

# مقایسه خصوصیات قیرهای اصلاح شده با نانورس و پلیمر SBS

حسن طاهرخانی\*، استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

میثم شفیع ماک، دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی زنجان، زنجان، ایران

پست الکترونیکی نویسنده مسئول: [taherkhani.hasan@znu.ac.ir](mailto:taherkhani.hasan@znu.ac.ir)

دریافت: ۹۵/۰۱/۱۰ - پذیرش: ۹۵/۰۶/۱۵

## چکیده

نواقص مربوط به قیرهای خالص تولید شده توسط پالایشگاه‌ها منجر به بروز خرابی‌های زودرس در روسازی‌های آسفالتی می‌گردد. یکی از روش‌های جلوگیری از آن اصلاح قیرها با مواد افزودنی است. از مواد افزودنی متنوعی در اصلاح رفتار قیر استفاده گردیده است، که از جمله آنها انواع پلیمرها و اخیراً از مواد نانو، شامل نانو رس می‌باشند. با توجه به این که اثر این دو نوع مواد در تحقیقات انجام گرفته با هم مقایسه نشده‌اند، در تحقیقی که نتایج آن در این مقاله ارائه می‌گردد، اثر دو نوع ماده افزودنی شامل یک نوع نانورس و پلیمر استایرن-بوتادین-استایرن SBS بر روی خواص یک نوع قیر خالص ۶۰/۷۰ مورد مطالعه قرار گرفته و با هم مقایسه گردیده است. درصدهای وزنی مختلف از این مواد به قیر اضافه شده و درجه نفوذ، نقطه نرمی، شاخص نفوذ، ویسکوزیته دینامیکی، و زاویه فاز و مدول دینامیکی مختلط قیر در دماهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نتایج نشان‌دهنده این است که افزایش این مواد باعث کاهش درجه نفوذ، افزایش نقطه نرمی، شاخص نفوذ و ویسکوزیته، کاهش زاویه فاز و افزایش مدول دینامیکی می‌شود. اما، این تأثیر به نوع ماده افزودنی و مقدار آن بستگی دارد. پلیمر SBS مقاومت در مقابل تغییر شکل را بیشتر از نانو رس افزایش می‌دهد که به دلیل تأثیر بیشتر آن در سخت‌کنندگی و ارایه خاصیت ارتجاعی به قیر است.

واژه‌های کلیدی: قیر خالص، نانو رس، SBS، زاویه فاز، مدول دینامیکی مختلط

## ۱- مقدمه

برای مدت زیادی قیرهای خالص معمولی تولیدی در پالایشگاه عملکرد رضایت بخشی داشته‌اند. اما، به دلیل افزایش بارهای ترافیک در ترکیب با تأثیرات عوامل محیطی، این قیرها همواره عملکردی مطابق انتظار ندارند و خرابی‌های زودرس در لایه‌های آسفالتی ساخته شده با آنها رخ می‌دهد. برای فایق آمدن بر مشکلات خرابی زودرس در آسفالت، در سال‌های اخیر روش‌های مختلف و طیف گسترده‌ای از مواد اصلاح کننده و افزودنی به منظور بهبود خواص و رفتار قیر مورد بررسی قرار گرفته است که می‌توان به موادی مانند گوگرد، خرده لاستیک، الیاف و به خصوص انواع مواد پلیمری و در سال‌های اخیر به نانو ذرات اشاره نمود که میزان و نوع تأثیرات این مواد کاملاً متفاوت بوده است. تغییر شکل‌های دائمی یا شیارشدگی همیشه یکی از نگرانی‌های مهم و اساسی مهندسیین طراح روسازی‌های

قیرهای خالص پالایشگاهی به‌طورگسترده به‌عنوان چسباننده در مخلوط‌های آسفالتی استفاده می‌شوند. قیر از نظر حجم و وزن بخش کوچکی از مخلوط‌های آسفالتی را تشکیل می‌دهد، اما به مقدار زیادی بر روی عملکرد آنها در لایه‌های روسازی مؤثر است. قیر دارای رفتار رئولوژیکی پیچیده بوده و رفتار آن، براساس دما و زمان بارگذاری، از ویسکوز تا الاستیک تغییر می‌کند. در مرحله ساخت، قیر باید به اندازه کافی روان باشد تا بتواند پمپ شده و با مصالح سنگی مخلوط شده و آنها را اندود کند، و در مرحله بهره‌برداری باید به اندازه کافی سخت باشد تا در مقابل تغییر شکل مقاومت کند و برای جلوگیری از ترک خوردگی نیز خیلی سخت نباشد. بنابراین، خصوصیات رئولوژیکی قیر به دلیل ارتباط مستقیم با عملکرد آسفالت در روسازی دارای اهمیت زیادی می‌باشد.

شامل استایرن - بوتادین - رابر (SBR)، استایرن - بوتادین - استایرن (SBS) لاستیک طبیعی و لاستیک‌های ضایعاتی می‌باشند. الاستومرها مقاومت در دمای بالا و الاستیسیته در دمای پایین را افزایش می‌دهند و پلاستومرها فقط مقاومت را زیاد کرده و خاصیت ارتجاعی را بهبود نمی‌دهند. پلیمرها باعث تغییر رفتار ویسکوالاستیک قیر شده و محدوده دمای ایده‌آل کاربرد قیرها را گسترش می‌دهند. منافع دیگر استفاده از پلیمرها این است که قیرهای پلیمری ویسکوز تراز قیرهای معمولی بوده و چسبندگی بهتری با سنگدانه‌ها داشته که منجر به این می‌شود که قیر با ضخامت بیشتری بر روی سنگدانه‌ها قرار گرفته و سنگدانه‌ها را بهتر به هم نگه دارد. همچنین ضخامت بیشتر باعث اکسید شدن کمتر شده و می‌تواند از شن‌زدگی جلوگیری می‌کند. یکی از مواد پلیمری استفاده شده برای اصلاح قیر خالص کوپلیمر استایرن-بوتادین-SBS است که تحقیقات نشان داده که باعث بهبود خواص قیر می‌شود [Polacco et al., 2006, Airey, 2003]. این پلیمر ترموپلاستیک قادر به ارائه خاصیت چسبندگی، مقاومت و ارتجاعی به قیر است که کمک می‌کند تا دوام روسازی افزایش یابد. دامنه‌های صلب (بلوک‌های پلی استایرن) از طریق زنجیرهای انعطاف‌پذیر (بلوک‌های بوتادین) یک شبکه الاستومریک را تشکیل می‌دهد. متاسفانه، SBS تمایل به جدا شدن از قیر هنگام ذخیره‌سازی در دماهای بالا دارد. فاز پلیمر در مخزن ذخیره قیر جدا شده و می‌تواند مشکلاتی را در پمپاژ ایجاد کند [Pamplona et al., 2012].

این مانع اصلی استفاده از SBS در روسازی است. محدودیت دیگر این ماده قیمت‌های نسبتاً بالای آن می‌باشد. اما، مهم‌ترین و محدودکننده‌ترین الزام در استفاده از این مواد سازگاری بین پلیمر و قیر است تا جدا نشدن از قیر در مرحله انبار کردن را تضمین کند.

اخیراً فیلرهای غیرآلی نانو مقیاس برای اصلاح خصوصیات پلیمر و قیر مورد توجه قرار گرفته‌اند [Lan et al., 1994; Lan et al., 1995; Kommann et al., 2001; Zedra and Lesser, 2001; Becker et al., 2002 and Liu et al., 2003]. آزمایشات انجام گرفته بر روی قیر و مخلوط‌های آسفالتی حاوی قیر اصلاح شده با نانو رس نشان داده‌اند که نانو رس باعث بهبود خصوصیات رئولوژیکی قیر و خصوصیات مکانیکی آسفالت از قبیل مقاومت کششی، خزش و مقاومت خستگی می‌شود [Ghile, 2005; Chow et al., 2003].

با توجه به مشکل پایداری نامطلوب پلیمر SBS و هزینه

آسفالتی به شمار آمده است. رفتار ویسکوز قیر در درجه حرارت بالا، افزایش بارهای ترافیکی و تراکم ترافیکی از مهم‌ترین دلایل بروز شیارشدگی به شمار می‌روند و با وجود اینکه گسترش این تغییر شکل‌ها تدریجی است ولی در طی فصل گرم و بارگذاری سنگین این خرابی‌ها به مرحله بحرانی خواهند رسید (پژوهشکده حمل و نقل، ۱۳۸۴). شیار افتادگی تحت اثر پیرشدگی کاهش می‌یابد. با این وجود، ناحیه تحت تأثیر در لایه فوقانی واقع شده و این اثبات شده است که حل این مشکل از طریق تغییر نوع طراحی امکان‌پذیر نیست. بنابراین، تنها راه مقابله با شیار افتادگی، طراحی و ساخت مناسب مخلوط آسفالتی و بهبود خصوصیات و عملکرد قیر و اسکلت سنگدانه‌ای می‌باشد (رشیدی، ۱۳۸۸). لذا، برای مقابله با شیارشدگی، متخصصان از مواد اصلاح‌کننده و افزودنی‌های متفاوتی جهت بهبود عملکرد قیر و مخلوط آسفالتی استفاده نموده‌اند. انتخاب نوع ماده افزودنی نیاز به ارزیابی فنی، از نظر نحوه تأثیر آن بر مشخصات فنی قیر، و اقتصادی دارد.

## ۲- پیشینه تحقیق

و و همکارانش نشان دادند که قیرهای اصلاح شده با الیاف دارای خواص رئولوژیکی بهتر و مقاومت بیشتر در مقابل تغییر شکل می‌باشند (Wu et al., 2006). افزودن الیاف پلی‌استر، سلولز و پشم سنگ بر روی خصوصیات ماستیک‌های قیری بررسی شده و نشان داده است که این الیاف اثر تقویت کننده داشته و مقاومت تا یک مقدار بحرانی از الیاف افزوده شده و همچنین مقاومت کششی نیز اضافه می‌شود [Chen and Lin, 2005; Ye and Wu, 2009; Ye and Wu, 2010]. معمول‌ترین و متداول‌ترین موادی که در سال‌های اخیر جهت بهبود خواص و عملکرد قیرها مورد استفاده قرار گرفته است پلیمرها هستند [Issacson, 1995; Airey, 2002; Hınıslioglu, 2002; Lu and Issacson, 1997; Yousefi, 2003]. استفاده از پلیمرها به عنوان مواد افزودنی نشان داده که عملکرد قیرها را به مقدار زیادی بهبود می‌دهد [Yildirim, 2007]. این بهبود عملکرد شامل افزایش مقاومت به تغییر شکل و ترک خوردگی خستگی و ترک خوردگی در دماهای پایین است [Issacson and Zeng, 1998]. انواع مختلفی از پلیمرها برای اصلاح قیرها استفاده شده‌اند که شامل پلاستیکها، مثل پلی اتیلن، پلی پروپیلن و اتیلن - وینیل - استات (EVA)، و الاستومرها که

تولید می‌گردد. این پلیمر دارای ساختار مولکولی خطی بوده و ۳۱٪ آن استایرن است.

### ۳- برنامه آزمایشات

با هدف بررسی اثر دو نوع ماده افزودنی فوق بر خصوصیات قیر خالص، سه درصد وزنی مختلف از هر کدام از مواد افزودنی به قیر در شرایط مشخص اضافه شدند. نانورس در سه درصد وزنی ۲، ۴ و ۶ و SBS نیز در درصدهای ۲، ۵ و ۶٪ به کار رفتند و بر روی قیرهای اصلاح شده و قیر پایه فاقد ماده افزودنی آزمایشات استاندارد درجه نفوذ، نقطه نرمی، ویسکوزیته چرخشی و رئومتر برش دینامیکی انجام گرفته است. انتخاب درصد وزنی ۵ برای پلیمر SBS براساس نتایج حاصل از تحقیقات گذشته است که مناسب‌ترین درصد وزنی پلیمر SBS را برای افزودن به قیر ۵٪ اعلام نموده‌اند [Tayfor et al., 2007; Khodaii and Mehrara, 2009; Kalyoncuglu and Tigdemir, 2011]. آزمایشات رئومتر برش دینامیکی در ۵ دمای مختلف ۵۲، ۵۸، ۶۴، ۷۰ و ۷۶ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته‌اند.

نسبتاً بالای آنها، و همچنین به دلیل این‌که در ادبیات فنی موضوع تحقیقی که دو نوع ماده نانورس و SBS را با هم مقایسه کرده باشد یافت نشد، در این تحقیق استفاده از پلیمر SBS با یک نوع نانورس به عنوان اصلاح‌کننده قیر مقایسه می‌گردند و ویژگی‌های مختلف فیزیکی و مکانیکی قیر اصلاح شده با این مواد با هم مقایسه می‌شوند.

### مواد و مصالح مصرفی

مواد مصرفی در این تحقیق شامل یک نوع قیر خالص و دو نوع ماده افزودنی می‌باشد. قیر خالص به کار رفته از نوع درجه نفوذی ۶۰/۷۰ تولید پالایشگاه تهران بوده است. برخی از مشخصات این قیر در جدول ۱ ارایه شده‌اند. مواد افزودنی مورد استفاده نیز شامل یک نوع نانورس و یک نوع پلیمر بوده است. نانورس مصرفی در این تحقیق از نوع کلویسیت 20A تولید شده توسط شرکت راک وود<sup>۲</sup> می‌باشد. مشخصات این نانورس در جدول ۲ ارایه گردیده‌اند.

همچنین، ماده پلیمری که در این تحقیق برای اصلاح قیر خالص به کار رفته است استایرن-بوتادین-استایرن یا SBS می‌باشد که با نام تجاری Kraton D1101 توسط شرکت شل

جدول ۱. مشخصات قیر مصرفی

مشخصه	نقطه نرمی (°C)	درجه نفوذ در ۲۵°C	درجه اشتعال (°C)	شکل پذیری در ۲۵°C (cm)	چگالی (gr/cm <sup>3</sup> )	ویسکوزیته سینماتیکی در ۱۳۵°C (Pa.s)
مقدار	۵۰/۲	۶۳	۲۳۴	>۱۱۰	۱/۰۲۵	۰/۳۴۹

جدول ۲. مشخصات نانورس مصرفی

مقدار	خصوصیات
مونت موریلونیت	اساس
۹۵meq در ۱۰۰ گرم رس	غلظت اصلاح‌کننده
<۰/۲	رطوبت
۰/۳۸	افت وزنی در احتراق
(dim ethyl dehydrogenated t allow quaternary ammonium) 2M2HT	اصلاح‌کننده آلی
کلرید	آنیون
سفید	رنگ
۱/۷۷	چگالی (gr/cm <sup>3</sup> )
	اندازه ذرات
۲ μm	۱۰٪ کمتر از
۶ μm	۵٪ کمتر از
۱۳ μm	۹۰٪ کمتر از

#### ۴- آماده سازی قیرهای اصلاح شده

به منظور تهیه نمونه قیر حاوی نانو رس، در ابتدا قیر خالص پایه تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده تا به صورت روان درآید. سپس قیر مذاب درون دستگاه همزن با برش بالا قرار داده شده و با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه همزده شده و نانو رس به تدریج به قیر اضافه گردید و پس از ۱ ساعت عمل اختلاط توسط همزن با برش بالا و سرد شدن آمیخته حاصل، قیر اصلاح شده مورد نیاز برای انجام آزمایشات تهیه گردید. برای تهیه نمونه‌های حاوی SBS، در ابتدا قیر تا ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا به صورت مذاب درآید. سپس، در مرحله نخست، مقادیر مورد نظر SBS به تدریج به مدت ۱۰ دقیقه با دور کم (۲۰۰ دور در دقیقه) به قیر مذاب اضافه شد و در مرحله بعد، عمل اختلاط به مدت ۱/۵ ساعت در دور بالا (۵۵۰ دور در دقیقه) انجام شد.

#### ۵-۲- آزمایش نقطه نرمی

تغییر حالت قیرهای خالص از جامد به مایع در اثر افزایش دما به طور تدریجی انجام می‌گیرد و سرعت این تغییر حالت برای قیرهای مختلف متفاوت است. نقطه نرمی قیر دمایی است که در آن قیر به حالت مشخصی از روانی در آمده که گلوله‌های استاندارد ۳/۵ گرمی آزمایش از نمونه قیر عبور می‌نمایند. یکی از اهداف آزمایش نقطه نرمی قیر تعیین حساسیت حرارتی قیر است. آزمایش نقطه نرمی بر روی قیر پایه و قیرهای اصلاح شده بر اساس استاندارد ASTM D36 انجام گرفت. برای انجام آزمایش قیر مذاب درون حلقه‌های برنجی ریخته شده و اجازه داده شد تا سرد شود. سپس نمونه‌ها درون ظرف پر از آب مقطر قرار داده شد. با حرارت دادن یکنواخت آب مقطر درون ظرف قیر نرم شده و دمایی که هر کدام از دو گلوله ۳/۵ گرمی قرار داده شده بر روی قیر از آن عبور کردند ثبت گردید و میانگین آنها به عنوان نقطه نرمی در نظر گرفته شد.

#### ۵- آزمایشات

همانگونه که ذکر گردید، بر روی قیرهای اصلاح شده با درصد‌های مختلف نانورس و SBS آزمایشات مختلف شامل درجه نفوذ، نقطه نرمی، ویسکوزیته چرخشی و رئومتر برش دینامیکی انجام گرفته و نتایج به دست آمده برای تحلیل‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در بخش‌های ذیل این آزمایشات و نتایج آنها توضیح داده می‌شوند.

#### ۵-۱- آزمایش درجه نفوذ

آزمایش درجه نفوذ برای تعیین سفتی نسبی قیرهای خالص به کار می‌رود. این آزمایش بر روی قیرهای اصلاح شده مطابق با استاندارد ASTM D5 انجام گرفت. برای انجام آزمایش، مقداری از قیر اصلاح شده که تا دمایی بالاتر از نقطه نرمی حرارت داده شده بود در قوطی به قطر ۵/۵ سانتیمتر و ارتفاع ۳/۵ سانتیمتر ریخته شده و بعد از سرد شدن به مدت ۱/۵ ساعت در حمام آب ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و سپس در زیر دستگاه آزمایش قرار گرفته و نفوذ سوزن استاندارد در نمونه قیر، تحت وزن ۱۰۰ گرمی و در مدت ۵ ثانیه برحسب دهم میلی‌متر اندازه‌گیری شد. آزمایش برای هر کدام از قیرها ۳ بار تکرار گردیده و از میانگین آنها استفاده گردیده است.

#### ۵-۳- آزمایش ویسکوزیته چرخشی

ویسکوزیته قیر در دماهای کاربرد آنها دارای اهمیت است. در هنگام اختلاط قیر با مصالح سنگی پوشش مناسب مصالح سنگی در شرایطی انجام می‌شود که قیر دارای ویسکوزیته مناسبی باشد. همچنین، در هنگام عملیات تراکم نیز قیر باید دارای ویسکوزیته مناسبی باشد تا از طرفی کارایی مناسب را برای تراکم داشته باشد و از طرف دیگر در هنگام عبور غلتک پایدار بوده و جریان نیابد. بنابر این، تعیین ویسکوزیته قیر برای مشخص نمودن دمای مناسب اختلاط و تراکم ضروری است. با توجه به تغییرات خطی لگاریتم ویسکوزیته با دما، توصیه انستیتو آسفالت این است که آزمایش ویسکوزیته در دو دمای ۱۳۵ و ۱۶۰ درجه انجام شود تا روند تغییرات ویسکوزیته با دما به دست آید. همچنین، مشخصات فنی سوپریو برای قیرها الزام می‌کند که ویسکوزیته چرخشی قیر پیر نشده در دمای ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد حداکثر ۳ Pa.s باشد که برای تضمین روانی کافی قیر در زمان کاربرد آن می‌باشد. آزمایش تعیین ویسکوزیته دینامیکی با استفاده از ویسکومتر چرخشی بروکفیلد براساس استاندارد ASTM D4402 بر روی قیرهای اصلاح شده انجام گرفت. برای انجام آن نمونه قیر به وزن حدود ۳۰ گرم تا دمای ۱۶۰ درجه گرم شده و در داخل محفظه مخصوص دستگاه ریخته شد تا حدی که ۱ تا ۲ سانتی‌متر از سطح نهایی ظرف

سه مشاهده با فواصل زمانی یک دقیقه انجام گرفته و میانگین‌گیری شد.

#### ۵-۴- آزمایش رئومتر برش دینامیکی DSR<sup>۳</sup>

در دماهای معمولی قیر ماده‌ای ویسکوالاستیک بوده و رفتار آن به دما و زمان بارگذاری بستگی دارد. از این رو، آزمایش مطلوب برای توصیف رفتار واقعی قیرها باید این ویژگی را در نظر بگیرد. آزمایش رئومتر برش دینامیکی این توانایی را داشته و خواص رئولوژیکی قیر، شامل زاویه اختلاف فاز و مدول مختلط دینامیکی برشی، را در دماهای متوسط تا بالا اندازه‌گیری می‌نماید [Airey, 1997; Khanzada, 2000]. به طور استاندارد، آزمایش DSR بر روی قیری که به ضخامت کم بین یک صفحه ثابت و یک صفحه دوار قرار می‌گیرد انجام می‌گیرد (شکل ۲). در یک سیکل بارگذاری، محورگردان حول محور خود نوسان نموده به طوری که یک خط شعاعی از نقطه A به B رفته و سپس به A برگشته و به C می‌رود و مجدداً به A بر می‌گردد. این سیکل قابل تکرار می‌باشد. این آزمایش معمولاً در یک محدوده فرکانس و دما انجام می‌گیرد تا رفتار قیر را در آن محدوده‌ها ثبت کند. این آزمایش در دو حالت تنش ثابت و کرنش ثابت قابل انجام است. در حالت تنش ثابت، یک پیچش مشخص به محور گردان اعمال و مقدار دوران آن اندازه‌گیری و کرنش محاسبه می‌گردد. در حالت کرنش ثابت، که در این تحقیق به کار رفته است، مقدار کرنش برشی در انتهای صفحه گردان تعریف شده، و پیچش مورد نیاز برای رسیدن به آن اندازه‌گیری می‌شود. در این آزمایش مقدار مدول برشی مختلط  $G^*$  بر اساس معادلات ۴ تا ۶ و زاویه فاز قیر  $\delta$  اندازه‌گیری می‌شوند (شکل ۳). مدول مختلط تنش برشی  $G^*$  بیانگر پایداری در برابر تغییر شکل به هنگام قرارگیری در معرض بارهای تکراری تنش برشی می‌باشد و شامل دو جزء الاستیک (قابل بازگشت) و ویسکوز (غیرقابل بازگشت) است (شکل ۴). زاویه اختلاف فاز  $\delta$  نیز اختلاف زمانی بین تنش برشی اعمال شده و کرنش برشی به وجود آمده است که بر اساس معادله ۷ به درجه تبدیل شده است (شکل ۳). زاویه اختلاف فاز  $\delta$  نسبتی از مقادیر تغییر شکل قابل بازگشت و غیرقابل بازگشت است. مصالح الاستیک کامل دارای زاویه فاز مساوی صفر درجه و مصالح ویسکوز کامل زاویه فاز ۹۰ درجه دارند. قیر در دماهای پایین رفتار الاستیک و در دماهای خیلی بالاتر رفتار ویسکوز کامل داشته

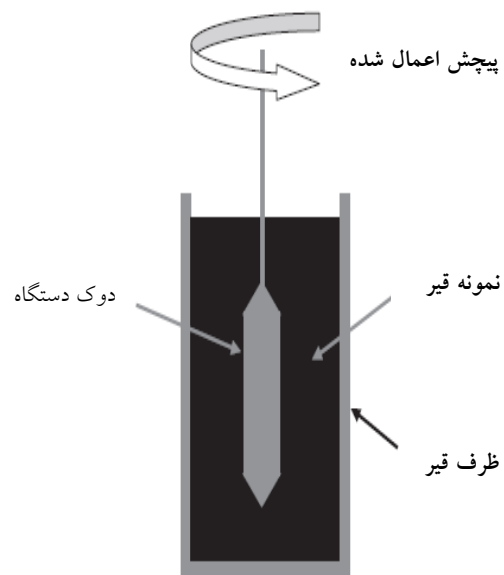
خالی بماند تا در موقع فرورفتن سوزن دستگاه قیر سرریز نشود. در این آزمایش (شکل ۱) یک دوک استوانه‌ای با قطر و طول مؤثر مشخص داخل یک ظرف که در داخل آن قیر تا ارتفاع معینی پر شده است با سرعت مشخصی دوران می‌کند (در این تحقیق سرعت توصیه شده سوپرپیو که ۲۰ دور در دقیقه است استفاده گردید). پیچش موردنیاز برای حفظ این سرعت دورانی ثابت اندازه‌گیری شده و به همراه نرخ کرنش برشی، با استفاده از معادلات زیر به ویسکوزیته دینامیکی تبدیل می‌شود و بر صفحه نمایشگر دستگاه نشان داده می‌شود.

$$\tau = \frac{T}{2\pi R_s^2 L} \quad (1)$$

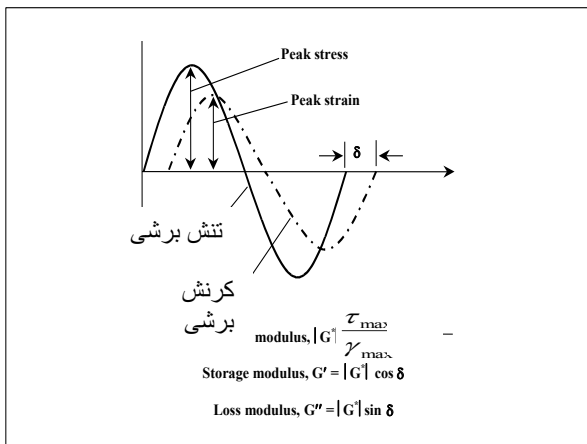
$$\gamma = \frac{2\omega R_c^2 R_s^2}{x^2 (R_c^2 - R_s^2)} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3)$$

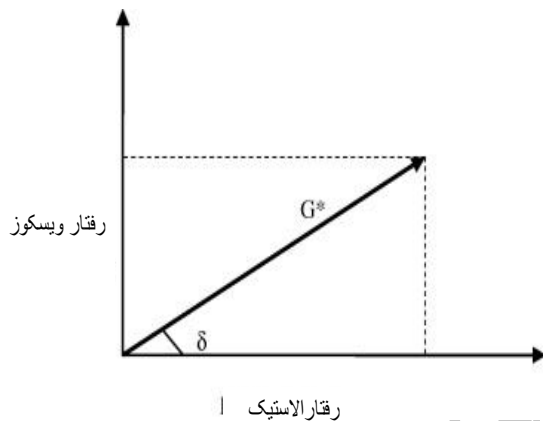
که در این معادلات،  $\tau$  تنش برشی ( $N/cm^2$ )،  $T$  پیچش ( $N.m$ )،  $L$  طول مؤثر دوک ( $m$ )،  $R_s$  شعاع دوک ( $m$ )،  $\gamma$  نرخ کرنش ( $1/s$ )،  $\omega$  سرعت دوران ( $rad/sec$ )،  $R_c$  شعاع ظرف،  $x$  موقعیت شعاعی که نرخ کرنش محاسبه می‌شود ( $m$ )؛ در این حالت به دلیل این که در سطح دوک محاسبه می‌گردد برابر با  $R_s$  است، و  $\eta$  ویسکوزیته دینامیکی برحسب Pa.s است.



شکل ۱. شماتیک آزمایش ویسکوزیته چرخشی



شکل ۳. تنش و کرنش برشی در آزمایش DSR



شکل ۴. مولفه‌های مدول مختلط برشی

### ۶-۱ نتایج آزمایشات درجه نفوذ

شکل ۵ نتایج آزمایشات درجه نفوذ را بر روی قیر پایه و قیرهای اصلاح شده با مقادیر مختلف نانو رس و پلیمر SBS نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، درجه نفوذ قیر با افزایش مواد افزودنی کاهش می‌یابد، که نشان‌دهنده اثر سخت‌کنندگی این مواد می‌باشد. با اینحال، در یک مقدار مشابه، تأثیر نانو رس در کاهش درجه نفوذ بیش از تأثیر پلیمر SBS می‌باشد. با افزودن ۶٪ از ماده افزودنی نانو رس درجه نفوذ قیر از ۶۳ به ۴۳ و در همان مقدار ماده SBS درجه نفوذ به ۵۷ کاهش یافته است. همچنین نتایج نشان داده شده بر روی این شکل بیانگر این است که نرخ کاهش درجه نفوذ بعد از مقدار معینی از هر کدام از مواد کاهش می‌یابد.

و در دماهای معمولی رفتار ویسکو الاستیک از خود نشان می‌دهد. مقادیر زاویه اختلاف فاز و مدول برشی مختلف به دما و فرکانس بارگذاری بستگی زیادی دارند.

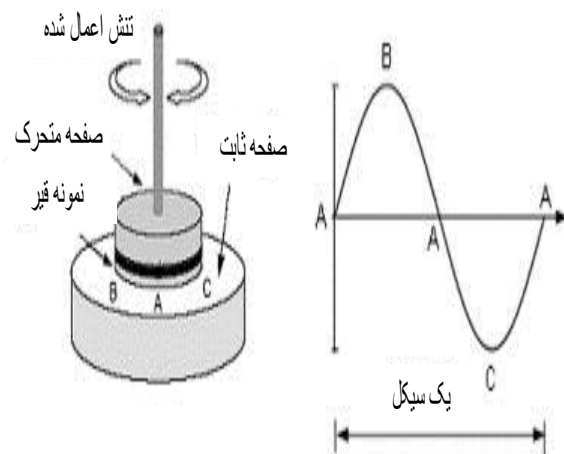
$$\tau_{\max} = \frac{2T}{\pi r^3} \quad (4)$$

$$\gamma_{\max} = \frac{\theta r}{h} \quad (5)$$

$$|G^*| = \frac{\tau_{\max}}{\gamma_{\max}} \quad (6)$$

$$\delta = 360(t)f \quad (7)$$

که در این معادلات، حداکثر تنش برشی اعمال شده،  $T$  حداکثر پیچش اعمال شده،  $r$  شعاع نمونه قیر (۱۲.۵ یا ۴ میلی‌متر)،  $\gamma_{\max}$  حداکثر کرنش برشی ایجاد شده،  $h$  ارتفاع نمونه (۱ یا ۲ میلی‌متر)،  $G^*$  مدول برشی مختلط،  $\delta$  زاویه فاز (درجه)،  $t$  زمان تاخیر برحسب ثانیه و  $f$  فرکانس بارگذاری (۱/۵۹ هرتز) است. بر روی نمونه‌های قیر اصلاح شده در این تحقیق، قیر با ضخامت ۲ میلی‌متر بین دو صفحه دایره‌ای به قطر ۲۵ میلی‌متر قرار گرفته و بعد از تنظیم دمای آزمایش، با اعمال کرنش ثابت با فرکانس ۱/۵۹ هرتز یا ۱۰۰ هرتز برنانه آزمایشات انجام گرفت و زاویه اختلاف فاز و مدول مختلط برشی به دست آمدند.



شکل ۶. شماتیک آزمایش DSR

### ۶-۲ نتایج آزمایش‌ها

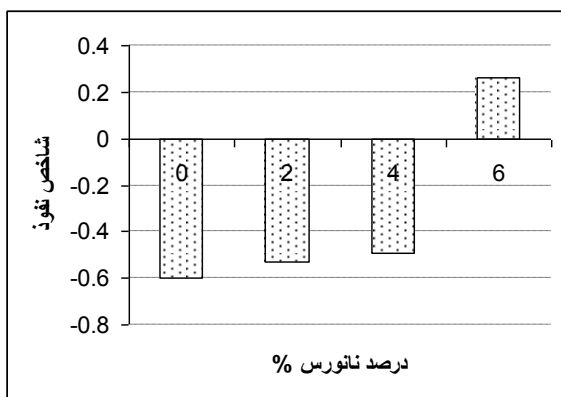
در بخش‌های زیر نتایج آزمایشات انجام شده بر روی قیر پایه و قیرهای اصلاح شده ارائه شده و تحلیل می‌گردند.

معادلات مختلفی برای بیان تغییر سختی با دما ارایه شده است که مشهورترین آنها معادله‌ای است که توسط فایفر و ون درمال [Pfeiffer and Van Doormaal, 1936] ارایه گردیده است، که براساس آن لگاریتم درجه نفوذ با دما به صورت خطی تغییر می‌کند. بر همین اساس، آنها شاخص درجه نفوذ PI را معرفی نمودند که با استفاده از معادلات زیر به دست می‌آید.

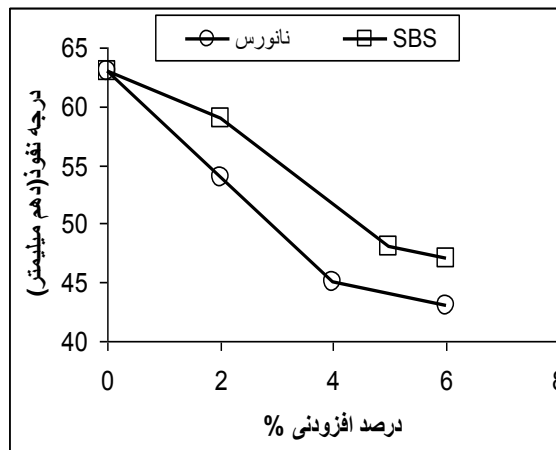
$$PI = \frac{20(1 - 25A)}{1 + 50A} \quad (8)$$

$$A = \frac{(\log 800 - \log pen(at 25^\circ C))}{(T_{R\&B} - 25)} \quad (9)$$

که در آن،  $T_{R\&B}$  دمای نقطه نرمی و  $pen$  درجه نفوذ قیر در دمای استاندارد ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. قیرهایی که در راهسازی استفاده می‌شوند معمولاً دارای شاخص نفوذی بین ۱- و ۱+ می‌باشند. قیرهای با شاخص نفوذ کمتر از ۲- حساسیت بالایی به دما داشته و در دماهای بالا مستعد تغییر شکل زیاد و در دماهای پایین مستعد ترک خوردگی هستند. قطران ذغال سنگ جزء این گروه قرار دارد. از طرف دیگر قیرهای با شاخص نفوذ بزرگتر از ۲+، که قیرهای دمیده نیز جزء این گروه می‌باشند، دارای حساسیت حرارتی پایین می‌باشند و در راهسازی کاربردی ندارند. با اندازه‌گیری درجه نفوذ و نقطه نرمی قیر با استفاده از معادلات ۸ و ۹ شاخص نفوذ قیرهای اصلاح شده محاسبه گردید. شکل‌های ۷ و ۸، به ترتیب، نتایج مربوط به شاخص نفوذ را برای قیرهای اصلاح شده با نانورس و SBS نشان می‌دهند. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، افزودن هر دو ماده باعث افزایش شاخص نفوذ می‌شود که نشان‌دهنده کاهش حساسیت حرارتی قیر می‌باشد. با اینحال، افزودن SBS تأثیر بیشتری در کاهش حساسیت حرارتی را نشان می‌دهد. در تمامی مقادیر افزودنی شاخص نفوذ دارای مقادیری بزرگتر از ۲- و کمتر از ۲+ می‌باشد.



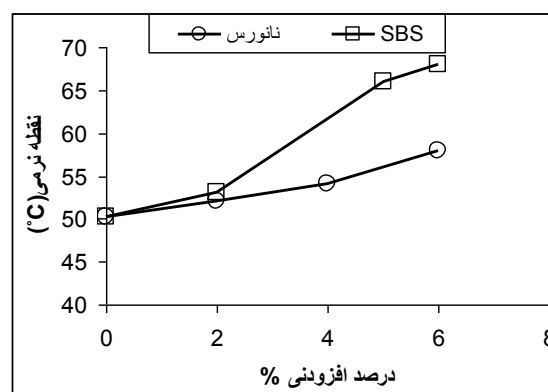
شکل ۷. تغییرات شاخص نفوذ با درصد نانورس



شکل ۵. تغییرات درجه نفوذ با مقدار ماده افزودنی

### ۲-۶- نتایج آزمایشات نقطه نرمی

شکل ۶ نتایج آزمایشات نقطه نرمی قیر پایه و قیرهای اصلاح شده با نانورس و پلیمر SBS را نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، نقطه نرمی قیر با افزایش نانورس و SBS افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده سخت‌کنندگی این مواد در قیر است. همچنین، نتایج نشان‌دهنده این است که مقدار سخت‌کنندگی SBS بیشتر از نانورس می‌باشد، به طوری که در مقدار ماده افزودنی ۶٪ از هر کدام از مواد، افزایش نقطه نرمی نسبت به قیر پایه برای نانورس و SBS، به ترتیب، ۱۵ و ۳۵ درصد می‌باشد. افزودن نقطه نرمی باعث کاهش حساسیت به دمای قیر شده و عملکرد قیر را در دما بالاتر بهبود می‌دهد.

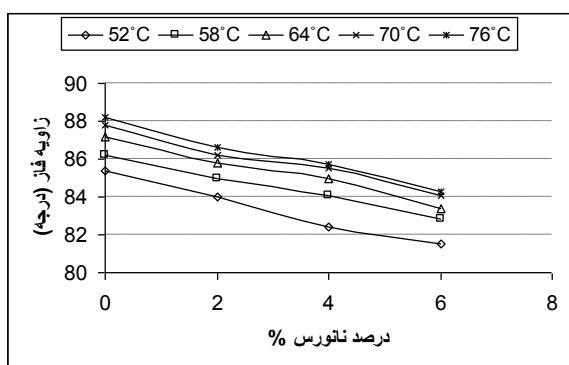


شکل ۶. تغییرات نقطه نرمی قیر با مقدار ماده افزودنی

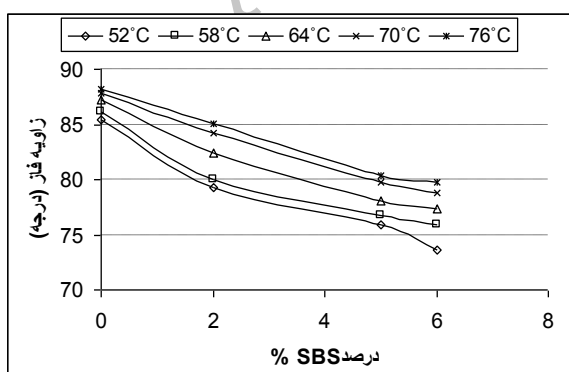
### ۳-۶- نتایج شاخص درجه نفوذ

تمامی قیرها رفتار ترموپلاستیک از خود نشان می‌دهند، یعنی با افزایش دما نرم‌تر و با کاهش دما سخت‌تر می‌شوند.

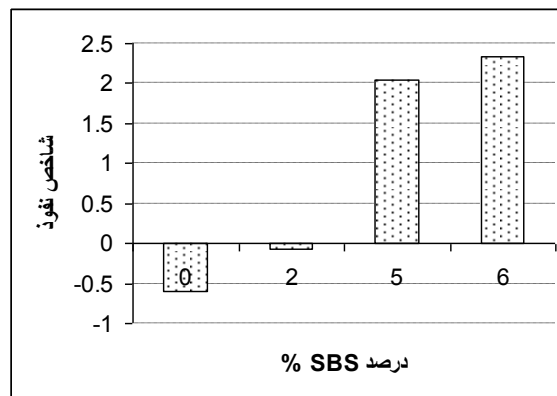
با استفاده از این آزمایش دو پارامتر اصلی مربوط به رفتار ویسکوالاستیک قیر در دماهای بالا یعنی مدول دینامیکی مختلط  $G^*$  و زاویه فاز  $\delta$  به دست آمده است. مدول دینامیکی مختلط دارای دو مولفه الاستیک یا مدول ذخیره  $G'$  و مولفه ویسکوز یا مدول افت  $G''$  می باشد که در شکل ۴ نیز نشان داده شده اند. افزایش مدول دینامیکی به معنی افزایش سختی و مقاومت در مقابل تغییر شکل است. مولفه الاستیک بزرگتر نشان دهنده رفتار الاستیک بهتر و مقاومت بیشتر در مقابل تغییر شکل دائمی است. شکل های ۱۰ و ۱۱، به ترتیب، تغییرات زاویه فاز قیر را برای قیرهای اصلاح شده با نانو رس و SBS با دما و مقدار ماده افزودنی نشان می دهند. همانگونه که ملاحظه می گردد، زاویه فاز  $\delta$  با افزایش دما افزایش و با افزودن ماده افزودنی کاهش می یابد. این بیانگر این است که با افزودن ماده افزودنی نانو رس سهم الاستیک رفتار تغییر شکل افزایش می یابد که نشان دهنده عملکرد بهتر در مقابل تغییر شکل می باشد. با این حال، اثر ماده SBS در کاهش زاویه فاز بیشتر از تأثیر نانو رس می باشد.



شکل ۱۰. تغییرات زاویه فاز با مقدار ماده افزودنی نانو رس در دماهای مختلف



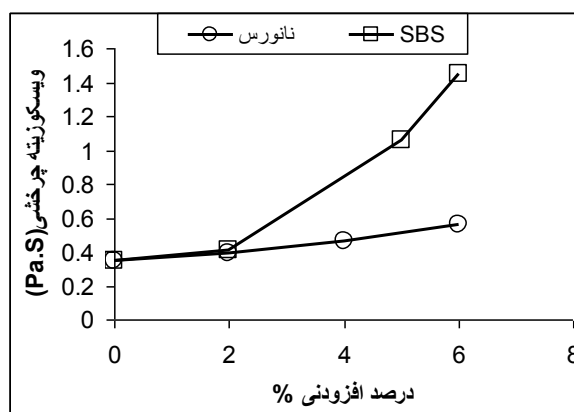
شکل ۱۱. تغییرات زاویه فاز با مقدار ماده افزودنی SBS در دماهای مختلف



شکل ۸. تغییرات شاخص نفوذ قیر با مقدار SBS

#### ۶-۴- نتایج ویسکوزیته دینامیکی

شکل ۹ نتایج اندازه گیری ویسکوزیته دینامیکی قیر پایه و قیرهای اصلاح شده با مقادیر مختلف مواد افزودنی را نشان می دهد. همانگونه که ملاحظه می گردد، مقدار ویسکوزیته دینامیکی با افزایش ماده افزودنی افزایش می یابد. در این حالت نیز مشاهده می گردد که اثر سخت کنندگی ماده SBS بیشتر از نانو رس می باشد. مطابق الزامات مشخصات فنی سوپریو برای قیرها، حداکثر ویسکوزیته دینامیکی قیر که با دستگاه ویسکومتر چرخشی در دمای ۱۳۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری می شود باید ۳ Pa.s باشد. همانگونه که مشاهده می گردد قیر اصلاح شده با مقادیر مختلف این مواد الزام مشخصات فنی را ارضا می کند.



شکل ۹. تغییرات ویسکوزیته دینامیکی با مقدار مواد افزودنی

#### ۶-۵- نتایج آزمایشات رئومتر برش دینامیکی

به منظور بررسی عملکرد قیر اصلاح شده تحت بارهای دینامیکی در دماهای بالا، آزمایشات رئومتر برش دینامیکی در دماهای ۵۲، ۵۸، ۶۴، ۷۰، و ۷۶ درجه انجام گرفته است.



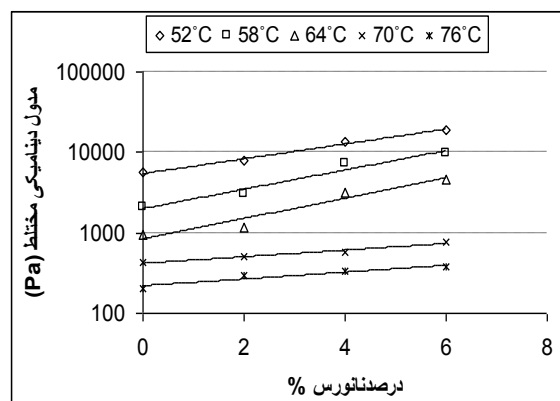
شرایط مشابه قیرهای دارای ماده افزودنی نانورس سختی بیشتری از قیرهای حاوی ماده SBS دارند. اما، در دماهای بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد ضریب  $\beta$  برای قیرهای حاوی نانورس به مراتب کمتر از آن برای قیرهای حاوی SBS است، که دلیل کمتر بودن سختی قیرهای حاوی نانورس در این دماها نسبت به سختی قیرهای حاوی SBS می‌باشد.

شاخص  $G^*/\sin\delta$  در مشخصات فنی سوپریپو به عنوان معیاری برای تضمین مقاومت در برابر تغییر شکل در نظر گرفته شده و الزام می‌گردد که مقدار آن برای قیرهای بکر در دمای مشخص از کیلو پاسکال ۱ کمتر نشود. این شاخص با افزایش مدول دینامیکی مختلط و یا کاهش زاویه فاز افزایش می‌یابد. تغییرات این شاخص با مقدار ماده افزودنی برای قیرهای حاوی نانورس و SBS، به ترتیب، در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ نشان داده شده‌اند. همچنین در این شکل‌ها مقدار الزام شده مشخصات فنی سوپریپو نیز نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، تغییرات این شاخص با دما و مقدار ماده افزودنی مشابه مدول دینامیکی بوده و اثر ماده SBS در افزایش این شاخص در دماهای ۷۰ و ۷۶ درجه سانتیگراد بیش از اثر ماده نانورس است. نتایج ارایه شده در این شکل‌ها همچنین نشان می‌دهد که قیر پایه فقط در دماهای ۵۲ و ۵۸ درجه سانتیگراد جوابگوی الزام مشخصات فنی سوپریپو است، اما قیر اصلاح شده با ۶ درصد SBS در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد نیز جوابگوی این الزام می‌باشد. همچنین قیرهای اصلاح شده با ماده نانورس در دماهای ۷۰ و ۷۶ جوابگوی الزام مشخص شده نیستند.

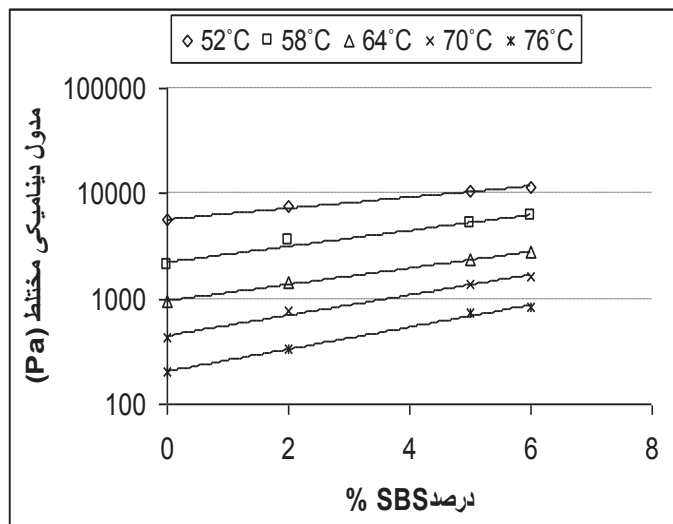
شکل‌های ۱۲ و ۱۳، به ترتیب، تغییرات مدول دینامیکی مختلط قیر را با دما و مقدار ماده افزودنی برای قیرهای حاوی ماده افزودنی نانورس و SBS نشان می‌دهند. همانگونه که در این شکل‌ها ملاحظه می‌گردد، مقدار مدول دینامیکی مختلط با افزایش ماده افزودنی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده اثر سخت‌کنندگی این مواد می‌باشد. این سخت‌کنندگی در دماهای بالا می‌تواند برای بهبود مقاومت در مقابل تغییر شکل و توزیع مناسب بار در لایه‌های زیرین موثر باشد. نتایج به دست آمده که در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده‌اند بیانگر این است که نرخ افزایش مدول دینامیکی با مقدار ماده افزودنی SBS در تمامی دماها تقریباً یکنواخت می‌باشد، اما این نرخ برای ماده نانورس در دماهای ۵۲، ۵۸ و ۶۴ درجه تقریباً با هم برابر و بزرگ‌تر از آن برای دو دمای ۷۰ و ۷۶ درجه سانتیگراد است. با برازش تابع نمایی به صورت معادله ۱۰ به داده‌های آزمایش ضرایب این معادله به دست آمدند.

$$G^* = \alpha \exp^{\beta X} \quad (10)$$

که در آن  $X$  درصد ماده افزودنی و  $\alpha$  و  $\beta$  ضرایب هستند که در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. همانگونه که در جدول ۳ نیز مشاهده می‌گردد، مقدار ضریب  $\beta$  که نشان‌دهنده شیب افزایش مدول دینامیکی با افزایش مقدار ماده افزودنی می‌باشد، برای ماده افزودنی SBS با افزایش دما افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تأثیر بهتر این ماده در افزایش سختی در دماهای بالاتر است. همچنین، این نتایج نشان می‌دهند که مقدار ضریب  $\beta$  برای ماده افزودنی نانورس در دماهای ۵۲ تا ۶۴ درجه بزرگ‌تر از مقدار آن برای ماده SBS می‌باشد. به همین دلیل، همانگونه که در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نیز مشاهده می‌گردد، در این دماها در



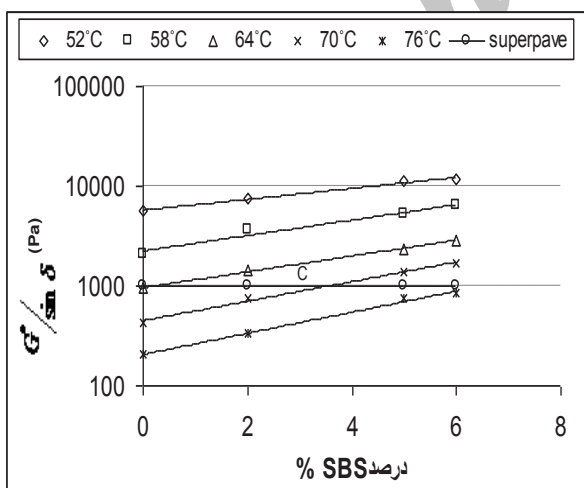
شکل ۱۲. تغییرات مدول دینامیکی مختلط با مقدار ماده افزودنی نانورس در دماهای مختلف



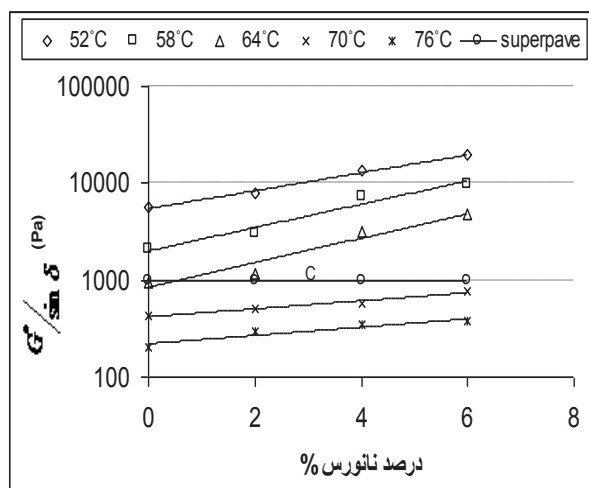
شکل ۱۳. تغییرات مدول دینامیکی مختلط با مقدار ماده افزودنی SBS در دماهای مختلف

جدول ۳. ضرایب و ضریب همبستگی

دما (°C)	نانورس			SBS		
	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
۵۲	۵۴۵۱.۴	۰.۲۱۲۱	۹۹	۵۷۲۳.۳	۰.۱۲۱	۹۹
۵۸	۲۰۰۳	۰.۲۷۶۳	۹۶	۲۲۴۰	۰.۱۷۳	۹۶
۶۴	۸۴۲.۷	۰.۲۹۱۲	۹۴	۹۶۱.۱۲	۰.۱۷۹	۹۹
۷۰	۴۱۹	۰.۰۹۴۵	۹۷	۴۴۹.۳	۰.۲۲۲۳	۹۹
۷۶	۲۲۰.۵	۰.۰۹۷۸	۸۹	۲۰۶	۰.۲۴۱۲	۹۹



شکل ۱۵. تغییرات شاخص  $G^*/\sin \delta$  با مقدار ماده افزودنی SBS



شکل ۱۴. تغییرات شاخص  $G^*/\sin \delta$  با مقدار ماده افزودنی نانورس

مناسب برای کشور"، انتشارات پژوهشکده حمل و نقل، وزارت راه و شهرسازی (راه و ترابری سابق).

- نیکی رشیدی، م. (۱۳۸۸) "آسفالت از تولید تا پخش" سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی.

- Airey, G. D., (1997) "Rheological Characteristics of polymer modified and aged bitumen" Ph.D. Thesis, School of Civil Engineering, the University of Nottingham.
- Airey, G. D., (2002) "Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumen" Journal of Construction and Building Materials, Vol. 16, pp. 473-487.
- Airey, G. D., (2003) "Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumen" Fuel. Vol. 82 (Number14), pp. 1709-1719.
- Becker, O., Varley, R. and G. P. Simon, G. P., (2002) "Morphology, Thermal Relaxations and Mechanical Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based upon High-Functionality Epoxy Resins", Polymer, 43(2002), pp. 4365-4373.
- Chen, J. S. and Lin, K. Y. (2005) "Mechanism and behavior of bitumen strength reinforcement using fibers" Journal of material Science, Vol. 40, pp. 87-95.
- Chow, W. S., Ishiaku, U. S., Mohd Ishak, Z. A. and J. Karger-kocsis, J., (2003) "Development of Thermoplastic Nano composites Based on Blends of Polyamide and Polypropylene" Material and Mineral Resources Engineering, University Sains Malaysia.
- Ghaffarpour Jahromi, S., Andalibzade, B. and Vossough, S. (2010) "Engineering Properties of Nanoclay modified asphalt concrete mixtures" the Arabian Journal for Science and Engineering, Vol. 35, Number 1B, pp. 88-103.
- Ghile, D. B. (2005) "Effects of Nanoclay Modification on Rheology of Bitumen and on Performance of Asphalt Mixtures" Ph.D. Thesis, Delft University of Technology.
- Hınıslıođlu S, Agar E. (2004) "Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix" Mater Lett 2004; 58(3-4): pp. 267-271.
- Isacson, U.; Zeng, H.; (1998) "Low-temperature cracking of polymer-modified asphalt" Journal of Materials and Structures, vol. 31(No. 1), pp. 58-63.
- Kalyoncoglu, S. F., Tıgdemir, M. (2011) "A model for dynamic creep evaluation of SBS

## ۷- نتیجه گیری

خلاصه نتایج این تحقیق رابه صورت زیر بیان نمود:

- افزودن نانورس و پلیمر SBS به قیرخالص باعث کاهش درجه نفوذ قیر شده و اثر نانورس در این کاهش بیشتر از SBS می باشد.
- نقطه نرمی قیر خالص با افزودن نانورس و SBS افزایش می یابد، اما، تأثیر SBS در افزایش نقطه نرمی بیشتر از نانورس است.
- شاخص نفوذ قیر خالص با افزودن نانورس و SBS به آن افزایش می یابد، ولی تأثیر SBS در این افزایش بیشتر است.
- افزودن نانورس و پلیمر SBS باعث افزایش ویسکوزیته دینامیکی قیر می شود، اما، در یک مقدار مشابه از این مواد تأثیر SBS در افزایش ویسکوزیته بیشتر از نانورس است.
- زاویه فاز قیر خالص با افزودن نانورس و SBS کاهش می یابد و با افزودن SBS به مقدار بیشتری از کاهش می توان دست یافت که باعث اثر بیشتر در ارتجاعی نمودن می باشد.
- افزودن ماده نانورس و پلیمر SBS باعث افزایش مدول دینامیکی مختلط قیر می شود. در دماهای پایین تر اثر نانورس در افزایش مدول دینامیکی بیشتر از SBS است، اما در دماهای بالاتر شیب افزایش مدول دینامیکی مختلط با مقدار ماده افزودنی برای SBS بیشتر است.
- با افزودن مواد افزودنی نانورس و SBS می توان قیر را برای استفاده در یک منطقه با دماهای بالاتر مناسب نمود. برای مثال، قیر پایه مورد استفاده در این تحقیق فقط جوابگوی استفاده در مناطق با دمای تا ۵۸ مناسب است. اما با افزودن ۶ درصد SBS می توان آن را در دمای ۷۰ درجه نیز استفاده نمود.

## ۸- پی نوشت ها

1. Wu
2. Rockwood
3. Dynamic Shear Modulus
4. Storage Modulus
5. Loss Modulus

## ۹- مراجع

- پژوهشکده حمل و نقل، (۱۳۸۴) "روش های طرح مخلوط های آسفالتی بر اساس عملکرد و پیشنهاد روش

- Polacco, G.; Kriz, P.; Filippi, S.; Stastna, J.; Biondi, D.; Zanzotto, L.; (2008) "Rheological Properties of Asphalt/SBS/Clay Blends" *European Polymer Journal*; Vol. 44(11): pp. 3512-3521.
- Tayfur, S., Ozen, H., Aksoy, A., (2007) "Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers" *Construction and Building Materials*, Vol. 21, pp. 328-337.
- Wu, S P, Ye, Q. S. and Lin, N. J. (2006) "effects of fiber additive on the high temperature properties of asphalt binder" *Journal of Wuhan University of Technology Material Science*, Ed. 22 (4), pp. 733-736.
- Ye, Q. S., Wu, S. P. (2009) "Rheological properties of fiber reinforced asphalt binders" *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 16, April 2009, pp 93-99.
- Ye, Q. S., Wu, S. P. (2010) "Dynamic properties of asphalt binders containing fibers" *Journal of advanced Materials Research*, Vol. 97-101, pp. 724-727.
- Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders. *Journal of Construction and Building Materials*, 2007; Vol. 21, pp.66-72.
- Yousefi, A. A., 2003. "Poly ethylene dispersion in bitumen: the effects of polymer structural parameters" *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 90, pp. 3183-3190.
- Zerda, A. S. and Lesser, A. J. (2001), "Intercalated Clay Nanocomposites: Morphology, Mechanics and Fracture Behavior", *Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, 39 (2001), pp. 1137-1146.
- modified HMA mixtures" *Construction and Building Materials*, Vol. 25, pp. 859-866.
- Khanzada, S., (2000) "Permanent Deformation in Bituminous Mixtures" Ph.D. thesis, University of Nottingham, Nottingham, UK.
- Khodaii, A. and Mehrara, A. (2009) "Evaluation of permanent deformation of unmodified and SBS modified asphalt mixtures using dynamic creep test" *Construction and Building Materials*, Vol. 23, pp. 2586-2592.
- Lan, T. and T. J. Pinnavaia, T. J., (1994) "Clay-Reinforced Epoxy Nano composites", *Chem. Mater.*, Vol. 6, pp. 2216-229.
- Lan, T., Kaviratna, P. D. and T. J. Pinnavaia, (1995) "Mechanism of Clay Factoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nano composites", *Chem Mater*, Vol. 7, pp. 2144-2150.
- Liu, Y. L., Hsu, C. Y., Wei, W. L. and R. J. Jeng, R. J., (2003) "Preparation and Thermal Properties of Epoxy-Silica Nano composites from Nanoscale Colloidal Silica", *Polymer*, Vol. 44, pp. 5159-1567.
- Lu, X., and Issacson, U. (1997). "Rheological Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene copolymer modified bitumen" *construction and Building Materials*, Vol. 11(1), pp. 23-32.
- Pamplona, T. F., Amoni, B. C., Alencar, A. E. V., Lima, A. P. D., Ricardo, N. M., Soares, J. B. and Soares S. A. (2012) "Asphalt binders modified by SBS/nanoclays: effect on rheological properties" *Journal of Brazilian chemical society*, Vol. 23 (No. 4), pp. 635-647.
- Pfeiffer, J. and Van Doormaal, P. (1936). "The rheological properties of asphaltic bitumen. *Journal of Institute of petroleum*, 22.