



Semnan University



Research Article

Investigating the Effect of Using Polyurethane Nanocomposites on Modification of Bitumen Properties

Sayed Reza Sajadi^a, Gholamali Shafabakhsh^{b*}, Hassan Divandari^c

^a PhD Candidate of Road and Transportation, Faculty of Civil Engineering, Semnan University, Semnan, I. R. Iran.

^b Professor, Department of Road and Transportation, Faculty of Civil Engineering, Semnan University, Semnan, I. R. Iran.

^c Assistant Professor, Department of Civil Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, I. R. Iran.

PAPER INFO

Paper history:

Received: 2023-12-17

Revised: 2024-01-30

Accepted: 2024-02-29

Keywords:

Polyurethane;

NCO-terminated polyurethane;

CNT;

Modification of bitumen.

ABSTRACT

Bitumen, as one of the constituent elements of asphalt, plays an important role in the properties and performance of asphalt as well as its longevity and stability. However, its structure requires modification due to low mechanical properties, limited thermal stability, and susceptibility to cracking under environmental conditions. In this study, in order to increase the strength and flexibility, improving functional and thermal properties, enhance adhesion, and prevent phase separation, a modifier based on NCO-terminated polyurethane/CNT were used. For this purpose, NCO-terminated polyurethane pre-polymer was prepared, and then CNTs were added to it at 0.5%, 1%, and 1.5% wt.%. Based on tensile and TGA tests, the sample containing 1.5% nanoparticles was selected as the optimum nanocomposite and subsequently combined with bitumen and then it was mixed with bitumen at 2, 4, 6 and 8 percent. FTIR test confirmed the chemical bonds between the nanocomposite and bitumen. To investigate the properties and performance of the resulting samples, morphological analysis, viscometry (RV) test, and rheological (DSR) tests for fatigue resistance and rutting under environmental conditions were performed. Also, results of multiple stress creep-recovery (MSCR) test was compared with results of rheology analysis and it was shown that the presence of nanocomposite in the structure of bitumen increased the elasticity and cohesion of the modified bitumen structure. It reduces the negative effects caused by the increase in stress and temperature in bitumen properties and the nanocomposite prepared in this research can be used as a suitable option to improve bitumen performance at high and medium temperatures.

DOI: <https://doi.org/10.22075/jtie.2024.33303.1665>

* Corresponding author.

E-mail address: ghshafabakhsh@semnan.ac.ir

How to cite this article: Sajadi, S. R., Shafabakhsh, G. A., & Divandari, H. (2024). Investigating the Effect of Using Polyurethane Nanocomposites on Modification of the Properties of Bitumen. *Journal of Transportation Infrastructure Engineering*, 10(1), 39-61.
doi: [10.22075/jtie.2024.33303.1665](https://doi.org/10.22075/jtie.2024.33303.1665)

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Semnan University

مجله زیرساخت‌های حمل و نقل

وبسایت نشریه: <https://jtie.semnan.ac.ir/?lang=en>

شاپا: 2821-0549



مقاله پژوهشی

بررسی تأثیر استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی بر اصلاح خواص قیر

سیدرضا سجادی^۱، غلامعلی شفافبخش^{۲*}، حسن دیواندری^۳

^۱ دانشجوی دکتری راه و ترابری، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲ استاد، گروه راه و ترابری، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۳ استادیار، گروه عمران، دانشکده مهندسی عمران و منابع زمین، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

قیر به عنوان یکی از اجزای تشکیل دهنده آسفالت، نقش مهمی در خواص و عملکرد آسفالت و همچنین عمر و پایداری آن دارد. اما ساختار آن به دلیل خواص مکانیکی نامطلوب، پایداری حرارتی محدود و عدم مقاومت در برابر ترک خوردگی تحت شرایط محیطی نیاز به اصلاح دارد. در این تحقیق، با هدف افزایش استحکام و انعطاف پذیری، بهبود خصوصیات عملکردی و حرارتی، افزایش چسبندگی و جلوگیری از جدایی فازی اصلاح کننده و قیر از پلی‌یورتان منتهی به گروه عاملی ایزوسیانات حاوی نانولوله‌های کربنی استفاده شد. به این منظور، ابتدا پیش‌پلیمر یورتانی منتهی به گروه عاملی ایزوسیانات تهیه شده و سپس نانولوله‌های کربنی به میزان ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ درصد وزنی به آن اضافه شد. بر اساس آزمون تنش کششی و آنالیز گرماوزن‌سنجی، نمونه حاوی ۱/۵ درصد نانوذره به عنوان نانوکامپوزیت بهینه انتخاب شده و در ادامه با مقادیر ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد قیر ترکیب شد. آزمون FTIR ایجاد پیوندهای شیمیایی بین نانوکامپوزیت و قیر را تأیید کرد. جهت بررسی خواص و عملکرد نمونه‌های حاصل، آنالیز مورفولوژی، آزمون ویسکومتری (RV)، آزمون رئومتر برش دینامیک (DSR) و همچنین آزمایش خزش و بازگشت در چند سطح تنش (MSCR) انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون‌ها نشان داد که حضور نانوکامپوزیت در ساختار قیر باعث افزایش الاستیسیته و به هم پیوستگی ساختار قیر شده و اثرات منفی ناشی از افزایش تنش و دما در خواص قیر را کاهش می‌دهد و نانوکامپوزیت تهیه شده در این پژوهش می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب جهت بهبود عملکرد قیر در دمای زیاد و متوسط به کار رود.

اطلاعات مقاله

دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۹/۲۶

بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۱۰

پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۱۰

واژگان کلیدی:

پلی‌یورتان، پلی‌یورتان

منتهی به گروه عاملی

ایزوسیانات،

نانولوله‌های کربنی،

اصلاح خواص قیر

DOI: <https://doi.org/10.22075/jtie.2024.33303.1665>

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: ghshafabakhsh@semnan.ac.ir

استناد به این مقاله: سجادی، سیدرضا، شفافبخش، غلامعلی & دیواندری، حسن. (۱۴۰۳). بررسی تأثیر استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی بر اصلاح خواص قیر. مهندسی زیر ساخت‌های حمل و نقل، ۱۰(۱)، ۳۹-۶۱. doi: 10.22075/jtie.2024.33303.1665

۱. مقدمه

و تمایل زیاد پلیمرهای پلی اتیلن و پلی پروپیلن به بلورینگی، توجه محققان را به استفاده از پلیمرهای با قابلیت ایجاد پیوند شیمیایی با قیر جلب کرده است (بهنود و قره‌وران، ۲۰۱۹).

اصلاح قیرها از طریق ایجاد پیوند شیمیایی با عامل تقویت‌کننده یکی از راه‌های مقابله با جدایی فازی قیر با عامل تقویت‌کننده است. ترپلیمرها یا پلیمر متشکل از سه مونمر متفاوت اتیلن و گلیسیدیل متاکریلات از مثال‌های پلیمرهای فعال مورد استفاده در اصلاح قیر می‌باشند (مسعد و همکاران، ۲۰۲۰). پلی‌یورتان‌های منتهی شده به گروه‌های ایزوسیانات آزاد یکی دیگر از این نوع اصلاح‌کننده‌ها بوده که امکان ایجاد پیوند شیمیایی از طریق گروه‌های ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار قیر را فراهم می‌سازند و از جدایی فازی قیر و پلی‌یورتان در دمای زیاد جلوگیری می‌کنند (عیسی و همکاران، ۲۰۲۲). در واقع، طی فرآیند اعمال گرما، پلی‌یورتان واکنش‌پذیری به مولکول‌های موجود در قیر را افزایش داده و باعث ایجاد پیوندهای مولکولی محکم‌تر و افزایش چسبندگی می‌شود (تنگ و همکاران، ۲۰۲۳). پلی‌یورتان منتهی به ایزوسیانات به عنوان یک پلیمر پیشرفته واکنش‌پذیر، خصوصیات منحصر به فردی را به سیستم قیر افزوده و عملکرد آن را بهبود می‌بخشد (کونگ و همکاران، ۲۰۱۹). استفاده از این افزودنی به دلیل توانایی بهبود مقاومت به فشار و حرارت، نقطه انعطاف‌پذیری بالا و افزایش دوام در مقابل عوامل جوی و شیمیایی و همچنین از نظر اقتصادی و کارآمدی ثابت شده است (هوانگ و همکاران، ۲۰۲۲). علاوه بر این، اصلاح قیر با پلی‌یورتان‌ها سبب القای خواص ذاتی پلی-یورتان‌ها نظیر مقاومت شیمیایی زیاد و پایداری حرارتی مناسب به قیر می‌شود (مرشا و سندکی، ۲۰۲۲). به عنوان مثال، در محیط‌های با تغییرات دمایی شدید، افزودن پلی‌یورتان به قیر باعث افزایش پایداری حرارتی و کاهش

قیر یکی از اجزای اصلی آسفالت‌های شهری و برون-شهری است که تأثیر به‌سزایی در خصوصیات نهایی آسفالت دارد. از جمله مشکلات عمده قیرها می‌توان به خواص مکانیکی نامطلوب، مقاومت کم در برابر ترک-خوردگی و پایداری حرارتی کم اشاره کرد (حامدی و همکاران، ۲۰۲۰). در دهه‌های اخیر، به‌منظور بهبود عملکرد و ویژگی‌های فیزیکی قیر، رویکردهای نوینی در زمینه اصلاح و تقویت این ماده حیاتی صورت گرفته است. یکی از روش‌های مرسوم و تأیید شده جهت اصلاح قیر، ترکیب آن با پلیمرها می‌باشد (لیو و همکاران، ۲۰۲۲). پلیمرهای مورد استفاده جهت اصلاح خواص قیر می‌توانند به دو دسته عمده پلیمرهای فعال و پلیمرهای غیرفعال تقسیم شوند. پلیمرهای غیرفعال تنها به صورت فیزیکی با قیر مخلوط می‌شوند و پیوند شیمیایی با ساختار آن برقرار نمی‌کنند. از سوی دیگر، پلیمرهای فعال با قیر واکنش می‌دهند تا پیوندهای شیمیایی ایجاد کنند (مصری و همکاران، ۲۰۲۲). فعالیت و دسته بندی این پلیمرها به وجود گروه‌های عاملی‌ای در آن‌ها باز می‌گردد که قادر به ایجاد اتصالات با مولکول‌های قیر باشند (ونگ و همکاران، ۲۰۲۲). بر این اساس، پلیمرهای مختلف نظیر استایرن بوتادین استایرن، اتیلن وینیل استات، پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در بیشتر گزارش‌های علمی و صنعتی به عنوان پلیمر غیرفعال و جهت اصلاح فیزیکی قیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند (براسیلیرو، ۲۰۱۹). با این حال، ترکیب فیزیکی قیر با افزودنی پلیمری منجر به جدایی فاز در دمای زیاد، پایداری حرارتی کم و مقاومت کم در برابر اکسیداسیون و اشعه فرابنفش می‌شود که از مهم‌ترین معایب این افزودنی‌های پلیمری می‌باشد (کوک و همکاران، ۲۰۲۱). علاوه بر این، هزینه زیاد در مواردی چون استایرن بوتادین استایرن، بهبود غیرقابل توجه خواص الاستیک در زمان استفاده از اتیلن وینیل استات

¹ - Polyurethane (PU)

می‌بخشند. در مواردی که CNT به مخلوط آسفالت اضافه می‌شود، عمر مفید راه‌ها در برابر خرابی‌های ناشی از خوردگی و خستگی به شدت افزایش می‌یابد (یانگ و همکاران، ۲۰۱۹؛ یانگ و همکاران، ۲۰۲۲). افزودن CNT به قیر باعث افزایش خواص چسبندگی نیز می‌شود. برای مثال، مشاهده شده است که قیر تقویت‌شده با CNT در مواردی که به عنوان ترمیم‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد، چسبندگی بهتری با سطح آسفالت ایجاد می‌کند و در مواقع بارش باران یا برف، این تقویت باعث کاهش احتمال خرابی‌های ناشی از جریان‌شدگی می‌شود (عشیش و سینگ، ۲۰۲۱؛ یانگ و همکاران، ۲۰۲۲). علاوه بر این، تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از CNT عامل‌دار شده با گروه هیدروکسیل به دلیل ایجاد پیوند با ماتریس پلیمر باعث بهبود عملکرد نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان/CNT از جمله در خواص مکانیکی می‌شود (ونگ و همکاران، ۲۰۱۱).

هدف این تحقیق، بررسی و تحلیل تأثیر افزودنی پلی‌یورتان منتهی به ایزوسیانات- نانولوله‌های کربنی بر بهبود عملکرد مکانیکی، پایداری حرارتی و جلوگیری از جدایی فازی قیر و عامل تقویت‌کننده بوده است. از این-رو، تهیه پلی‌یورتان‌های منتهی شده به گروه‌های ایزوسیانات در دستور کار قرار گرفت. در نهایت، قیرهای اصلاح‌شده از ادغام قیر با پلی‌یورتان‌های تهیه شده و نانوذرات CNT انجام شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. مواد

نانوذرات CNT چندجداره (خلوص > ۹۵ درصد، طول $10-30 \mu\text{m}$ و قطر بیرونی $20-30 \text{nm}$) به صورت عامل‌دار شده با گروه‌های هیدروکسیلی تهیه شد. همچنین، حلال دی‌متیل فرامید نیز تهیه شده و با

تغییرات ابعادی مواد می‌گردد (وی و همکاران، ۲۰۱۹). علت این مسئله، اثر استفاده از اصلاح‌کننده‌های قیر بر کلیه خواص آن به خصوص در جهت افزایش انعطاف و پایداری حرارتی قیر و همچنین تشکیل شبکه‌ای از پلیمر در ماتریس قیر می‌باشد که منجر به بهبود پایداری ابعادی قیر می‌شود (پورتو و همکاران، ۲۰۱۹). حضور پلی‌یورتان منتهی به ایزوسیانات می‌تواند خاصیت مقاومت به خوردگی سطحی را افزایش داده و عمر مفید سیستم را افزایش دهد (گونگ و همکاران، ۲۰۲۳). این پلیمر، در فرآیند اعمال حرارت، باعث افزایش چسبندگی به سطح آسفالت می‌شود و پایداری سطحی را بهبود می‌بخشد (لیو و همکاران، ۲۰۲۲).

اخیراً، استفاده از نانوذرات‌ها به منظور بهبود خواص مکانیکی و پایداری حرارتی قیرها مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. نانوذرات به دلیل پایداری حرارتی زیاد، امکان تشکیل شبکه‌ای سه‌بعدی در بستر قیر و سطح تماس زیاد، امکان تقویت‌کنندگی قابل توجهی را در قیر فراهم آورده‌اند (ژامبولوا و همکاران، ۲۰۲۰). در گزارش‌های منتشر شده، نانوذرات با پایه سیلیکا، رس، سرامیک، اکسید فلزات، و نانوذرات آلی جهت اصلاح خواص قیر مورد استفاده قرار گرفته است (کاپوتو و همکاران، ۲۰۲۰). در میان نانوذرات بررسی شده، نانولوله‌های کربنی^۱ به عنوان یک افزودنی نانوساختار با خواص منحصر به فرد در عرصه مهندسی مواد جلب توجه کرده‌اند (ژو و همکاران، ۲۰۲۲). CNT به دلیل خواص ذاتی خود نظیر هدایت حرارتی و الکتریکی مناسب، استحکام کششی و فشاری زیاد و مقاومت شیمیایی قابل قبول بیشتر در تحقیقات مورد بررسی قرار گرفته است (الحق و همکاران، ۲۰۱۸؛ عابدی و همکاران، ۲۰۲۱؛ لی و همکاران، ۲۰۲۱ b). با توجه به ساختار استوانه‌ای CNT، این نانوذرات به خوبی مقاومت کششی را افزایش داده و چقرمگی آسفالت را بهبود

²- Dimethylformamide (DMF)

¹- Carbon Nanotube (CNT)

کمک کلسیم هیدرید، خشک و تقطیر شد و در ادامه متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات^۱، دی بوتیل تین دی استات^۲ و پلی اتیلن آدیپات ترفتالات^۳ (2000 gr/mol ~ M_n) آماده شد. در این پژوهش، قیر خالص نوع PG

58-22 مورد استفاده قرار گرفت که مشخصات فیزیکی آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات قیر مورد استفاده

استاندارد آزمون	مقادیر	خصوصیات	
ASTM D5	۸۱	درجه نفوذ (25°C ، 100 g ، 5 s ، $0/1 \text{ mm}$)	
ASTM D36	۴۸/۲	نقطه نرمی ($^\circ\text{C}$)	
ASTM D1754	>100	کشش پذیری	
ASTM D99	۳۳۱	دمای نقطه اشتعال ($^\circ\text{C}$)	
ASTM D70	۱۰۱۶	چگالی (60°C ، kg/m^3)	
ASTM D6	۰/۰۰۳	تغییر جرم (%)	آزمون اثر حرارت و هوا بر لایه نازک متحرک قیر
ASTM D6	۶۳	نسبت نفوذ (%)	
ASTM D113	>100	کشش پذیری (25°C ، cm)	

۲-۳. تهیه نانوکامپوزیت های پلی یورتان-نانو لوله-

کربنی

برای تهیه نانوکامپوزیت های پلی یورتانی حاوی نانولوله های کربنی، ابتدا پیش پلیمر یورتانی منتهی به گروه های ایزوسیانات در حلال DMF خشک رقیق شده و سپس نانولوله های کربنی به آن اضافه شد. به طور خلاصه، ۱۰ گرم پیش پلیمر یورتانی و ۲۰ میلی لیتر DMF خشک به یک بالن دودهانه ته صاف مجهز به ورودی گاز نیتروژن، مبرد و همزن مغناطیسی اضافه شد. پس از انحلال کامل پیش پلیمر یورتانی در دمای محیط، مقادیر مشخصی از نانولوله های کربنی (۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ درصد وزنی) به محلول اضافه شد. پس از نیم ساعت، محلول به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه تحت همگن ساز اولتراسونیک با توان ۱۲۰ W قرار گرفت تا نانوذرات به صورت همگن و یکنواخت در ماتریس پخش و توزیع شوند. در نهایت،

۲-۲. تهیه پیش پلیمر یورتانی منتهی به گروه عاملی

ایزوسیانات

برای تهیه پیش پلیمر یورتانی منتهی به گروه عاملی ایزوسیانات، ۲/۵ گرم MDI به بالن سه دهانه مجهز به ورودی گاز نیتروژن، مبرد و همزن مغناطیسی اضافه شد و ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. در ادامه، ۱۲/۵ گرم پلی آل استری PBAT به همراه ۲۰ میلی لیتر DMF خشک و سه قطره کاتالیزور DBDTA به بالن اضافه شد و واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس انجام شد تا پیش پلیمر یورتانی منتهی به گروه عاملی ایزوسیانات به دست آید و حلال موجود در مخلوط تحت خلأ تبخیر شود.

³- Polyethylene adipate terephthalate (PBAT)

¹- Methylene diphenyl diisocyanate (MDI)

²- Dibutyltin diacetate (DBTDA)

انجام شد. در ادامه، عملکرد خصوصیات قیرهای اصلاح شده در دماهای زیاد (۵۸، ۶۴ و ۷۰ درجه سلسیوس) و دماهای متوسط (۱۹، ۲۲ و ۲۵ درجه سلسیوس) توسط آزمون رئومتر برش دینامیک^۵ به ترتیب برای قیرهای پیرشده کوتاه مدت با دستگاه آون دوآر لایه نازک^۶ قیر پیرشده بلندمدت با دستگاه پیرشدگی تحت فشار^۷ قیر مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، جهت ارزیابی دقیق تر عملکرد قیر و حساسیت قیرها در برابر تغییر شکل دائمی در دماهای زیاد پس از پیرکردن کوتاه مدت قیر با RTFO، از آزمون خزش و بازگشت در چند سطح تنش^۸ استفاده شد. در این آزمون نیز عملکرد قیرهای اصلاح شده در دماهای ۵۸، ۶۴ و ۷۰ درجه سلسیوس بررسی شد و نتایج با آزمون DSR مورد مقایسه قرار گرفت.

۶-۲. شناسایی

۶-۲-۱. آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

(FTIR) نمونه های قیری

طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش های ارتعاشی مولکول ها و یون های چنداتمی صورت می گیرد. در این تحقیق، از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۹ به منظور شناسایی گروه های عاملی استفاده شد. نمونه های پودری همراه با پتاسیم برومید به صورت قرص تهیه شده و در محدوده عدد موجی دستگاه، یعنی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ، با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} مورد آنالیز قرار گرفتند.

۶-۲-۲. آزمون خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلیمری

خواص مکانیکی نمونه های تهیه شده، با انجام آزمون کشش مورد ارزیابی قرار گرفته و با یکدیگر مقایسه

به منظور تهیه فیلم نانوکامپوزیت پلیمری^۱ (پلی یورتان- نانولوله های کربنی)، محلول حاصل شده در یک قاب تفلونی ریخته و در آون خلأ با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد.

۴-۲. تهیه قیر حاوی نانوکامپوزیت پلیمری

به منظور تهیه قیر حاوی PNC، ابتدا محلول نانوکامپوزیت پلی یورتان حاوی ۱/۵ درصد وزنی نانولوله های کربنی مطابق قسمت قبل تهیه شد تا نمونه قیری حاوی نانوکامپوزیت پلیمری^۲ به دست آید. شایان ذکر است که به طور معمول، پلی یورتان و نانوکامپوزیت های مربوطه به میزان کمتر از ۱۰ درصد جهت اصلاح خواص به قیر اضافه می شوند و بیش از آن، علاوه بر اقتصادی نبودن، ماهیت قیر تغییر می کند. بنابراین، بر اساس تحقیقات قبلی و گزارش های موجود، صفر، ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد از PNC بهینه به قیر افزوده شد (کوادری و همکاران، ۲۰۱۴؛ کاررا و همکاران، ۲۰۱۵؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۲۱؛ کوک و همکاران، ۲۰۲۱). حلال DMF مورد استفاده تحت خلأ تبخیر و مایع ویسکوز به دست آمده با نسبت مشخصی با قیر ترکیب شد.

۵-۲. روش کار

در این پژوهش پس از سنتز PU و مشخص کردن درصد بهینه نانوذره در PNC و ساخت آن، آماده سازی نمونه های قیری اصلاح شده با PU و PNC صورت گرفت و جهت بررسی ویسکوزیته قیر بنا بر توصیه روسازی آسفالتی با عملکرد عالی^۳ (Superpave)، آزمون ویسکوزیته دورانی^۴ قیر در دمای ۱۳۵ درجه سلسیوس

^۵ Dynamic Shear Rheometer (DSR)

^۶ Rolling Thin Film Oven (RTFO)

^۷ Pressure Aging Vessel (PAV)

^۸ Multi Stress Creep and Recovery (MSCR)

^۹ Fourier Transform Infrared (FTIR)

^۱ Polymer Nanocomposite (PNC)

^۲ Bitumen-Polymer Nanocomposite Contain % 1.5 Carbon Nanotube (B-PNC1.5)

^۳ Superior Performing Asphalt Pavements

^۴ Rotational Viscosity (RV)

شدند. نمونه‌های تهیه‌شده با سرعت ثابت ۵ میلی‌متر بر دقیقه، در دمای اتاق تحت اعمال نیروی کششی قرار گرفتند. آزمون کشش، سه بار برای هر نمونه در شرایط کاملاً یکسان تکرار شد. بر این اساس، برای تمام نمونه‌ها بیشینه استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست به دست آمد. مدول یانگ نیز با اندازه‌گیری شیب ناحیه خطی اولیه در منحنی تنش- کرنش برای هر نمونه با استفاده از قانون هوک^۱ محاسبه شد.

۲-۶-۳. آزمون خواص حرارتی پلیمر و نانوکامپوزیت پلیمری

در این پژوهش، برای ارزیابی پایداری حرارتی از آنالیز گرما وزن‌سنجی^۲ استفاده شد. نمونه‌های تهیه‌شده، با استفاده از دستگاه TGA مورد بررسی قرار گرفتند. این آنالیز در محدوده دمای اتاق تا ۶۰۰ درجه سلسیوس و در اتمسفر هوا با سرعت $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ انجام شد.

۲-۶-۶. آزمون رئومتر برش دینامیکی (DSR)

جهت بررسی مقاومت نمونه‌های قیری تهیه‌شده به تغییر شکل دائمی و خستگی، از آزمون رئومتري استفاده شد. این آزمون بر اساس ASTM D-7175 انجام شد. جهت شبیه‌سازی شرایط محیطی، از روش پیرشدگی PAV برای بررسی خستگی و از پیرشدگی کوتاه‌مدت با RTFO برای مطالعه خصوصیات شیارشدگی^۴ استفاده شد. همچنین، بر اساس مشخصات فنی Superpave در این آزمون $G^*/\sin\delta$ باید برای قیر اصلی حداقل $1/0.0$ کیلوپاسکال، برای قیر پیرشده با RTFO حداقل $2/20$ کیلوپاسکال بوده و $G^*\cdot\sin\delta$ برای قیر پیرشده با PAV باید حداقل 5000 کیلوپاسکال باشد. آزمون رئومتر برش دینامیک برای توصیف رفتار ویسکوالاستیک چسبنده قیری استفاده می‌شود و پتانسیل شیارشدگی و ترک- خوردگی آن را بررسی می‌کند. اصل اساسی مورد استفاده در آزمون DSR این است که چسبنده قیری مانند اجسام الاستیک، در دماهای کم و شبیه به یک مایع ویسکوز در

۲-۶-۴. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

نانوکامپوزیت پلیمری

در این پژوهش، به منظور بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه‌شده و نیز چگونگی پخش PNC اصلاح-کننده در قیر از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ استفاده گردید و پیش از آزمون، سطح نمونه با استفاده از طلا پوشش داده شد.

۲-۶-۵. آزمون ویسکوزیته (RV)

جهت بررسی قوام و یا سیالیت نمونه‌های قیری تهیه‌شده، از آزمون ویسکوزیته استفاده شد. ویسکوزیته قیر در دماهایی که مورد استفاده قرار می‌گیرد، نیاز به بررسی دارد. در هنگام اختلاط قیر با مصالح سنگی، اگر قیر دارای

3- Scanning Electron Microscope (SEM)

4- Rutting

1- Hook's law

2- Thermogravimetric Analysis (TGA)

عملکرد مقاومت نمونه‌های قیری در برابر شیارشدگی و همچنین به دلیل اینکه آزمایش DSR در سطوح پائین تنش انجام می‌گیرد و به جهت لزوم ارزیابی دقیق‌تر عملکرد شبکه و پیوندهای پلیمری به وجود آمده ناشی از افزودن اصلاح‌کننده‌های پلیمری در خصوصیات شیارشدگی چسباننده‌های قیری، آزمایش MSCR انجام شد. در این آزمایش، مطابق با استاندارد AASHTO T350 یک نمونه قیر به قطر ۲۵ میلی‌متر در سطح تنش‌های ۰/۱ کیلوپاسکال و ۳/۲ کیلوپاسکال و در ۱۰ سیکل برای هر سطح تنش شامل یک ثانیه بارگذاری و ۹ ثانیه استراحت در دماهای عملکردی زیاد توسط دستگاه رنومتر برش دینامیک قرار گرفت. نرمی خزشی بازگشت-ناپذیر (J_{nr}) و درصد بازگشت الاستیک (R) برای هر سیکل به دست می‌آید. J_{nr} حساسیت قیر نسبت به تنش-های اعمالی را نشانگر بوده و به‌عنوان جایگزینی برای پارامتر شیارشدگی ($G^*/\sin\delta$) پیشنهاد شده و مقدار کمتر آن نشان‌دهنده مقاومت بیشتر قیر در برابر پدیده شیارشدگی است. همچنین، افزایش میزان R بیان‌کننده کرنش‌های الاستیک بیشتر در نمونه‌های قیری خواهد بود. در ادامه، پارامتر دیگری در این آزمایش به دست می‌آید که بیانگر کرنش تجمعی غیرقابل بازگشت ($J_{nr-diff}$) چسباننده بوده که مقادیر کمتر آن نشان‌دهنده حساسیت کمتر قیر به تغییر تنش‌های اعمالی است (لیو و همکاران، ۲۰۲۱).

۲-۶-۸. آزمون‌های پیرشدگی

پیرشدگی قیرهای اصلاح‌شده با استفاده از آزمون اثر حرارت و هوا بر لایه نازک متحرک قیر بر اساس استاندارد ASTM D1754 و آزمون محفظه تسریع پیرشدگی بر اساس استاندارد ASTM D6521 انجام شده است. آزمون اثر حرارت و هوا بر لایه نازک متحرک قیر (RTFO)، پیرشدگی کوتاه‌مدت قیر را در جریان اختلاط با سنگدانه‌ها و در دوره تولید آسفالت شبیه‌سازی

دمای زیاد رفتار می‌کند. این رفتارها را می‌توان با اندازه-گیری مدول مختلط (G^*) و زاویه فاز (δ) چسبنده قیری تحت دما و فرکانس بارگذاری خاص به دست آورد. پارامترهای G^* و δ به وسیله آزمون DSR با استفاده از نیروی پیچشی‌ای وارد بر چسبنده قیری با ضخامت کم، که بین یک صفحه ثابت و یک صفحه دوار وجود دارد، اندازه‌گیری می‌شود. G^* به عنوان نسبت تنش برشی به کرنش برشی و δ به عنوان زمان تأخیری که بین تنش و کرنش در چسبنده قیری وجود دارد، تعریف می‌شود. این خصوصیات در دماهای زیاد و متوسط تعیین می‌شوند. در این آزمون، پتانسیل شیارشدگی به وسیله ارزیابی پارامتر شیارشدگی ($G^*/\sin\delta$) تعریف می‌شود. مقدار $G^*/\sin\delta$ بیشتر در چسبنده قیری نشان‌دهنده حساسیت کمتر مخلوط آسفالتی به شیارشدگی می‌باشد. آزمون DSR برای بررسی پتانسیل شیارشدگی روی نمونه‌های پیرنشده و پیرشده کوتاه‌مدت انجام می‌شود. همچنین، چسبنده قیری با آزمون DSR برای تعیین پتانسیل ترک-خوردگی خستگی در مخلوط آسفالتی گرم نیز آزمایش می‌شود. پتانسیل خستگی با پارامتر خستگی تحت عنوان $G^*.\sin\delta$ تعریف می‌شود. این به این دلیل است که می‌توان نشان داد تحت یک فرآیند با کرنش کنترل شده، کار انجام شده برای خستگی متناسب با $G^*.\sin\delta$ است. از این رو، مقدار کمتر $G^*.\sin\delta$ به معنی پتانسیل کمتر ترک‌خوردگی خستگی می‌باشد. از آنجایی که به علت پیرشدگی و سپس سفت شدن چسبنده قیری در طول دوره سرویس‌دهی آن صورت می‌گیرد، آزمون DSR روی نمونه‌های پیرشده با PAV انجام می‌شود (مالیک و الکورچی، ۲۰۲۲).

۲-۶-۷. آزمایش بازگشت خزشی در چند سطح تنش (MSCR)

آزمایش بازگشت خزشی در چند سطح تنش (MSCR) به منظور بررسی میزان حساسیت قیر در دماهای زیاد و

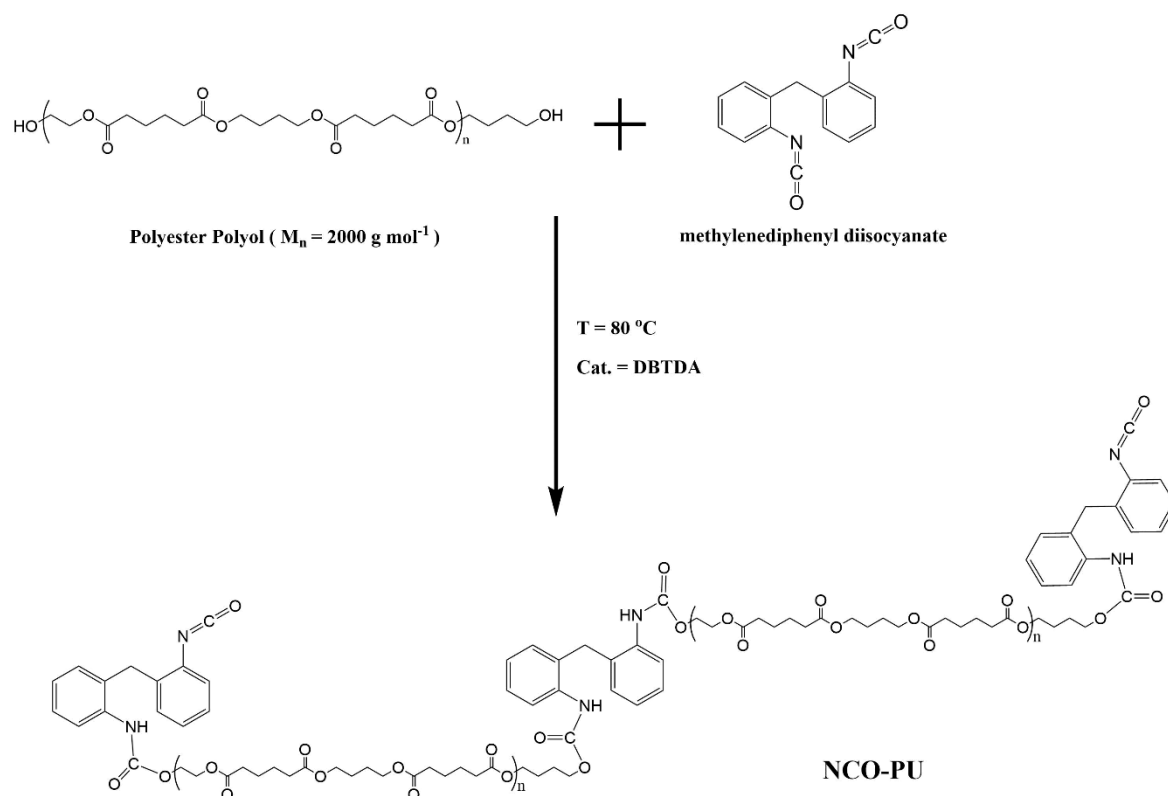
تهیه شد و در ادامه قیر اصلاح شده با نانوکامپوزیت بهینه پلی یورتان-CNT تهیه شد. مسیر سنتزی پلی یورتان های منتهی شده به گروه های ایزوسیاناتی در شکل ۱ نشان داده شده است.

می کند. در حالی که محفظه تسریع پیرشدگی (PAV)، پیرشدگی بلندمدت قیر را در مدت زمان سرویس دهی نشان می دهد (رحمان، ۲۰۱۶).

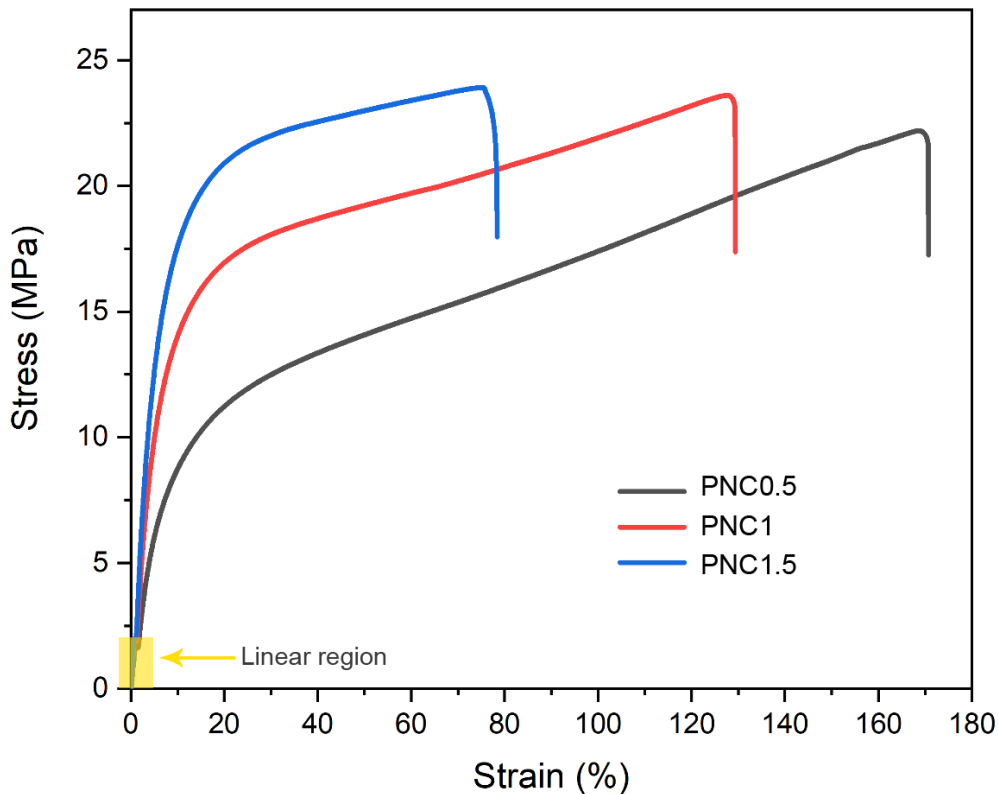
۳. نتایج و بحث

۳-۱. آزمون کشش نانو کامپوزیت های PNC جهت بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های تهیه شده، از آزمون کشش استفاده شد و نتایج به دست آمده از آن در شکل ۲ و جدول ۲ گزارش شده است.

به منظور اصلاح خواص فیزیکی- مکانیکی و حرارتی قیر، ابتدا به بررسی خواص فیزیکی- مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت های پلی یورتان منتهی به گروه عاملی ایزوسیانات- CNT پرداخته شد تا بهترین فرمولاسیون این نانوکامپوزیت انتخاب شود. در این راستا، کامپوزیت های پلی یورتانی با درصدهای صفر، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ CNT



شکل ۱. مسیر سنتزی پلی یورتان های منتهی به گروه های ایزوسیانات



شکل ۲. نمودار تنش-کرنش نانوکامپوزیت‌های PNC

جدول ۲. نتایج استخراج شده از آزمون کشش نانوکامپوزیت‌های PNC

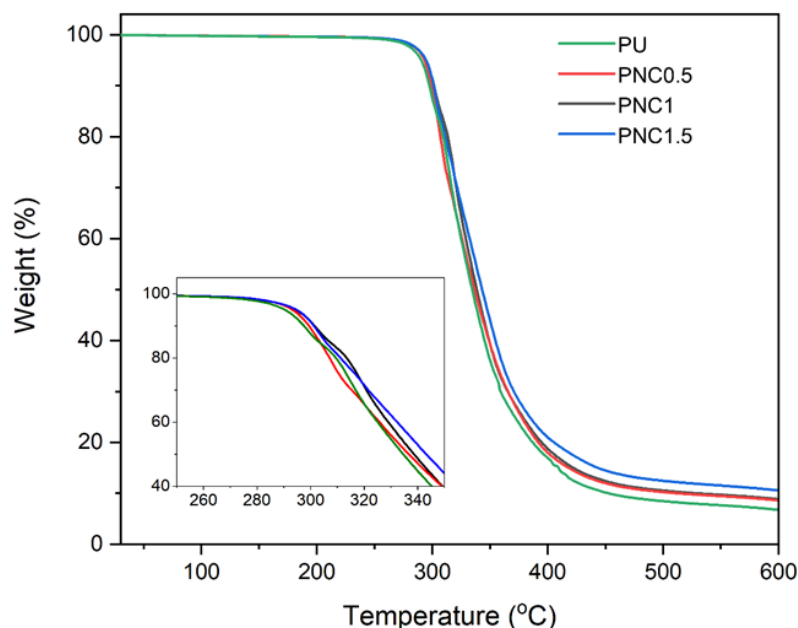
نمونه	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	ازدیاد طول (%)
PNC0.5	۱/۲۲	۲/۱۶۲	۷/۱۷۰
PNC1	۵/۲۳	۱/۲۷۲	۳/۱۲۹
PNC1.5	۹/۲۳	۳/۳۶۴	۳/۷۸

یافته و سبب افزایش مدول و استحکام کششی شده است. با بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تهیه شده، می توان انتظار داشت که رفتار و عملکرد قیر اصلاح شده با نانوکامپوزیت بهبود یابد.

۲-۳. آزمون TGA

پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از آزمون TGA بررسی شد و نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

براساس نتایج بدست آمده، نانوکامپوزیت PNC0.5 دارای استحکام کششی و مدول یانگ به ترتیب در حدود ۲۲ و ۱۶۲ مگاپاسکال بوده است. با افزایش میزان CNT در فرمولاسیون پلی‌یورتان، استحکام کششی و مدول یانگ افزایش قابل توجهی یافته است. به طوری که استحکام کششی و مدول یانگ نانوکامپوزیت PNC1.5 به ترتیب به ۲۴ و ۳۶۴ مگاپاسکال رسیده است. این افزایش می‌تواند در نتیجه تشکیل شبکه سه‌بعدی نانوذرات CNT در بستر ماتریس پلیمری بوده که با افزایش میزان CNT شبکه سه‌بعدی تشکیل شده بهبود



شکل ۳. نمودار TGA پلی یورتان و نانوکامپوزیت‌های مربوطه

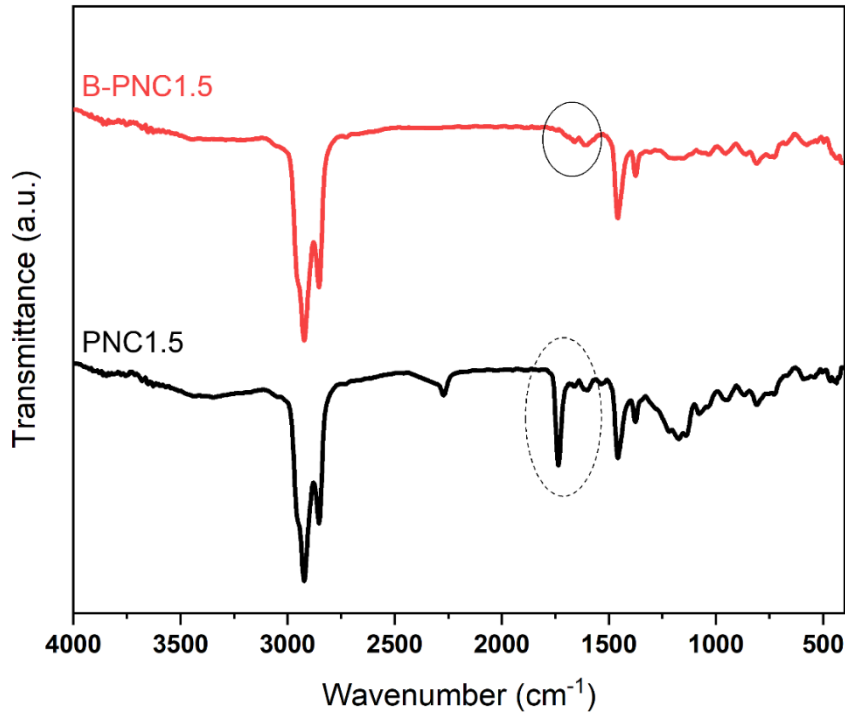
پلی یورتان-CNT (PNC1.5) و قیر اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی یورتان-CNT (B-PNC1.5) از آزمون FTIR استفاده شد. طیف FTIR نانوکامپوزیت PNC1.5 و B-PNC1.5 در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف FTIR نانوکامپوزیت PNC1.5 حضور یک پیک در ناحیه 1690 cm^{-1} مربوط به همپوشانی ارتعاشات کششی C=O باند یورتان تشکیل شده و پیوندهای استری موجود در ساختار پلی استر پلی آل می باشد (موهانتی و همکاران، ۲۰۲۳). پیک‌های مشاهده شده در ناحیه 2800 cm^{-1} - 2900 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-H است (استرن، ۲۰۱۹). پس از اضافه شدن نانوکامپوزیت PNC1.5 به قیر در نمونه B-PNC1.5 حضور پیک مربوط به ارتعاشات کششی C=O باند استر و یورتان نانوکامپوزیت در 1620 cm^{-1} تأییدی بر حضور ساختارهای یورتانی در قیر می باشد.

پلی یورتان خالص سنتز شده دارای پایداری حرارتی در حدود ۲۸۵ درجه سلسیوس بوده است. با اضافه شدن نانوذرات CNT به فرمولاسیون پلی یورتان، شروع فرآیند تخریب پلی یورتان حاوی ۰/۵ درصد نانوذرات CNT تا دمای ۲۸۹ افزایش یافته و خاکستر باقیمانده از فرآیند تخریب آن برابر با ۱۰ درصد بوده است. با افزایش میزان نانوذرات CNT در فرمولاسیون پلی یورتان، پایداری حرارتی افزایش یافته و تخریب با شیب کندتری پیش رفته است. به طوری که شروع تخریب برای نمونه PNC1.5 برابر با ۲۹۳ درجه سلسیوس بوده است و خاکستر باقیمانده از فرآیند تخریب آن برابر با ۱۱٪ بوده که نشان دهنده بهبود پایداری حرارتی پلی یورتان با ۱/۵ درصد CNT بوده است. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون کشش و TGA نانوکامپوزیت PNC1.5 به عنوان نمونه بهینه جهت اصلاح خصوصیات قیر استفاده شد.

۳-۳. آزمون FTIR

جهت شناسایی ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت‌های

^۱- Ash

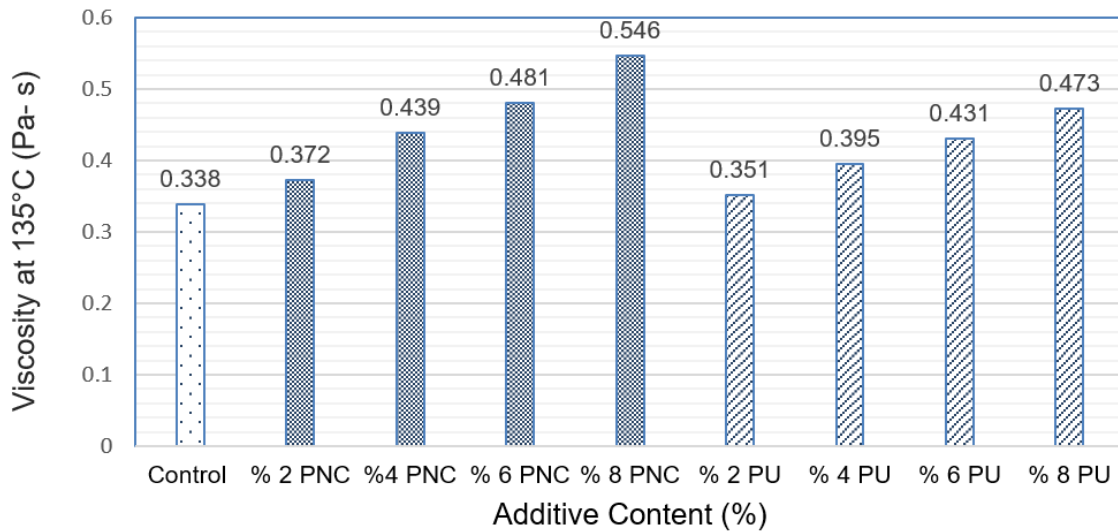


شکل ۴. طیف FTIR نمونه‌های PNC_{1.5} و B-PNC_{1.5}

۳-۴. آزمون سنجش ویسکوزیته

آزمون ویسکوزیته دورانی برای ۹ نمونه در دمای ۱۳۵ °C صورت گرفت و نتایج قیرهای اصلاح شده با قیر شاهد مقایسه گردید.

شیفت این ارتعاشات به طول موج‌های کمتر ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان کربونیل‌های باند استر و یورتان با هیدروکسیل و مولکول‌های آب ناشی از رطوبت موجود در ساختار قیر می‌باشد.



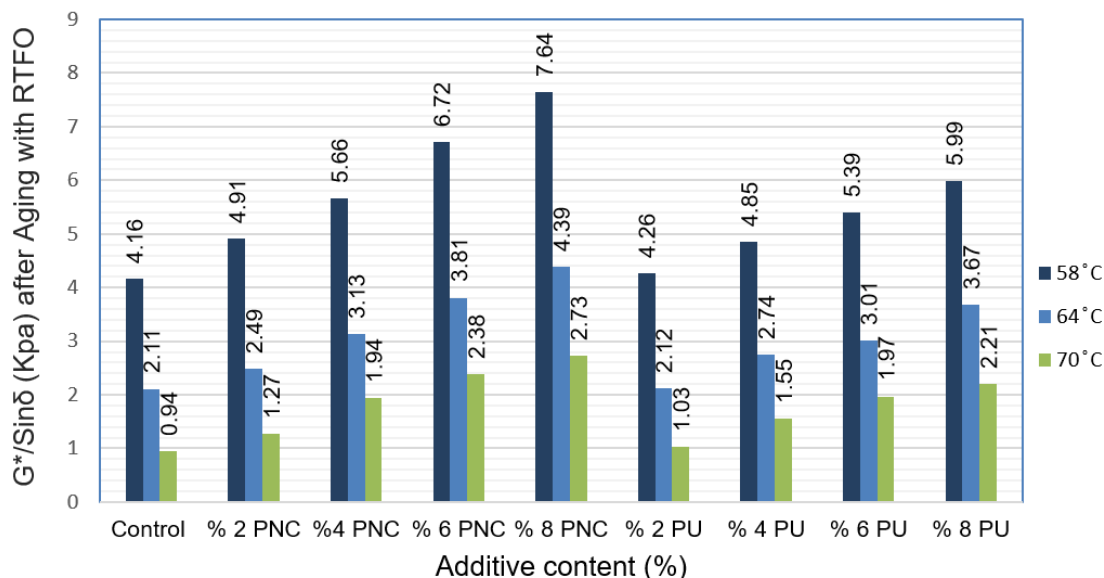
شکل ۵. نتایج آزمون ویسکومتری

مطابق با الزامات مشخصات فنی Superpave برای قیرها می‌باشد.

۳-۵. آزمون رئومتر برش دینامیک (DSR)

خروجی آزمایش DSR برای نمونه‌های قیری پس از پیرشدگی با دستگاه RTFO به منظور ارزیابی شاخصه‌های شیارشدگی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج $G^*/\sin\delta$ حاصل از آزمایش DSR برای قیرهای پیرشده با RTFO در شکل ۶ برای سه دمای مختلف نشان داده شده است.

همانطور که از شکل ۵ مشخص است، میزان ویسکوزیته در هر دو سری نمونه نسبت به قیر شاهد افزایش یافته است. اما قیرهای با افزودنی نانوکامپوزیت پلیمری نسبت به قیرهای با افزودنی پلی‌یورتان از ویسکوزیته بیشتری برخوردار بوده که علت این امر می‌تواند علاوه بر برهمکنش بین گروه ایزوسیانات انتهای پلی‌یورتان و قیر، زیاد شدن ذاتی ویسکوزیته افزودنی نانوکامپوزیت در حضور نانولوله‌های کربن در اثر تشکیل شبکه‌ای سه-بعدی باشد که در سایر گزارش‌ها نیز روند مشابهی از افزایش ویسکوزیته در حضور نانوکامپوزیت‌های حاوی CNT مشاهده شده است (قریشی و همکاران، ۲۰۲۰؛ ژین و همکاران، ۲۰۲۰). همچنین، نتایج تمامی نمونه‌ها



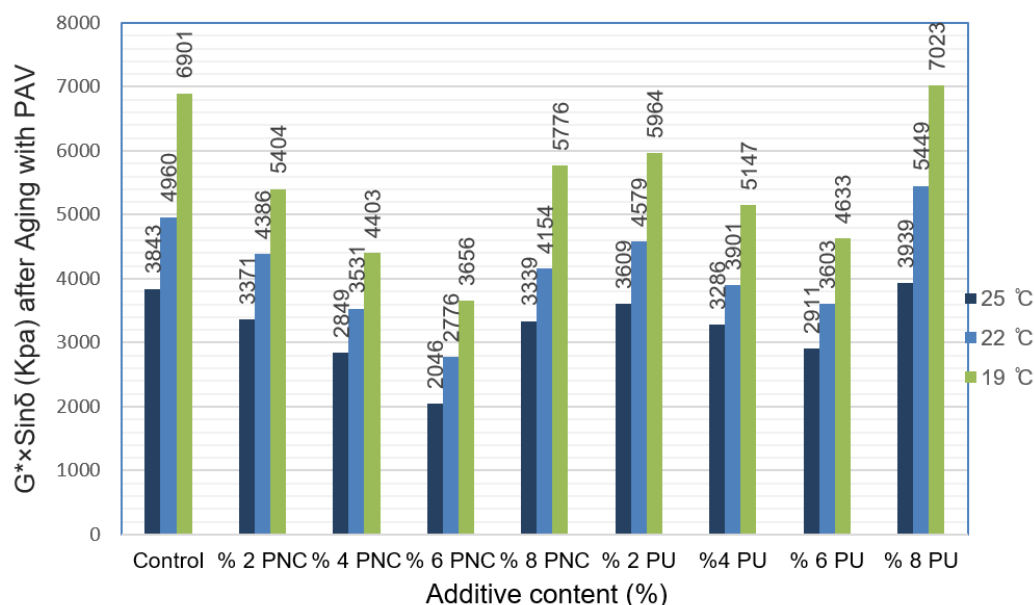
شکل ۶ نتایج پارامتر شیارشدگی حاصل از آزمون DSR

درصد نانوکامپوزیت پلیمری و ۸ درصد پلی‌یورتان می‌باشد که دمای زیاد عملکردی را از ۵۸ به ۷۰ درجه سلسیوس ارتقا داده‌اند. به منظور بررسی عملکرد قیر در برابر ترک خوردگی‌های ناشی از خستگی در دمای میانی نتایج پارامتر $G^*/\sin\delta$ نمونه‌های قیری مقایسه گردید. شارپ برای عملکرد مناسب قیرها در دمای میانی محدودیت $G^* \cdot \sin\delta \leq 5000 \text{ kpa}$ را توصیه کرده است که بر این اساس به وسیله پارامتر $G^* \cdot \sin\delta$ می‌توان

نتایج حاصل نشان می‌دهد که اثر نانوکامپوزیت پلیمری در قیر خالص PG 58-22 نسبت به عملکرد نمونه‌های اصلاح شده با پلی‌یورتان بهتر بوده است. همانطور که از شکل ۶ مشخص است، با افزایش پلی‌یورتان و نانوکامپوزیت پلیمری روند صعودی پارامتر $G^*/\sin\delta$ افزایش داشته و عملکرد دمای زیاد قیر خالص را بهبود بخشیده است. بهترین نتایج مربوط به نمونه‌های با ۶ و ۸

بخش الاستیک ماده افزایش پیدا می‌کند. علاوه بر آن، حضور پلیمر باعث افزایش بهم پیوستگی در ساختار قیر می‌شود که در نتیجه مقاومت به شیارشدگی را بهبود می‌دهد. از آنجایی که افزایش دما باعث نرم شدن قیر می‌شود، این افزایش به هم پیوستگی در ساختار باعث بهبود رفتار قیر از نقطه نظر شیارشدگی در دماهای بیشتر می‌شود.

مقاومت خستگی در قیر را بررسی کرد (سامال، ۲۰۲۲). شکل ۷، نتایج پارامتر $G^* \cdot \sin \delta$ به دست آمده از آزمون DSR در دماهای ۱۹، ۲۲ و ۲۵ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. این آزمون برای بررسی خصوصیات ویسکوالاستیک قیر روی قیرهای پیرشده با PAV صورت پذیرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش افزودنی‌ها در قیر خالص تا ۶ درصد، روند بهبود پارامتر خستگی افزایش یافته که بهترین نتیجه مربوط به نمونه اصلاح شده با ۶ درصد نانوکامپوزیت پلیمری بوده است. با افزودن پلیمر و نانوکامپوزیت پلیمری به قیر،



شکل ۷. نتایج پارامتر خستگی حاصل از آزمون DSR

حاوی نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با پلی‌یورتان و قیر خالص می‌تواند به همین دلیل باشد.

۳-۶. آزمون خزش و بازگشت در چند سطح تنش (MSCR)

این آزمایش در دماهای ۵۸، ۶۴ و ۷۰ درجه سلسیوس صورت پذیرفت تا محدوده بیشتری از دماهای زیاد مورد

از آنجایی که پلی‌یورتان‌ها دارای رفتار ویسکوالاستیک بوده، افزودن پلی‌یورتان به قیر منجر به بهبود عملکرد قیر در برابر خستگی شده است. با افزودن نانوذرات به پلی‌یورتان، رفتار الاستیک در نانوکامپوزیت-ها افزایش می‌یابد که سبب مقاومت بیشتر در برابر تغییر شکل و افزایش G^* می‌شود. این افزایش می‌تواند به دلیل تشکیل شبکه سه‌بعدی از نانوذرات در ماتریس پلیمری باشد. افزایش مقاومت به خستگی در نمونه‌های

قیر خالص، درصد J_{nr_diff} روند کاهشی داشته که نشان-دهنده این است که افزایش درصد اصلاح‌کننده‌های قیری در این تحقیق باعث کاهش حساسیت نمونه‌های قیری اصلاح شده به تغییرات در سطح تنش شده است و بهترین نتیجه مربوط به بیشترین درصد از نمونه قیری اصلاح شده با پلی‌یورتان و نانو کامپوزیت پلیمری بوده و بیانگر این است که نمونه‌های ساخته شده با اصلاح‌کننده حساسیت کمتری نسبت به تغییرات در سطح تنش در مقایسه با نمونه شاهد را دارند. پلی‌یورتان-ها دارای استحکام مکانیکی بالایی بوده که ناشی از حضور بخش‌های سخت که غالباً ناشی از حضور ساختارهای آروماتیک و تشکیل پیوندهای فیزیکی میان زنجیرهای خود می‌باشد. اصلاح قیر با زنجیرهای پلی-یورتانی فعال حاوی گروه‌های انتهایی ایزوسیاناتی منجر به بهبود به هم پیوستگی و افزایش استحکام مکانیکی و مقاومت به تنش اعمالی شده است. این رفتار در نمونه-های کامپوزیتی مشهودتر بوده که ناشی از تشکیل شبکه-ای سه‌بعدی قوی از نانوذرات CNT در ماتریس پلی-یورتانی بوده که مقاومت بیشتر به تنش اعمالی را به دنبال داشته است.

بررسی قرار گیرد. آزمایش در سطح تنش‌های ۰/۱ و ۳/۲ کیلوپاسکال و برای هر کدام ۱۰ سیکل بارگذاری با دستگاه رئومتر برش دینامیک اعمال شد. نرمی خزشی بازگشت‌ناپذیر و درصد بازگشت الاستیک در هر سطح تنش محاسبه شد. به دلیل اینکه برخی نتایج در دمای ۶۴ درجه سلسیوس حداقل الزامات Superpave را برآورده نمود، آزمایش در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به جهت صرفه‌جویی در هزینه‌ها انجام نگرفت. در نهایت، نتایج مربوط به درصد بازگشت الاستیک و نرمی خزشی بازگشت‌ناپذیر نمونه‌های قیری حاصل از آزمایش MSCR در دما و سطوح مختلف تنش به ترتیب در جدول ۳ و جدول ۴ ارائه شده است.

همچنین، جدول ۴، مقادیر نرمی خزشی بازگشت‌ناپذیر را در سطوح ۱۰۰ و ۳۲۰۰ پاسکال نشان می‌دهد. با افزودن نانوکامپوزیت پلیمری و پلی‌یورتان به قیر خالص، J_{nr} در هر ستون از یک دما، کاهش یافته است که این نشانه مقاومت بهتر نمونه‌های ساخته شده یا حساسیت کمتر به شیارشدگی می‌باشد. با بررسی نتایج J_{nr_diff} که بیانگر حساسیت قیر به تنش‌های اعمالی می-باشد، مشخص شد که با افزایش درصد اصلاح‌کننده‌ها به

جدول ۳. مقادیر درصد بازگشت الاستیک نمونه‌های قیری در سطوح مختلف تنش و دما

نوع قیر اصلاح شده	$R_{-۳/۲}$ (%)			$R_{-۰/۱}$ (%)		
	دمای آزمایش (C)			دمای آزمایش (C)		
	۷۰	۶۴	۵۸	۷۰	۶۴	۵۸
Control	-	۰/۹۲	۲/۸۷	-	۴/۸۶	۹/۳۹
PNC۲٪	-	۲/۹۷	۴/۸۱	-	۱۱/۱۳	۱۴/۲۵
PNC۴٪	۱/۷۳	۵/۲۱	۸/۳	۷/۹۵	۱۴/۵۲	۲۰/۱
PNC۶٪	۳/۲۲	۷/۰۴	۱۱/۰۱	۱۱/۳۷	۱۷/۲۱	۲۴/۳۹
PNC۸٪	۵/۰۹	۱۰/۳۷	۱۳/۹۶	۱۵/۶۷	۲۳/۹۱	۲۹/۷۷
PU۲٪	-	۳/۶۳	۵/۹۷	-	۱۳/۲۱	۱۶/۲۵
PU۴٪	۲/۳۵	۷/۱۵	۱۰/۵۶	۹/۸۴	۱۸/۳۶	۲۵/۸۴
PU۶٪	۴/۶۴	۹/۸۴	۱۳/۲۳	۱۳/۸۱	۲۲/۸۹	۲۸/۶۵
PU۸٪	۶/۹۵	۱۲/۶۷	۱۸/۶۷	۱۸/۶۸	۲۷/۱۱	۳۶/۰۳

جدول ۴: مقادیر نرمی خزشی بازگشت‌ناپذیر و کرنش تجمعی غیر قابل بازگشت در سطوح مختلف تنش و دما

دمای آزمایش (°C)			MSCR پارامترهای آزمایش	نوع قیر اصلاح شده
۷۰	۶۴	۵۸		
-	۴/۰۱	۱/۶۲	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	Control
-	۶/۹۸	۲/۶۷	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
-	۷۴/۰۴	۶۵/۰۳	$J_{nr_diff} (%)$	
-	۳/۳۱	۱/۴۴	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۲٪ PNC
-	۵/۴۱	۲/۲۶	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
-	۶۳/۴۷	۵۷/۲۳	$J_{nr_diff} (%)$	
۴/۲۹	۲/۴۳	۱/۱۴	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۴٪ PNC
۶/۹۴	۳/۷۹	۱/۷۳	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
۶۱/۷۷	۵۵/۹۹	۵۱/۵۴	$J_{nr_diff} (%)$	
۳/۱۲	۱/۵۸	۰/۸۱	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۶٪ PNC
۴/۹۳	۲/۴۳	۱/۱۹	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
۵۸/۳۳	۵۳/۴۸	۴۷/۰۴	$J_{nr_diff} (%)$	
۲/۳۷	۱/۰۹	۰/۶	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۸٪ PNC
۳/۵۹	۱/۶	۰/۸۶	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
۵۱/۶۷	۴۶/۱۱	۴۳/۹	$J_{nr_diff} (%)$	
-	۳/۶۵	۱/۵۵	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۲٪ PU
-	۵/۸۴	۲/۴۲	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
-	۶۰/۲۵	۵۵/۸۶	$J_{nr_diff} (%)$	
۵/۰۲	۲/۶۲	۱/۲۲	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۴٪ PU
۷/۹۹	۳/۹۹	۱/۸۲	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
۵۹/۱۸	۵۲/۵۲	۴۸/۵۷	$J_{nr_diff} (%)$	
۴/۱۵	۲/۲	۰/۹۵	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۶٪ PU
۶/۳۸	۳/۳۶	۱/۳۹	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
۵۳/۷۶	۵۲/۹۸	۴۵/۹	$J_{nr_diff} (%)$	
۲/۹	۱/۲۹	۰/۶۸	$J_{nr(.,.)} (kp)^{-1}$	۸٪ PU
۴/۳۷	۱/۸۷	۰/۹۳	$J_{nr(r,r)} (kp)^{-1}$	
۵۰/۹	۴۵	۳۷/۵۶	$J_{nr_diff} (%)$	

۷-۳. تأثیر استفاده از اصلاح‌کننده‌ها بر رتبه

ترافیکی چسباننده‌های قیری

استاندارد AASHTO M332 روش جدیدی است که طبقه بندی عملکردی قیر را بر اساس PG و MSCR ارائه می‌دهد. بر این اساس، دمای زیاد عملکردی با استفاده از روش شارپ مشخص می‌شود و سپس با بررسی پارامترهای $J_{nr(3.2)}$ و J_{nr_diff} سطح ترافیک پیشنهادی برای روسازی تعیین می‌گردد. همچنین، مقدار تغییر در کرنش تجمعی غیرقابل بازگشت بین دو سطح تنش ۱۰۰ و ۳۲۰۰ پاسکال را به ۷۵ درصد محدود کرده است.

بر اساس روش کار معرفی شده، نتایج حاصل و شیوه طبقه‌بندی نمونه‌های قیری در جدول ۵ نشان داده شده است. جدول ۶ نیز اثر دما بر رتبه ترافیکی چسباننده‌های قیری در سطح‌های مختلف تنش را در این پژوهش نشان می‌دهد. بر اساس این جدول، نمونه های قیری با پلی‌یورتان ۸٪ و نانوکامپوزیت پلیمری ۸٪ دو رتبه سطح ترافیکی روسازی را نسبت به قیر خالص ارتقا بخشیدند و درجه عملکردی در دمای زیاد را از ۵۸ به ۷۰ درجه سلسیوس ارتقا داده و بهترین عملکرد را از خود نشان دادند.

جدول ۵. مشخصات رده‌بندی عملکردی قیرها بر اساس استاندارد AASHTO M332

بار تک محور هم ارز	نوع MSCR	حدود $J_{nr@3200}$
> 10 میلیون و بیش از سرعت ترافیک استاندارد (بیش از ۷۰ کیلومتر/ساعت)	S- استاندارد	$\leq 4.5 \text{ kPa}^{-1}$
$< 30-10$ میلیون یا ترافیک کند (۲۰-۷۰ کیلومتر/ساعت)	H- سنگین	$\leq 2 \text{ kPa}^{-1}$
< 30 میلیون یا ترافیک ایستا (کمتر از ۲۰ کیلومتر/ساعت)	V- بسیار سنگین	$\leq 1 \text{ kPa}^{-1}$
< 30 میلیون یا ترافیک ایستا (کمتر از ۲۰ کیلومتر/ساعت)	E- فوق‌العاده سنگین	$\leq 0.5 \text{ kPa}^{-1}$

۸-۳. مقایسه نتایج آزمایش‌های خزش و -

بازگشت در چند سطح تنش (MSCR) و رئومتر برش دینامیک (DSR)

خروجی‌های آزمایش DSR و MSCR و بررسی پارامتر شیارشدگی $G^*/\sin\delta$ ، نرمی خزشی بازگشت‌ناپذیر (J_{nr}) و درصد بازگشت الاستیک (R) در این پژوهش نشان می‌دهند که افزایش درصد اصلاح‌کننده‌ها در قیر خالص در بهبود نتایج و عملکرد در دمای زیاد نمونه‌های قیری تأثیری بسزایی داشته است. دلیل این افزایش نسبت بخش الاستیک به بخش ویسکوز ماده است که باعث افزایش انعطاف‌پذیری ماده و کاهش تغییر شکل‌های پلاستیک غیرقابل بازگشت شده و منجر به ایجاد مقاومت بیشتر مخلوط‌های

آسفالتی ساخته شده با قیرهای اصلاح شده در این پژوهش در برابر خرابی‌های ناشی از شیارشدگی خواهد شد. مقایسه این دو آزمایش در شکل ۸ نشان می‌دهد که رویه و جهت تغییرات R و $G^*/\sin\delta$ در دماهای مختلف این تحقیق بسیار به هم نزدیک بوده و از بررسی‌ها مشخص شده که این نتایج از یک روند افزایشی هماهنگی برخوردارند که این روند افزایشی با افزایش در صد افزونی‌ها در این پژوهش صورت گرفته و عکس‌الگوی نتایج J_{nr} است که روند کاهشی دارد و تمامی نتایج را نیز با هم تطبیق می‌دهد.

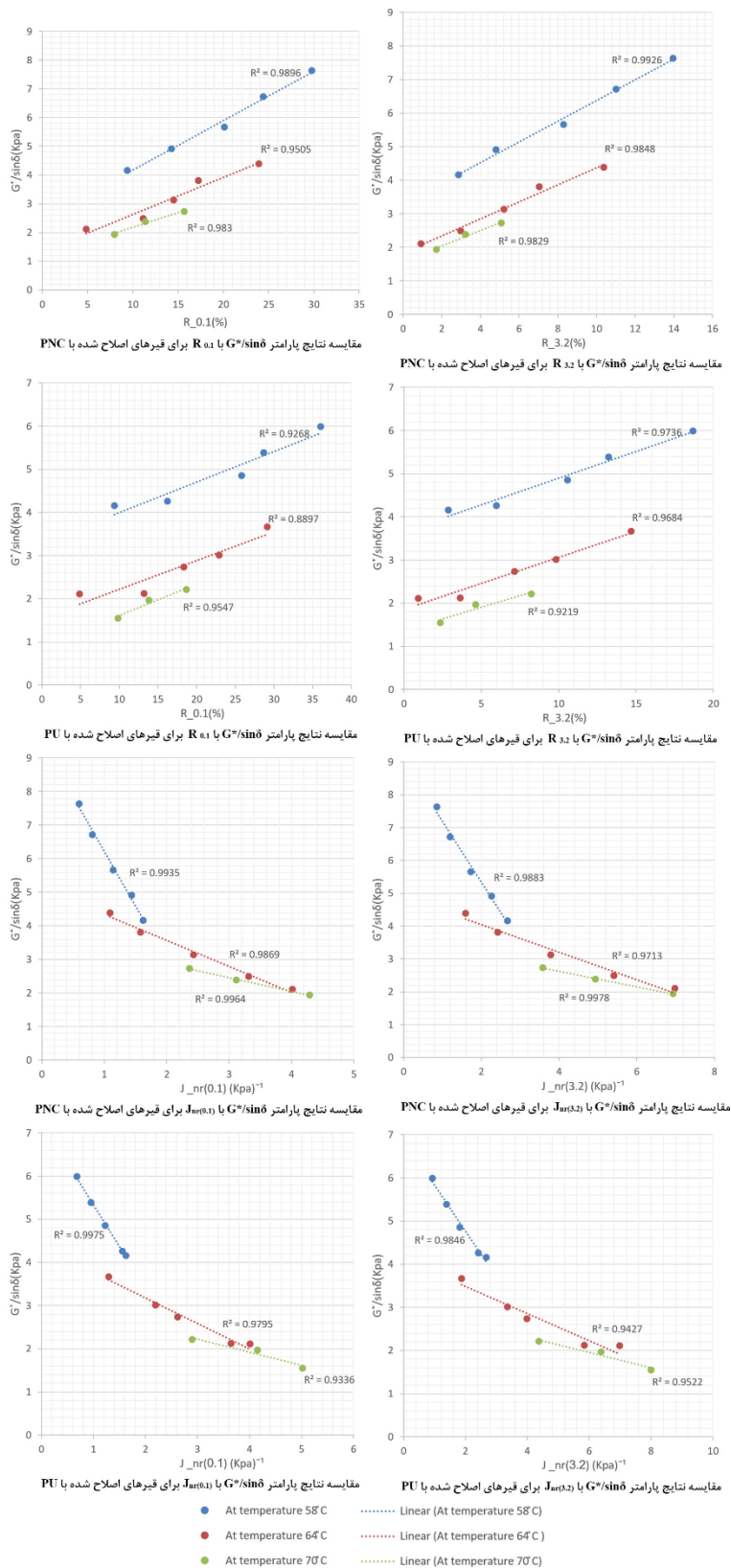
جدول ۶. اثر دما بر رتبه ترافیکی چسباننده‌های قیری

سطوح دما									نوع چسباننده
۷۰ °C			۶۴ °C			۵۸ °C			
سطح ترافیک	$J_{nr_dif_f}$	$J_{nr(3.2)}$	سطح ترافیک	J_{nr_dif}	$J_{nr(3.2)}$	سطح ترافیک	$J_{nr_dif_f}$	$J_{nr(3.2)}$	
-	-	-	-	۷۴/۰۴	۶/۹۸	S	۶۵/۰۳	۲/۶۷	Control
-	-	-	-	۶۳/۴۷	۵/۴۱	S	۵۷/۲۳	۲/۲۶	۲٪PNC
-	۶۱/۷۶	۶/۹۴	S	۵۵/۹۹	۳/۷۹	H	۵۱/۵۴	۱/۸۳	۴٪PNC
-	۵۸/۳۳	۴/۹۳	S	۵۳/۴۸	۲/۴۳	H	۴۷/۰۴	۱/۱۹	۶٪PNC
S	۵۱/۶۷	۳/۵۹	H	۴۶/۱	۱/۵۹	V	۴۳/۸۸	۰/۸۶	۸٪PNC
-	-	-	-	۶۰/۲۵	۵/۸۴	S	۵۵/۸۵	۲/۴۲	۲٪PU
-	۵۹/۱۸	۷/۹۹	S	۵۲/۵۲	۳/۹۹	H	۴۸/۵۷	۱/۸۲	۴٪PU
-	۵۳/۷۵	۶/۳۸	S	۵۲/۹۸	۳/۳۶	H	۴۵/۹	۱/۳۹	۶٪PU
S	۵۰/۹	۴/۳۷	H	۴۵	۱/۸۷	V	۳۷/۵۵	۰/۹۳	۸٪PU

بررسی نتایج آزمون DSR در دماهای میانی مشخص می‌شود که استفاده از اصلاح‌کننده‌ها تا ۶ درصد محدود می‌شود چرا که نتایج این آزمون برای بررسی پارامتر خستگی در ۶ درصد بهترین نتیجه را در هر دو نوع نمونه اصلاح‌شده از خود نشان می‌دهد. همچنین، با دقت در شکل ۸، مشاهده می‌شود که همبستگی خطی پارامترهای شیارشدگی برای نمونه‌های اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت پلیمری نسبت به نمونه‌های اصلاح‌شده با پلی‌پورتان بهتر بوده است.

این الگوها بیانگر این موضوع هستند که خروجی‌های آزمون DSR و MSCR با یکدیگر موافق بوده و همبستگی خطی بسیار خوبی نیز میان پارامترهای این آزمایش‌ها وجود دارد. بر این اساس، همانطور که افزایش درصد اصلاح‌کننده‌ها باعث بهبود پارامتر شیارشدگی در آزمون DSR شده است، در آزمون MSCR نیز همین نتایج تکرار شده و افزایش اصلاح‌کننده‌ها به قیر باعث بهبود پارامتر $J_{nr(3.2)}$ شده است و در هر دو آزمایش بهترین نمونه قیری مربوط به نمونه‌های با ۸ درصد اصلاح‌کننده می‌باشد. البته با

بررسی تأثیر استفاده از نانوکامپوزیت پلی یورتانی بر اصلاح خواص قیر

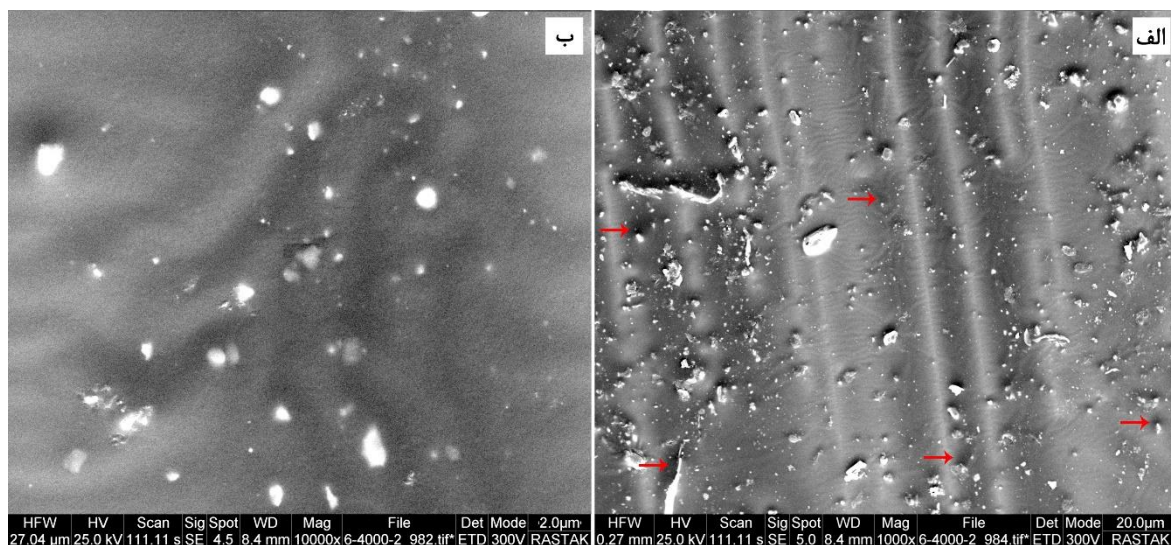


شکل ۸ همبستگی خطی پارامترهای شیارشدگی آزمایش DSR و MSCR برای نمونه‌های قیری اصلاح شده با پلی یورتان سنتز شده و نانوکامپوزیت پلیمری

۹-۳. بررسی مورفولوژی

و با اندازه کوچک در ملات قیر به دست آمده است. در زمان وارد شدن تنش، پلی یورتان می تواند بخشی از انرژی را جذب کرده و انتقال تنش را انجام دهد (ژین و همکاران، ۲۰۲۰). نانوکامپوزیت مخلوط شده با قیر در کل ماتریس قیر پخش شده و تجمع در نقطه خاصی مشاهده نشد و قیر اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلیمری به صورت یکنواخت نانوکامپوزیت را در بر گرفته و ریز ساختار سطح به صورت شیاردار مشاهده می شود. نتایج آزمون SEM حاکی از پخش مناسب نانوکامپوزیت ها در قیر بوده و می توان نتیجه گرفت که واکنش شیمیایی بین پلی یورتان منتهی به گروه ایزوسیانات و قیر رخ داده و شبکه ای بین پلیمر و قیر تشکیل شده است.

جهت بررسی مورفولوژی نمونه های تهیه شده و پخش اصلاح کننده در ماتریس قیر، آزمون SEM انجام گرفت و نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج این آزمون نشان داد که نمونه بررسی شده دارای سطحی فشرده و یکنواخت می باشد. حفرات ریز مشاهده شده در نمونه، ناشی از حضور حلال باقی مانده در زمان انحلال پلی یورتان است (که در شکل با پیکان های قرمز نشان داده شده است) و زبری مشاهده شده در اثر افزوده شدن نانوکامپوزیت به قیر ایجاد شده است. علاوه بر این، می توان نتیجه گرفت که ماتریس قیر برهمکنشی قوی با نانوکامپوزیت ایجاد کرده است. همچنین، بررسی مورفولوژی نشان داد که توزیعی نسبتاً یکنواخت از اصلاح کننده در ساختار قیر و لخته های کم



شکل ۹. میکروگراف های نمونه قیر و نانوکامپوزیت پلی یورتان/CNT در بزرگنمایی الف) ۲۰ میکرومتر و ب) ۲ میکرومتر (فلش های قرمز نمایانگر حفرات خروج حلال است)

۴. نتیجه گیری

به گروه عاملی ایزوسیانات/CNT انجام شد. نتایج بررسی مورفولوژی حاصل از نمونه ها نشان دهنده توزیع یکنواخت نانوکامپوزیت در ماتریس قیر بود که منجر به بهبود خواص قیر از جمله خواص مکانیکی و چسبندگی شد. این مسئله با انجام آزمون کشش تأیید و بر اساس

در این تحقیق، با هدف بهبود مشکلات قیر، از جمله ترک خوردگی، محدودیت پایداری حرارتی و عدم انعطاف پذیری و بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و عملکردی قیر، اصلاح با نانوکامپوزیت پلی یورتان منتهی

اصلاح شده با نانو کامپوزیت پلیمری PNC شده است. با بررسی پارامتر شیارشدگی در آزمایش DSR و MSCR مشخص شد که این نتایج بر اساس همبستگی خطی قوی بین آن‌ها، کاملاً همسو بوده و نتایج همبستگی خطی در خروجی‌های نمونه اصلاح شده با PNC مشهودتر است. همچنین، بهترین نتایج در هر دو آزمون مربوط به نمونه‌های با ۸ درصد اصلاح‌کننده بوده که با بررسی پارامتر خستگی در آزمون DSR برای دماهای میانی میزان درصد اصلاح‌کننده تا ۶ درصد محدود شدند و در نهایت بهترین نتیجه با در نظر گرفتن دماهای متوسط و زیاد مربوط به نمونه‌های با ۶ درصد اصلاح‌کننده PNC و PU می‌باشد.

بررسی نتایج آزمون MSCR نشان می‌دهد که اصلاح‌کننده PNC در بهبود پارامترهای J_{nr} و R نسبت به اصلاح‌کننده PU بهتر بوده اما مقادیر $J_{nr-diff}$ بیانگر این است که حساسیت تغییرات در سطوح تنش برای نمونه‌های اصلاح‌شده با PU نسبت به نمونه‌های اصلاح‌شده با PNC کمتر بوده است.

با توجه به رتبه‌های ترافیکی به دست آمده، بهترین نتایج مربوط به نمونه‌های اصلاح شده با ۸ درصد PU و PNC بوده که دو درجه دمای عملکردی قیر شاهد را بهبود بخشیدند. البته با توجه به محدود شدن میزان اصلاح‌کننده‌ها تا ۶ درصد، با در نظر گرفتن آزمون DSR برای دماهای میانی و بررسی خصوصیات خستگی، رتبه ترافیکی در ۶ درصد قیرهای اصلاح شده با PNC و PU نیز افزایش داشته و هر کدام یک رتبه سطح ترافیکی را بهبود دادند.

نتایج حاصل، با افزایش میزان CNT در فرمولاسیون از ۰/۵ به ۱/۵ درصد، استحکام کششی ۸ درصد و مدول یانگ ۱۲۵ درصد افزایش یافت که نشانگر بهبود خواص مکانیکی قیر در حضور نانوکامپوزیت می‌باشد. همچنین، در حضور نانوکامپوزیت حاوی ۱/۵ درصد CNT در قیر، خاکستر باقیمانده از فرآیند تخریب در آزمون TGA برابر ۱۱ درصد بود. همچنین، با بررسی آزمون‌های DSR و MSCR که روی نمونه‌های اصلاح شده با پلی‌یورتان (PU) و نانوکامپوزیت پلیمری (PNC) انجام گردید نتایج زیر به دست آمده است:

بر اساس نتایج آزمون DSR، افزایش اصلاح‌کننده‌های PU و PNC در قیر باعث بهبود خصوصیات شیارشدگی شده و بیانگر این موضوع است که اصلاح‌کننده‌ها با تشکیل زنجیره یورتانی بین پلیمر و قیر و انتقال خصوصیات ویسکوالاستیک PU در قیر باعث افزایش الاستیسیته در قیر شده‌اند. میزان افزایش پارامتر شیارشدگی برای نمونه‌های اصلاح شده برای دماهای ۵۸، ۶۴ و ۷۰ درجه سلسیوس در قیر شاهد به ترتیب از ۲/۱۱، ۴/۱۶، ۰/۹۴ و ۷/۶۴، ۴/۳۹ و ۲/۷۳ کیلوپاسکال به ۲/۱۱ و ۰/۹۴ کیلوپاسکال شده با ۸ درصد PNC و ۳/۶۷، ۵/۹۹ و ۲/۲۱ کیلوپاسکال برای قیر اصلاح شده با ۸ درصد PU می‌باشد. لیکن، در نهایت، قیرهای اصلاح شده با PNC نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با PU از نتایج بهتری برخوردار بودند.

علاوه بر موارد بالا، به دلیل تشکیل شبکه سه‌بعدی حاصل از به‌کاربردن CNT در نانوکامپوزیت پلیمری PNC و اثر آن در قیر اصلاح شده، باعث بهبود افزایش مقاومت در برابر خستگی در قیر، خصوصاً در قیرهای

۵. مراجع

- Abedi, M., Fanguero, R. and Correia, A. G. 2021. "A review of intrinsic self-sensing cementitious composites and prospects for their application in transport infrastructures". *Constr. Build. Mater.*, 310: 125139.
- Ashish, P. K. and Singh, D. 2021. "Use of nanomaterial for asphalt binder and mixtures: a comprehensive review on development, prospect, and challenges". *Road Mater. Pavement Design*, 22: 492-538.
- Behnood, A. and Gharehveran, M. M. 2019. "Morphology, rheology, and physical properties of polymer-

- modified asphalt binders". *Eur. Polym. J.*, 112: 766-791.
- Brasileiro, L., Moreno-Navarro, F., Tauste-Martínez, R., Matos, J. and Rubio-Gámez, M. D. C. 2019. "Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: A review". *Sustain.*, 11: 646.
- Caputo, P., Porto, M., Angelico, R., Loise, V., Calandra, P. and Rossi, C. O. 2020. "Bitumen and asphalt concrete modified by nanometer-sized particles: Basic concepts, the state of the art and future perspectives of the nanoscale approach". *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 285: 102283.
- Cardone, F., Frigio, F., Ferrotti, G. and Canestrari, F. 2015. "Influence of mineral fillers on the rheological response of polymer-modified bitumens and mastics". *J. Traffic Transport. Eng. (English edition)*, 2: 373-381.
- Carrera, V., Cuadri, A., García-Morales, M. and Partal, P. 2015. "The development of polyurethane modified bitumen emulsions for cold mix applications. *Mater. Struct.*, 48: 3407-3414.
- Cong, L., Yang, F., Guo, G., Ren, M., Shi, J. and Tan, L. 2019. "The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications: A state-of-the-art review". *Constr. Build. Mater.*, 225: 1012-1025.
- Cuadri, A., García-Morales, M., Navarro, F. and Partal, P. 2014. "Processing of bitumens modified by a bio-oil-derived polyurethane". *Fuel*, 118: 83-90.
- Eisa, M. S., Mohamady, A., Basiouny, M. E., Abdulhamid, A. and Kim, J. R. 2022. "Mechanical properties of asphalt concrete modified with carbon nanotubes (CNTs)". *Case Stud. Constr. Mater.*, 16: e00930.
- Ghoreishi, A., Koosha, M. and Nasirizadeh, N. 2020. "Modification of bitumen by EPDM blended with hybrid nanoparticles: Physical, thermal, and rheological properties". *J. Thermoplastic Compos. Mater.*, 33: 343-356.
- Gong, X., Liu, Q., Liu, X., Wan, P., Jiang, P., Chen, S., Wang, H. and Wu, S. 2023. "Green synthesis of end-capped polyurethane prepolymer with high storage stability and its effects on bitumen properties". *Constr. Build. Mater.*, 401: 132860.
- Hamed, G. H., Saedi, D. and Ghahremani, H. 2020. "Effect of short-term aging on low-temperature cracking in asphalt mixtures using mechanical and thermodynamic methods". *J. Mater. Civ. Eng.*, 32: 04020288.
- Huang, G., Yang, T., He, Z., Yu, L. and Xiao, H. 2022. "Polyurethane as a modifier for road asphalt: A literature review". *Constr. Build. Mater.*, 356: 129058.
- Jin, X., Guo, N., You, Z., Wang, L., Wen, Y. and T., Y. 2020. "Rheological properties and micro-characteristics of polyurethane composite modified asphalt". *Constr. Build. Mater.*, 234: 117395.
- Kök, B. V., Aydoğmuş, E., Yılmaz, M. and Akpolat, M. 2021. "Investigation on the properties of new palm-oil-based polyurethane modified bitumen". *Constr. Build. Mater.*, 289: 123152.
- Li, T., Carreño Gómez, N. H., Lu, G., Liang, D., Wang, D. and Oeser, M. 2021a. "Use of polyurethane precursor-based modifier as an eco-friendly approach to improve performance of asphalt". *J. Transport. Eng., Part B: Pavements*, 147: 04021031.
- Li, Z., Yu, X., Liang, Y. and Wu, S. 2021b. "Carbon nanomaterials for enhancing the thermal, physical and rheological properties of asphalt binders". *Mater.*, 14(10): 2585.
- Liu, H., Zeiada, W., Al-Khateeb, G. G., Shanableh, A. and Samarai, M. 2021. "Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test to characterize the rutting potential of asphalt binders: A literature review". *Constr. Build. Mater.*, 269: 121320.
- Liu, H., Zhang, Z., Zhu, Y., Sun, J., Wang, L., Huang, T. and Chen, L. 2022. "Modification of asphalt using polyurethanes synthesized with different isocyanates". *Constr. Build. Mater.*, 327: 126959.
- Mallick, R. B. and El-Korchi, T. 2022. "Pavement engineering: principles and practices". CRC Press.
- Masad, E., Roja, K. L., Rehman, A. and Abdala, A. 2020. "A review of asphalt modification using plastics: A focus on polyethylene". Texas A&M University: Qatar, Doha.
- Masri, T. D. K. A., Ferdaus, R. and Ramadhansyah, P. 2022. "Sustainable use of polymer in asphalt mixture: A review". *Constr.*, 2: 12-21.
- Mersha, D. A. and Sendekie, Z. B. 2022. "High-temperature performance enhancement of bitumen by waste PET-derived polyurethane". *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2022.
- Mohanty, D., Mohanty, S. and Kanny, K. 2023. "Synthesis of castor oil-based polyols applicable in acrylated polyurethane coating with improved mechanical properties". *Polym. Int.*, 72: 230-242.
- Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B. and Oliviero Rossi, C. 2019. "Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances". *Appl. Sci.*, 9: 742.
- Rahman, M. 2016. "Highway engineering-pavement, materials, and control of quality". Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Transport, Thomas Telford Ltd.
- Samal, K., Guler, M., Daniyar, B., Zhanar, K. and Aigul, K. 2022. "The polymer effects on bitumen performance properties in Kazakhstan". *Geomate J.*, 23: 34-43.
- Stern, T. 2019. "Conclusive chemical deciphering of the consistently occurring double-peak carbonyl-stretching FTIR absorbance in polyurethanes". *Polym. Adv. Technol.*, 30: 675-687.

- Tang, Y., Fu, Z., Raos, G., Ma, F., Zhao, P. and Hou, Y. 2023. "Molecular dynamics simulation of adhesion at the asphalt-aggregate interface: A review". *Surfaces Interfaces*: 103706.
- Ul Haq, M. F., Ahmad, N., Nasir, M. A., Jamal, Hafeez, M., Rafi, J., Zaidi, S. B. A. and Haroon, W. 2018. "Carbon nanotubes (CNTs) in asphalt binder: Homogeneous dispersion and performance enhancement". *Appl. Sci. (Switzerland)*, 8: 1-19.
- Wang, C., Chen, X., Xie, H. and Cheng, R. 2011. "Effects of carbon nanotube diameter and functionality on the properties of soy polyol-based polyurethane". *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 42: 1620-1626.
- Wang, Y., Wang, W. and Wang, L. 2022. "Understanding the relationships between rheology and chemistry of asphalt binders: A review". *Constr. Build. Mater.*, 329: 127161.
- Wei, K., Ma, B. and Duan, S. 2019. "Preparation and properties of bitumen-modified polyurethane solid-solid phase change materials". *J. Mater. Civ. Eng.*, 31: 04019139.
- Xin, X., Yao, Z., Shi, J., Liang, M., Jiang, H., Zhang, J., Zhang, X. and Yao, K. 2020. "Rheological properties, microstructure and aging resistance of asphalt modified with CNTs/PE composites". *Constr. Build. Mater.*, 262: 120100.
- Xue, Y., Liu, C., Lv, S., Ge, D., Ju, Z. and Fan, G. 2022. "Research on rheological properties of CNT-SBR modified asphalt". *Constr. Build. Mater.*, 361: 129587.
- Yang, Q., Liu, Q., Zhong, J., Hong, B., Wang, D. and Oeser, M. 2019. "Rheological and micro-structural characterization of bitumen modified with carbon nanomaterials". *Constr Build. Mater.*, 201: 580-589.
- Yang, S., Bieliatynskiy, A., Pershakov, V., Shao, M. and Ta, M. 2022. "Asphalt concrete based on a polymer-bitumen binder nanomodified with carbon nanotubes for road and airfield construction". *J. Polym. Eng.*, 42: 458-466.
- Zhambolova, A., Vocaturo, A. L., Tileuberdi, Y., Ongarbayev, Y., Caputo, P., Aiello, I., Rossi, C. O. and Godbert, N. 2020. "Functionalization and modification of bitumen by silica nanoparticles". *Appl. Sci. (Switzerland)*, 10: 6065.
- Zhang, L., Li, P., Hu, G., Zhang, S., Hong, B., Wang, H., Wang, D. and Oeser, M. 2021. "Study on the aging resistance of polyurethane precursor modified bitumen and its mechanism". *Sustain.*, 13: 9520.
- Zhu, J., Ghafoori, E. and Dinégdae, Y. 2020. "Characterization of asphalt mixtures and bitumen to minimize shear-related distresses in asphalt pavement: State of the art, series". *Trafikverkets forskningsportföljer*.