.
 12. Yousefi A.A., Polyethylene Dispersions in Bitumen: The Effects of the Polymer Structural Parameters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3183-3190, 2003.
 13. Sengoz B., Topal A., and Isikyakar G., Morphology and Image Analysis of Polymer Modified Bitumens, *Construct. Build. Mater.*, **23**, 1986-1992, 2009.
 14. Sengoz B. and Isikyakar G., Evaluation of the Properties and Microstructure of SBS and EVA Polymer Modified Bitumen, *Construct. Build. Mater.*, **22**, 1897-1905, 2008.
 15. Ouyang C., Wang S., Zhang Y., and Zhang Y., Thermo-rheological Properties and Storage Stability of SEBS/Kaolinite Clay Compound Modified Asphalts, *Eur. Polym. J.*, **42**, 446-457, 2006.
 16. Langeroudi A. and Yousefi A.A., Study of Viscoelastic Behavior of Bitumen-Polyethylene Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **16**, 293-301, 2003.
 17. Golestani B., Moghadas Nejad F., and Sadeghpour Galooyak S., Performance Evaluation of Linear and Nonlinear Nanocomposite Modified Asphalts, *Construct. Build. Mater.*, **35**, 197-203, 2012.
 18. Yildirim Y., Polymer Modified Asphalt Binders, *Construct. Build. Mater.*, **21**, 66-72, 2007.
 19. Polacco G., Kriz P., Filippi S., Stastna J., Biondi D., and Zanzotto L., Rheological Properties of Asphalt/SBS/Clay Blends, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3512-3521, 2008.
 20. Sureshkumar M.S., *Polymer Modified Asphalt Nanocomposites (PMAN)*, PhD Thesis, University of Pisa, Italy, 2011.
 21. Sureshkumar M.S., Filippi S., Polacco G., Kazatchkov I., Stastna J., and Zanzotto L., Internal Structure and Linear Viscoelastic Properties of EVA/Asphalt Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **46**, 621-633, 2010.
 22. Galooyak S.S., Dabir B., Nazarbeygi A.E., and Moeini A., Rheological Properties and Storage Stability of Bitumen/SBS/Montmorillonite Composites, *Construct. Build. Mater.*, **24**, 300-307, 2010.
 23. Luo W.Q. and Chen J.C., Preparation and Properties of Bitumen Modified by EVA Graft Copolymer, *Construct. Build. Mater.*, **25**, 1830-1835, 2011.
 24. Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
 25. Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.