بررسی تاثیر نانو اکسید تیتانیوم (TiO2) بر پیرشدگی قیر آسفالت گرم اصلاح شده با پلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

مقاله علمی – پژوهشی

هادی کوشائیان، گروه مهندسی عمران، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران
* **حسن طاهرخانی (نویسنده مسئول)**، دانشیار، گروه مهندسی عمران، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
بابک گلچین، دانشیار، گروه مهندسی عمران، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
رسول جانی، دانشیار، گروه مهندسی عمران، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران
روزبه دبیری، دانشیار، گروه مهندسی عمران، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران
*پست الکترونیکی نویسنده مسئول: **taherkhani.hasan@znu.ac.ir**

دریافت: ۱۴۰۵/۰۴/۲۲– پذیرش: ۱۴۰۵/۰۸/۰۵
صفحه ۳۳۲-۳۱۳

چکیده

این تحقیق به بررسی اثر پیرشدگی بر ترکیبات شیمیایی قیر آسفالت گرم اصلاح شده با پلیمر اتیلن-وینیل-استات (EVA) و نانو اکسید تیتانیوم (TiO_2) می‌پردازد. قیر خالص PG58-22 حاوی ۳٪ ساسوبیت با ۳٪ پلیمر EVA و درصدهای وزنی مختلف ۰، ۲، ٤ و ۶٪ از نانو TiO_2 اصلاح شده و تحت شرایط مختلف پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت قرار گرفته و با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) تاثیر بر ترکیبات شیمیایی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که افزودنی ساسوبیت و EVA قله جدیدی در طیف قیر پایه ایجاد نمی‌کنند، اما، باعث تغییر در شدت جذب در برخی قله‌ها می‌شوند. TiO_2 در مقادیر ٤٪ و ۶٪ نیز باعث ایجاد قله‌های جدید در برخی بازه‌ها و تغییر در شدت جذب در قله‌های مختلف می‌شود. پیرشدگی نیز علاوه بر ایجاد قله‌های جدید در بازه ۳۱۰۰ تا ۳۷۰۰ ، باعث تغییر در شدت جذب به ویژه در بازه ۳۰۰۰-۲۸۰۰ و ۲۰۰۰-۱۲۵۰ می‌گردد. شاخص کربونیل و شاخص سولفوکسید قیر با افزودن ساسوبیت، EVA و TiO_2 به قیر کاهش می‌یابد. پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت نیز باعث افزایش شاخص کربونیل و شاخص سولفوکسید می‌شوند، اما، پیرشدگی کوتاه مدت تغییر بیشتری در شاخص سولفوکسید نسبت به شاخص کربونیل ایجاد می‌کند، و پیرشدگی بلند مدت افزایش در شاخص کربونیل بیشتری نسبت به شاخص سولفوکسید ایجاد می‌کند. شاخص‌های پیرشدگی نشان می‌دهد افزودنی‌های مورد استفاده باعث افزایش مقاومت قیر در مقابل پیرشدگی می‌شوند و بیشترین مقاومت به پیرشدگی مربوط به قیری است که حاوی ساسوبیت، EVA و٤٪ TiO_2 می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: قیر، نانو اکسید تیتانیوم، ساسوبیت، EVA، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

۱-مقدمه

قیر یک ماده آلی پیچیده‌ای است که متشکل از تعداد زیادی مولکولهای هیدروکربن و انواع متفاوت دیگری از مولکولهایی حاوی اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و گوگرد می‌باشد، که ساختار شیمیایی آنها بسته به نوع نفت خامی که از آنها مشتق شده‌اند

تغییر می‌کند. به دلیل کارآیی و دوام، قیر یکی از پر استفاده‌ترین مصالح مورد استفاده در روسازی در سراسر جهان می‌باشد. کیفیت و دوام روسازی آسفالتی به مقدار زیادی وابسته به درجه پیرشدگی آن می‌باشد. پیرشدگی شامل تغییر ساختاری و شیمیایی مولکولهای آن می‌باشد، که ناشی از نفوذ اکسیژن به داخل قیر در هنگامی است که در معرض هوای جو قیر می‌گیرد. پیرشدگی قیر باعث کاهش عمر خستگی روسازی شده، باعث شکننده شدن وکاهش مقاومت به ترک خوردگی حرارتی و کاهش مقاومت در برابر آسیب رطوبتی می‌شود (Kumar and Chauhan, 2026). سیکل پیرشدگی قیر شامل دو مرحله پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت می باشد. پیرشدگی کوتاه مدت ناشی از اکسیداسیون در حین گرم کردن آن، اختلاط با سنگدانه ها در حین تولید، حمل و پخش مخلوط آسفالتی می باشد. این پیرشدگی همچنین ناشی از تبخیر اجزای سبک قیر مثل آروماتیکها و اشباع ها در دماهای تولید مخلوط آسفالتی که معمولا بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتیگراد است می‌باشد. پیرشدگی کوتاه مدت منجر به کاهش وزن قیر، افزایش مولکولهای آسفالتن و افزایش ویسکوزیته قیر می‌شود. تحقیقات پیشین گزارش نموده‌اند که در پیرشدگی کوتاه مدت درصد وزنی آسفالتها در قیر از ۱ تا ٤٪ و ویسکوزیته از ۱۰۰ تا ٤۰۰٪ افزایش می‌یابد (Zupanick et al., 1997). پیرشدگی بلند مدت بیانگر تغییرات در قیر در زمان بهره برداری از روسازی است که متاثر اشعه ماورا بنفش، دمای محیط، زمان، بار ترافیکی، رطوبت و سایر عواملی است که روسازی در معرض آن قرار می‌گیرد. با قرار گرفتن قیر در معرض محیط، ترکیبات آلی موجود در آن در اثر اشعه ماوراء بنفش و گرما با اکسیژن موجود در هوا واکنش نشان می‌دهند. گرما و اشعه ماوراء بنفش سطح انرژی مولکولها را بالا برده و پیوندهای دوگانه کربن C=C در قیر را شکسته و با اکسیژن پیوند می‌دهد (Yaphary et al., 2022).

بعد از اکسیداسیون تعداد زیادی از هیدروکربن‌های زنجیره‌ای کوتاه به هم پیوسته و ترکیبات زنجیره‌ای بلند را می‌سازند. اکسیداسیون قیر باعث ایجاد گروههای عاملی حاوی اکسیژن مانند سولفوکسید و کربونیل می‌شود که منجر به کاهش رزین‌ها و آروماتیکها شده و آسفالتن‌ها را افزایش می‌دهد (Lesueur, 2009). گروههای کربونیل در قیر شامل اسید کربوکسیلیکها، آلدهیدها، آمیدها، آنهیدریدها، استرها و کتونها می باشند. در اغلب تحقیقات مربوط به پیرشدگی قیر، افزایش ترکیبات سولفوکسید و کربونیل قابل توجه بوده است. تشکیل کربونیل باعث افزایش تجمع گروههای عاملی قطبی در قیر شده و نیروهای اندرکنش بین مولکولی را بالا برده و تحرک مولکولها را کاهش می‌دهد که منجر به افزایش ویسکوزیته قیر شده و نتیجه آن سخت‌تر شدن و شکننده‌تر شدن آن می‌باشد (Islam et al., 2024). از گروههای عاملی حاوی کربونیل جهت تعیین میزان پیرشدگی در قیر استفاده می‌گردد. با بروز اکسیداسیون مقدار مولکولهای قطبی قیر افزایش یافته و باعث می‌گردد قیر شکننده شده و در دماهای میانی و پایین مستعد ترک‌خوردگی گردد. با توجه به تاثیر قابل توجه پیرشدگی بر عملکرد مخلوطهای آسفالتی، کاهش حساسیت قیر به پیرشدگی می‌تواند کمک قابل توجهی به بهبود عملکرد روسازی نماید. به همین دلیل، محققین به این موضوع توجه زیادی کرده و مورد مطالعه قرار می‌دهند. یکی از روشهای افزایش مقاومت به قیر در برابر پیرشدگی استفاده از مواد افزودنی مختلف می‌باشد. نانومواد می‌توانند خاصیت ضد پیرشدگی قیر را به طور موثری بهبود داده و عملکرد مخلوط آسفالتی را در سرویس دهی افزایش دهند (Fang et al., 2013). وجود نانومواد از طریق دو مکانیزم می‌تواند مقاومت قیر را در برابر پیرشدگی افزایش دهد. اولا به عنوان مانعی عمل کرده و اکسیداسیون را به تاخیر می‌اندازند، و دوما از تبخیر اجزای سبک جلوگیری می‌کنند (Fang et al., 2013). به موادی که حداقل در یک بعد اندازه‌ای از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد نانومواد اطلاق می‌گردد. مقیاس نانو باعث می‌گردد که رفتار ماده با رفتار آن در مقیاس ماکرو متفاوت باشد، که دلیل آن افزایش قابل توجه نسبت سطح به حجم ماده می‌شود. بنابراین، به جای استفاده از ذرات در اندازه ماکرو و میکرو اگر ذرات نانو استفاده گردد سطح مخصوص بسیار بالاتری خواهیم داشت که می‌تواند نقش مهمی در بهبود عملکرد قیر و مخلوطهای آسفالتی داشته باشد. تحقیقات انجام شده در گذشته نشان داده‌اند که افزودن نانوسیلیس، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید روی اثرات مثبتی بر روی خاصیت ضد پیرشدگی ناشی از اشعه ماوراء بنفش دارند، و نانو کربنات کلسیم و نانو لوله‌های کربنی و سیلیکات‌های لایه‌ای پیرشدگی ناشی از اکسیداسیون دمایی را به تاخیر می‌اندازند (Zhang et al., 2021). ترکیب نانو مواد در اندازه‌های مختلف شامل ترکیبی از سیلیکاتهای لایه‌ای که در یک بعد در مقیاس نانو بوده و نانو اکسیدهای فلزی که در سه بعد در مقیاس نانو می‌باشند مقاومت قیر معمولی و

اصلاح شده با پلیمر را در برابر پیرشدگی بهبود می‌دهند (Zhang et al., 2018). استفاده از نانومواد در قیر با گیر انداختن اجزای سبک قیر و طولانی نمودن مسیر نفوذ اکسیژن باعث کاهش پیرشدگی در قیر می‌شوند. نتیجه ارزیابی قیر معمولی و اصلاح شده با پلیمر SBS با آزمایش‌های فیزیکی و رئولوژیکی و طیف سنجی مادون قرمز نشان داده است که نانومواد میزان افزایش تعداد گروه‌های عاملی سولفوکسید، نقطه نرمی، ویسکوزیته و مدول دینامیکی و کاهش زاویه فاز و درجه نفوذ ناشی از پیرشدگی را در قیر کاهش دمی‌دهد (Zhang et al., 2018). ونگ و همکارانش با استفاده از دو نوع نانوماده کربنی شامل اکسید گرافن و نانو لوله‌های کربنی و پلیمر SBS یک قیر خالص را اصلاح نموده و پیرشدگی آن را با طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مطالعه نمودند و نشان دادند که واکنش بین نانو مواد با پلیمر SBS و قیر وجود نداشته و این مواد باعث بهبود مقاومت در برابر پیرشدگی می‌شوند (Wang et al., 2021). ژانگ و همکارانش با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مکانیزم تاثیر نانومواد مرکب چند اندازه‌ای، شامل مونت موریلونیت آلی و سیلیکاتهای لایه‌ای به همراه نانو اکسید تیتانیوم، را بر پیرشدگی قیر اصلاح شده با پلیمر SBS مطالعه نموده و دریافتند که این نانومواد نرخ اکسیداسیون ناشی از دما و اشعه ماوراء بنفش قیر را کاهش می‌دهند (Zhang et al., 2022a). شفابخش و همکارانش با افزودن نانوسیلیس و نانو اکسید تیتانیوم به قیر دریافتند که مقاومت به پیرشدگی قیر با این نانو مواد بهبود می‌یابد (Shafabakhsh et al., 2020). حامدی و همکارانش اثر اصلاح قیر با نانوکربنات کلسیم و نانو آهک هیدراته را بر پیر شدگی قیر مطالعه نموده و دریافتند که این نانومواد تاثیر قابل توجهی بر کاهش پیرشدگی قیر دارند (Hamedi et al., 2021). عیار و توکلی با مرور تحقیقات انجام شده بر روی اثر ضد پیرشدگی انواع نانو مواد بر روی قیر با استفاده از تکنیکهای مختلف شامل طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، XRD و کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) دریافتند که نانومواد شامل نانوسیلیس، نانواکسید تیتانیوم، نانو اکسید روی، نانو رس، نانو اکسید گرافن، نانو لوله های کربنی، ناونو سلولز و نانو آلومینا خصوصیات ضد پیرشدگی قیر را بهبود می‌دهند (Ayar and Tavakoli, 2026). در طول سالهای گذشته از انواع مختلف افزودنی‌ها برای بهبود خصوصیات و عملکرد قیر آن استفاده شده است.

از جمله این افزودنی‌ها الیاف، بهبود دهنده‌های چسبندگی قیر، لاستیک، نانومواد، انواع فیلرها، مواد ضد عریان شدگی، مواد ضد اکسیدان، افزودنی‌های آسفالت گرم و انواع مختلف پلیمرها می‌باشند. اصلاح قیر با پلیمر یکی از موثرترین تکنولوژی‌ها جهت بهبود عملکرد قیر و مخلوط آسفالتی است که در عمل نیز به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود (Airey, 2002). پلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) به دلیل داشتن نقطه ذوب پایین و راحتی اختلاط با قیر یکی از انواع پلاستیکهایی است که مدت زمان زیادی برای اصلاح قیر و مخلوطهای آسفالتی استفاده گردیده و دومین اصلاح کننده پر مصرف برای قیر است (Tewegbola et al., 2026). همچنین، EVA بخش زیادی از ضایعات پلاستیکی را تشکیل می‌دهد که در صورت بازیافت آن با استفاده از ان به عنوان اصلاح کننده قیر کمک شایانی به حفظ محیط زیست خواهد کرد. در مطالعات متعددی عملکرد و ویژگی‌های قیر اصلاح شده با EVA بررسی گردیده است. EVA ضمن این که به راحتی با قیر ترکیب می‌شود، عملکرد آن، از جمله خصوصیات رئولوژیکی آن در دماهای بالای بهره‌برداری و دماهای سرد روسازی را بهبود می‌دهد (Tewegbola et al., 2026). در برخی از مطالعات (Sengoz and Isikyakar, 2008; Saboo et al., 2018) نشان داده شده است که اصلاح قیر با EVA منجر به مقاومت بیشتری به تغییر شکل در دماهای بالا نسبت به پلیمر پر مصرف استایرن–بوتادین–استایرن را نتیجه می‌دهد. تشکیل شبکه پلیمری سه بعدی سخت و صلب به وسیله EVA در قیر سختی و مقاومت به تغییر شکل قیر را افزایش می‌دهد. بنابراین، از این پلیمر در بخشهای با دماهای بالا و ترافیک سنگین به عنوان اصلاح کننده مخلوط آسفالتی استفاده می‌شود (Li et al., 2027; Jamal et al., 2026). تجربه‌های زیادی نیز عملا در به کارگیری EVA در اصلاح قیر جمع شده است. علاوه بر این، با امکان بازیافت ضایعات EVA این پلیمر را اقتصادی و کم هزینه می‌کند (Ashimova et al., 2026). با این حال، این پلیمر دارای معایبی نیز می‌باشد، که از جمله آنها، سازگاری ضعیف بین EVA و قیر به دلیل اختلاف در چگالی، قطبیت، وزن مولکولی و حلالیت در قیر می‌باشد، که منجربه پایداری ذخیره سازی ضعیف آن می‌شود (Gou et al., 2020). معمولا، استفاده از پلیمر به تنهایی برای اصلاح قیر دارای معایبی از قبیل پخش غیر یکنواخت پلیمر در قیر، پایداری ذخیره سازی نامناسب و پیرشدگی راحت

می‌باشد. به همین دلیل، اصلاح ترکیبی معمولا برای برطرف نمودن این مشکلات استفاده می‌شود، که شامل نانومواد و پلیمر می‌باشد (Bala et al., 2020; Xin et al., 2020; Wu et al., 2021; Zhang et al., 2022a; Jamal et al., 2026; Xie et al., 2026; Ali et al., 2025). از دیگر مشکلات قیرهای اصلاح شده با پلیمرافزایش کندروانی آنها می‌باشد که باعث بالا رفتن دمای ساخت می‌شود، که خود مشکلات متعددی را ایجاد خواهد کرد. بالا رفتن کندروانی قیرها قابلیت پمپاژ آن را در هنگام ساخت مخلوط آسفالتی کاهش می‌دهد و همچنین، کارایی مخلوط آسفالتی را برای تراکم با غلتکها کاهش می‌دهد. استفاده از افزودنی‌های آسفالت گرم از قبیل ساسوبیت برای کاهش کندروانی ویسکوزیته و کاهش مشکلات زیست محیطی و مسائل مربوط به ساخت و تراکم می‌تواند راهکار مناسبی باشد. ساسوبیت یک افزودنی آلی برای ساخت آسفالت گرم است که بر پایه موم بوده و شرکت ساسول واکس در آفریقای جنوبی آن را تولید می‌کند. ساسوبیت از سال ۱۹۹۷ به طور گسترده‌ای در کل دنیا استفاده می‌گردد.

این افزودنی در دماهای از ۸۵ تا ۱۱۵ °C ذوب می‌شود و زنجیره مولکولی طویل آن که دارای ۴۰ تا ۱۱۵ اتم کربن می‌باشد باعث کاهش کندروانی قیر شده و این امکان را فراهم می‌کند که مخلوط آسفالتی در دماهای پایین‌تری وتولید و متراکم گردد. با رسیدن دما به کمتر از نقطه ذوب، ساسوبیت کریستاله شده و منجر به افزایش سختی و مقاومت به تغییر شکل قیر می‌گردد.

به همین دلیل، مطالعات مختلفی نشان داده‌اند که مقاومت به تغییر شکل مخلوط‌های آسفالتی گرم حاوی ساسوبیت بیشتر است. با افزودن ۲٪ ساسوبیت حسین و همکارانش (Hossain et al., 2013) مشاهده کردند که قیرPG64 به قیر PG70 بهبود یافت. تحقیقات دیگری نشان دادند که رفتار خستگی اسفالت گرم با بتن آسفالتی داغ قابل مقایسه است (Al-Khatib et al., 2024; Hagag et al., 2011). اما، در تحقیق هاینین و همکارانش (Hainin et al., 2011) مشاهده گردید که عمر خستگی آسفالت گرم ساخته شده با ساسوبیت از عمر خستگی بتن آسفالتی داغ بیشتر است. مطالعات دیگری نشان دادند که در مخلوط بتن آسفالتی گرم پیرشدگی قیر کمتر بوده و شکل پذیری و مقاومت در برابر ترکهای حرارتی آن بیشتر است.

آگاهی از ترکیبات شیمیایی و عملکرد قیر در سطح میکرو و نانو برای درک عملکرد آن در سطح ماکرو مفید خواهد بود (Das et al., 2015). مطالعه ترکیبات شیمیایی و ریزساختار و ارتباط آنها با خصوصیات ماکرو با روشهای مختلفی توسط محققین صورت گرفته است. از جمله این روشها می‌توان به میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، کروماتوگرافی ژل تراوا، کروماتوگرافی کوربت و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) اشاره نمود. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نیز یک ابزار قدرتمند برای مطالعه مکانیزمهای ریزساختاری پیرشدگی قیر می‌باشد. این ابزار می‌تواند به صورت غیر مخرب تغییرات در گروههای عاملی خاص در قیرها را تعیین و به صورت کمی اندازه‌گیری نماید. این روش با ادغام اصول طیف سنجی مادون قرمز با تجهیزات تبدیل فوریه به وجود آمده و به عنوان گزینه‌ای مطلوب برای تحلیل مواد آلی از جمله قیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش توانایی تعیین ارتعاشات مشخصه گروههای عاملی قیر را داشته که منجر به ایجاد قله‌های جذب در طول موجهای مشخص می‌گردد که برای گروههای عاملی مختلف منحصر به فرد می‌باشند. تابش اشعه الکترومغناطیس مادون قرمز انرژی کافی برای برانگیختگی الکترونهای نمونه را ندارد، اما باعث تقویت حرکات ارتعاشی مولکولی می‌شود. وقتی مولکولهای آلی در معرض نور مادون قرمز قرار می‌گیرند سطح انرژی تغییر نموده و منجر به جذب نور در طول موجهای مشخصی می‌گردد. طیف مادون قرمز با ترسیم درصد جذب بر حسب عدد موج ایجاد می‌شود که فرکانسهای جذب بر حسب نوع پیوندهای شیمیایی یا گروههای عاملی مولکولها تغییر می‌کند. FTIR برای تشخیص مکانیزم اصلاح قیر توسط محققین مورد توجه قرار گرفته است، که در آن حضور قله جذب جدید یا از بین رفتن قله جذب قیر پایه هر دو نشان دهنده واکنش شیمیایی بین قیر و افزودنی است (Tian et al., 2023). ما و همکارانش از FTIR برای تعیین تاثیر پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت بر گروههای عاملی قیر پایه و اصلاح شده با درصدهای مختلف سنگ قیری استفاده نموده و دریافتند که شاخص کربونیل و سولفوکسید قیرها با پیرشدگی افزایش یافته و این تغییر برای قیر اصلاح شده کمتر است (Ma et al., 2022). هو و همکارانش با استفاده از FTIR تاثیر اشعه ماوراء بنفش با فرکانسهای مختلف را بر پیرشدگی قیر مطالعه نموده و دریافتند که شاخص کربونیل در قیر با پیرشدگی افزایش و شاخص متیلن، آروماتیک، آلیفاتیک و سولفوکسید کاهش می‌یابند. آنها همچنین دریافتند که با پیرشدگی پیوندهای C-C، C-H و C=C در قیر به C=O تبدیل شده و پیوندهای S=O به دی اکسید گوگرد تبدیل می‌شوند (Hu et al., 2026).

ژائو و همکارانش با استفاده از FTIR تاثیر افزودن نانو دی اکسید سریوم (CeO_2) را بر روی پیرشدگی قیر ارزیابی نمودند و نشان

دادند که این نانومواد تاثیر ضد پیرشدگی به ویژه در مقابل پیرشدگی اشعه ماوراء بنفش دارند. طیف سنجی مادون قرمز نشان داد که این ماده هیچ قله جدیدی به طیف قیر اصلاح شده اضافه ننموده و اصلاح قیر توسط آن ماده یک فرایند فیزیکی می‌باشد (Zhao et al., 2022). هارون و همکارانش با استفاده از FTIR تاثیر نانو ذرات کوارتز را بر روی قیر مطالعه نمودند. نتایج آنها نشان داد که اصلاح قیر با نانوکوارتز هیچ قله‌ای از طیف قیر پایه را از بین نبرده و هیچ قله جدیدی نیز اضافه نمی‌کند، اما در برخی از باندها شدت جذب امواج مادون قرمز را افزایش می‌دهد که نشان دهنده بهبود پیوندهای مولکولها و بهبود عملکرد قیر می‌باشد (Haroon et al., 2022). با مقایسه طیف قیر اصلاح شده با درصدهای مختلف از نانو کوارتز با طیف نانو ذرات به تنهایی نتیجه‌گیری کردند که نانو ذرات به طور قابل قبولی در قیر پخش شده‌اند. عطیه و البیاتی (Atiah and Albayati, 2026) با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه قیر اصلاح شده با انواع مختلف نانومواد شامل نانوسیلیس، نانوآلومینیم، نانوتیتانیوم، نانو روی و نانو لوله‌های کربنی را مورد مطالعه و مقایسه قرار دادند. با بررسی شاخص کربونیل و سولفوکسید قیرها و تغییر در شدت قله و رفتار طیف تاثیر نانومواد مورد مقایسه قرار گرفت. مطابق اغلب تحقیقات دیگر آنها نیز نتیجه گرفتند که افزودن نانومواد باعث ایجاد قله جدیدی نمی‌شود و تاثیر آنها بر قیر بیشتر تاثیر فیزیکی است. بررسی آنها نشان داد که نانوتیتانیوم بیشترین تاثیر را بر کاهش شاخص کربونیل و سولفوکسید دارد و نانوسیلیس تغییر چندانی در این شاخص‌ها در مقایسه با قیر پایه ایجاد نمی‌کند. در نواحی با عدد موج کمتر از $1500cm^{-1}$ که به ناحیه اثر انگشت معروف است قیر اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی بیشترین تغییر را ایجاد نمود، در حالی که نانوسلیس و نانو اکسید آلومینیم تغییر چندانی را نسبت به قیر پایه ایجاد نکردند. با توجه به عدم تغییر قابل توجه در طیف قیر به ویژه در نواحی مربوط به گروههای عاملی حاوی اکسیژن آنها نتیجه گرفتند که بهبود حساسیت رطوبتی و خصوصیات مکانیکی قیرهای اصلاح شده بیشتر تاثیرات فیزیکی نانومواد شامل تقویت فیزیکی، توزیع ذرات و بهبود اندرکنش ریزساختاری با ماتریس قیر می‌باشد. ماتارنه و همکارانش تاثیر افزودن سه نوع نانو مواد شامل نانو آهک هیدراته، نانو رس و نانو خاکستر زیتون را بر پیرشدگی قیر با استفاده از FTIR مطالعه نمودند. با تعیین شاخص کربونیل و سولفوکسید نتیجه گرفتند که نانوآهک هیدراته بیشترین تاثیر را در افزایش مقاومت به پیرشدگی داشته و نانو رس کمترین مقاومت به پیرشدگی را نشان داد (Matarneh et al., 2025).

شی و همکارانش (Xie et al., 2026) نانو اکسید روی و نانو اکسید تیتانیوم را به همراه پلاستیکهای ضایعاتی شامل پلی‌پروپیلن(PP)، پلی‌اتیلن با چگالی بالا(HDPE)، و پلی‌اتیلن با چگالی پایین (LDPE) برای اصلاح قیر استفاده نموده خصوصیات مختلف آنها از جمله مقاومت به شیارشدگی، پایداری ذخیره سازی، مقاومت به ترک خستگی و حرارتی بررسی کرده و از FTIR برای بررسی تغییر در ساختار شیمیایی قیرها استفاده نمودند. نتیجه تحقیقات آنها نشان داد که LDPE مقاومت به ترکهای خستگی و حرارتی و پایداری ذخیره سازی بهتری از بقیه پلاستیکها داشته و پلیمر HDPE از نظر مقاومت به شیارشدگی در دماهای بالا عملکرد بهتری دارد. همچنین، نانو اکسید روی از نظر پایداری ذخیره سازی، مقاومت به شیارشدگی و مقاومت به ترکهای خستگی بهتر از نانوتیتانیوم بوده و نانو اکسید تیتانیوم از نظر مقاومت به ترکهای حرارتی عملکرد بهتری دارد. نتایج طیف سنجی نیز نشان داد که مشابه قیر پایه قله‌های اصلی طیف در عدد موجهای ۲۹۲۰، ۱۸۵۰، ۱۴۶۰ و ۱۳۷۵ مشاهده می‌گردد که مربوط به ارتعاش کشش و خمش پیوندهای هیدروژن با کربن در هیدروکربنهای آلیفاتیک می‌باشد. آنها نتیجه گرفتند که افزودن نانو مواد تغییری در زنجیره هیدورکربنی قیر پایه و پلیمرها ایجاد نکرده و آنها را حفظ می‌نمایند، که بیانگر این است که تاثیر اصلاح کننده‌ها تغییر در پیوندهای شیمیایی نبوده و اثرات فیزیکی می‌باشد. بررسی تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که، علیرغم وجود تعدادی از مطالعات انجام گرفته بر روی استفاده همزمان از ساسوبیت و پلیمرهایی مثل استایرن-بوتادین-استایرن(SBS) و لاستیک، تاکنون مطالعه‌ای بر روی قیر اصلاح شده با EVA و ساسوبیت انجام نگرفته است. همچنین، تاثیر پیرشدگی بر ترکیبات شیمیایی قیر حاوی ساسوبیت و پلیمر EVA با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نیز بررسی نشده است.

علاوه بر اینها، در این تحقیق نانو اکسید تیتانیوم نیز در درصدهای مختلف به قیر حاوی ساسوبیت و EVA افزوده شده تا تاثیر آن بر پیرشدگی مشخص گردد. بنابر این، هدف این تحقیق بررسی تاثیر استفاده از سه ماده اصلاح کننده شامل افزودنی آسفالت گرم ساسوبیت، پلیمر الاستومر EVA و نانو اکسید تیتانیوم بر گروه‌های عاملی قیر و تغییرات آنها با پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت می‌باشد، که برای این منظور، از آزمایش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده گردیده است.

۳-روش شناسی تحقیق

۳-۱-مواد و مصالح

مصالح استفاده شده در این تحقیق شامل قیر، پلیمر اتیلن وینیل استات (EVA)، ساسوبیت و نانو اکسید تیتانیوم می‌باشند. قیر استفاده شده از نوع PG58-22 بوده که توسط شرکت آذربام در تبریز تولید گردیده است.جدول ۱ مشخصات فنی قیر مورد استفاده در پژوهش را نشان می‌دهد.

پلیمر EVA با گرید VS430، که توسط شرکت لوته کره تولید گردیده است مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۱ پلیمر مورد استفاده و جدول ۲ مشخصات فنی آن را نشان می‌دهد.

ساسوبیت استفاده شده در تحقیق توسط شرکت ساسول واکس (Sasol Wax) آفریقای جنوبی تولید شده است. ساسوبیت یک ماده آلی با فرمول شیمیایی $CnH2n+2$ است که از احتراق ذغال سنگ تولید می‌شود. این موم پارافینی ماده‌ای بلوری تشکیل شده از هیدروکربن‌های زنجیره‌ای بلند با تعداد اتم کربن از ٤٠ تا ١١٥ است، که نقطه ذوب آن در حدود ١٠٠ درجه سانتیگراد می‌باشد. در دمای بالاتر از۱۱۵ درجه سانتیگراد ساسوبیت به طور کامل در قیر حل شده و کندروانی آن را کاهش داده و باعث کاهش دمای تولید آسفالت از ۱۰ تا ۳۰ درجه سانتیگراد می‌شود. در دماهای کمتر از نقطه ذوب، ساسوبیت یک شبکه کریستالی را تشکیل داده و باعث می‌شود سختی و مقاومت در برابر تغییر شکل قیر افزایش یابد. همچنین، گزارش شده که ساسوبیت باعث بهبود تراکم پذیری مخلوط آسفالتی می‌شود.

در شکل ۳ ساسوبیت استفاده شده در این تحقیق نشان داده شده است که به شکل قرص‌های سفید رنگ است. درجه اشتعال ساسوبیت ۲۹۰ درجه سانتیگراد و وزن مخصوص آن ٦ گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشد. مقدار مصرف ساسوبیت که توسط شرکت تولید کننده پیشنهاد گردیده است تا اثر گذاری مناسبی بر روی ویسکوزیته قیر داشته باشد از ۰،٤ تا ٤٪ وزن قیر می‌باشد. تحقیقات پیشین نیز نشان داده‌اند که اثرگذاری ساسوبیت بر روی قیر در مقادیر بالای ۱٪ می‌باشد. بر همین اساس، در این تحقیق ۳٪ از وزن قیر از ساسوبیت استفاده شده است.

نانو اکسید تیتانیوم مورد استفاده در این پژوهش تولید شده توسط شرکت نانو مواد تحقیقاتی آمریکا (US Research Nanomaterials Inc.) می‌باشد. شکل ۳ نانو اکسید تیتانیوم (TiO_2) مورد استفاده در تحقیق را نشان می‌دهد. مشخصات فنی نانو اکسید تیتانیوم نیز که توسط شرکت ارائه گردیده است در جدول ۳ ارائه گردیده‌اند. آنالیز شیمیایی این نانو ماده نیز در جدول ٤ ارائه گردیده است.

جدول ۱. مشخصات فنی قیر مورد استفاده در این تحقیق

مشخصه	روش آزمایش	نتیجه	حدود استاندارد
ویسکوزیته در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد(Pa.s)	ASTM D4402	۰،۳۲۵	حداکثر 3Pa.s
درجه اشتعال (°C)	ASTM D92	۳۱۸	حداقل ۲۳۰ درجه سانتیگراد
پارامتر شیار شدگی برای قیر بکر (G∗/sinδ)	ASTM D175	۲،۱۱	حداقل ۱ کیلوپاسکال
پارامتر شیار شدگی برای قیر پیرشده کوتاه مدت (G∗/sinδ)	ASTM D175	۴،۲۸	حداقل ۲،۲ کیلوپاسکال
تغییر جرم بعد از پیرشدگی کوتاه مدت٪	ASTM D2872	0.06	حداکثر ۱٪
حلالیت در ترا کلرور اتیلن٪	ASTM D2042	99.84	حداقل ۹۹٪

جدول ۲. مشخصات فنی پلیمر مورد استفاده در پژوهش

مشخصات	روش آزمایش	واحد اندازه گیری	مقدار
شاخص جریان پذیری	ASTM D1238	g/10min	15
درصد وینیل استات	LC Mehod	%	19
کشیدگی در شکست	ASTM D638	%	740
مقاومت کششی	ASTM D638	Kgf/cm^2	195
نقطه ذوب	LC Method	°C	۸۴
نقطه نرمی	ASTM D1525	°C	61
وزن مخصوص	ASTM D1505	گرم بر سانتیمتر مکعب	۰/۹۳۹
دمای خود اشتعالی		°C	بیش از ۲۵۹

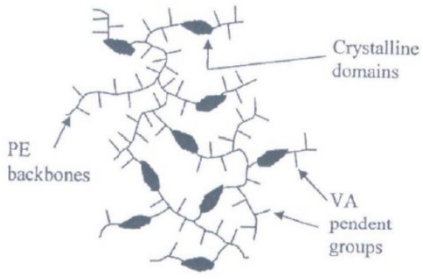
جدول ۳. مشخصات فنی نانواکسید تیتانیوم مورد استفاده در تحقیق

مشخصه	نتیجه
درجه خلوص (٪)	۹۹
سطح مخصوص (m_2/g)	۱۰-٤٥
رنگ	سفید
چگالی واقعی (g/ml)	۰,٤٦
PH	٥,٥-٦
افت وزنی در خشک شدن(٪)	۰,٤٨
افت وزنی در سوختن(٪)	۹۹

جدول ٤. عناصر شیمیایی موجود در نانو اکسید تیتانیوم

عنصر	Al	Mg	Si	Ca	S	Nb
مقدار(ppm)	≤۱۷	≤۶۵	≤۱۲۰	≤۷۵	≤۱۳۰	≤۸۰





الف.

ب.

شکل ۱. الف. پلیمر EVA مورد استفاده در پژوهش ب.ساختار میکروسکوپی EVA



شکل۲. ساسوبیت مورد استفاده در تحقیق



شکل ۳. نانواکسید تیتانیوم مورد استفاده در تحقیق

۳-۲-آماده سازی نمونه‌ها

در این تحقیق، علاوه بر قیر پایه بدون اصلاح کننده، ۵ نوع ترکیب از قیرهای اصلاح شده استفاده گردید که شامل قیر حاوی ٪۳ ساسوبیت، قیر حاوی ٪۳ ساسوبیت و ٪۳ پلیمر EVA، و قیر اصلاح شده با ٪۳ ساسوبیت و ٪۳ EVA حاوی ۲، ٤ و ٪٦ نانو اکسید تیتانیوم می‌باشند. برای تهیه نمونه‌ها از روشهای به کار گرفته شده در مطالعات قبلی استفاده گردید. برای تهیه قیر اصلاح شده با ساسوبیت، ابتدا قیر به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱٤۰°C گرم شد تا روان شده و گرادیانهای دمایی در آن از بین بروند. سپس، به مدت ۵ دقیقه با همزن با دور بالا قیر با سرعت یکنواخت ۵۵۰۰ دور در دقیقه هم زده شد تا ماتریس اولیه یکنواختی ایجاد شود. بعد از آن، به مقدار ٪۳ از وزن قیر ساسوبیت به آن اضافه گردیده و به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۵۰۰ دور در دقیقه با همزن با دور بالا هم زده شد. برای ساختن ترکیب قیر اصلاح شده EVA و ساسوبیت، بعد از این که ساسوبیت اضافه شده و هم زده شد، به مقدار ٪۳ از وزن قیر پلیمر EVA اضافه شده و به مدت ۲۵ دقیقه اختلاط با سرعت ۵۵۰۰ دور در دقیقه انجام شد تا تورم مناسب در پلیمر ایجاد شده، بر هم کنش با فاز مالتن افزایش یافته و شبکه ویسکوالاستیک پیوسته تشکیل شود، تا جدایش فازی کاهش یافته و رفتار رئولوژیکی بهبود یابد. بعد از اصلاح قیر با ساسوبیت و EVA، بر اساس تجربیات موجود در تحقیقات قبلی مقدار مورد نیاز از نانو اکسید تیتانیوم به قیر در دمای حدود ۱۷۵ درجه سانتیگراد اضافه شده و به مدت ٦۰ دقیقه با سرعت ٤۰۰۰ دور در دقیقه اختلاط صورت گرفت.

هر کدام از ترکیبها در سه حالت بدون اعمال پیرشدگی، بعد از اعمال پیرشدگی کوتاه مدت با آزمایش لعاب نازک چرخشی مطابق با استاندارد ASTM D2872-2022 و بعد از اعمال پیرشدگی با آزمایش پیرشدگی تسریع شده با ظرف تحت فشار مطابق با استاندارد ASTM D6521-2016 مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. برای اعمال پیرشدگی کوتاه مدت ۳۵ گرم از قیر در بطری‌های شیشه‌ای دستگاه آزمایش ریخته شده و در قفسه داخل محفظه دستگاه RTFOT قرار داده شدند. با تنظیم دمای محفظه بر روی ۱٦۳ سانتیگراد قفسه حاوی بطری‌ها، به مدت ۸۵ دقیقه با سرعت ۱۵ دور در دقیقه چرخانده شد. در هنگام چرخش بطری‌ها هوای داغ با شدت ٤۰۰۰±۲۰۰ لیتر در دقیقه به آنها دمیده شد. در این آزمایش لایه قیر داخل بطری به طور پیوسته از طریق چرخش نو شده و در معرض هوای داغ قرار می‌گیرد. این آزمایش پیرشدگی کوتاه مدتی که قیر در هنگام اختلاط مخلوط آسفالتی، حمل و پخش و تراکم آن تجربه می‌کند را شبیه سازی می‌کند. پیرشدگی بلند مدت بعد از اعمال پیرشدگی کوتاه مدت انجام شد. این آزمایش شبیه سازی پیرشدگی اتفاق افتاده

در مدت ۷ تا ۱۰ سال در قیر مخلوط آسفالتی در حین بهره‌برداری از روسازی است. برای انجام آن، ۵۰ گرم از قیر پیرشده کوتاه مدت را در سینی‌های دستگاه PAV ریخته و در محفظه دستگاه قرار داده و با اعمال فشار استاندارد ۲,۱ مگاپاسکال در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت پیرشدگی بلند مدت به آن اعمال گردید.

۳-۳- آزمایش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

طیف مادون قرمز جذب شده نانوتیتانیوم و قیرهای اصلاح شده با مواد افزودنی در شرایط مختلف پیرشدگی با استفاده از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل FTIR/ATR(Invenio S, Brucker) ساخت کشور آلمان در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی سهند (شکل ٤) با ۳۲ اسکن و با رزولوشن $۲cm^{-1}$ تهیه گردید. طیف به دست آمده عدد موج از ٤۰۰ تا $٤۰۰۰cm^{-1}$ را پوشش می‌دهد.

این آزمایش به منظور تعیین اجزای مولکولی و ساختار قیرها و تاثیر افزودنی‌ها و پیرشدگی بر آنها از طریق ثبت باندهای امواج مادون قرمز جذب شده انجام گرفت. برای آماده سازی نمونه‌ها برای طیف‌سنجی مادون قرمز از روش محلول استفاده گردید.

۱۸ نمونه، که شامل ٦ نوع قیر هر کدام در ۳ شرایط پیرشدگی در حلال آلی تتراکلرید کربن حل شده و طوری تنظیم شد تا غلظت ۰,۰۸ گرم بر سانتیمتر مکعب باشد. لایه نمونه قیر برای طیف سنجی بر روی ورقه برومید پتاسیم (KBr) قرار گرفت و بعد از تبخیر کامل حلال درلایه آزمایش طیف سنجی انجام گرفت. برای هر قیر و هر شرایط پیرشدگی ۳ نمونه ساخته شده و آزمایش گردید تا تکرارپذیری آزمایش کنترل شود و خطاهای ناشی از ساخت نمونه، ناپایداری محیط اندازه‌گیری و پیرشدگی غیر یکنواخت نمونه‌ها حذف شوند.

۳-٤-محاسبه شاخص‌های طیف سنجی

پیرشدگی قیر گروههای عاملی حاوی اکسیژن مثل گروه عاملی کربونیل و سولفوکسید در مولکولهای آروماتیک، رزین و آسفالتن ایجاد می‌کند (Taheri et al., 2026). تغییرات در توزیع گروههای عاملی در قیر ارتباط نزدیکی با رفتار ویسکوالاستیک و خصوصیات رئولوژیکی قیر دارد و نیاز است تا تغییرات ساختار شیمیایی مولکولهای قیر در حین فرایند پیرشدگی تعیین شود. در حین پیرشدگی قله جذب در اعداد موج ۱۷۰۰، ۱٦۰۰ و ۱۰۳۰ به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، که، به ترتیب، نشان دهنده افزایش مقدار گروههای عاملی C=O، C=C و S=O می‌باشد. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که گروههای عاملی سولفوکسید(S=O) و کربونیل(C=O) شاخص‌های قابل اطمینانی برای ارزیابی پیرشدگی قیر می‌باشند (Mirwald et al., 2022; Motevalizadeh et al., 2024). این گروه‌ها در اثر پیرشدگی تشکیل می‌شوند و تمرکز آنها معمولا با پیشرفت فرایند پیرشدگی افزایش می‌یابد. بنابراین، ثبت تشکیل و افزایش این گروههای عاملی به طور موثری قادر می‌سازد که پیرشدگی قیر پیگیری و ارزیابی شود (Motevalizadeh et al., 2024). برای ارزیابی کمی اثر پیرشدگی بر گروههای شیمیایی در مولکولهای قیر شاخص کربونیل (CI) و شاخص سولفوکسید (SI) برای قیرهای مورد مطالعه با استفاده از روابط ۱ تا ۳ تعیین گردید.

که در آنها، $\sum A$ مجموع مساحتها در قله‌ها، و A_{1700}، A_{1600}، A_{1030}، A_{1460}، A_{1375} مساحت در موقعیت عدد موجهای ۱۷۰۰، ۱٦۰۰، ۱۰۳۰، ۱٤٦۰ و ۱۳۷۵ می‌باشند، که به ترتیب، مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی C=O، ارتعاش کششی پیوند C=C در حلقه آروماتیک، ارتعاش کششی گروه عاملی S=O، ارتعاش خمشی پیوند C-H در متیلین، و ارتعاش خمشی پیوند C-H در متیل می‌باشند.

برای محاسبه مساحت مربوط به هر عدد موج در روابط فوق، مساحت محصور در باندی مشخص برای هر کدام از اعداد موج مطابق جدول ۵ مورد استفاده قرار گرفت.

$$\boldsymbol{CI = \frac{A_{1700}}{\sum A}} \quad (۱)$$

$$SI = \frac{A_{1030}}{\sum A} \quad (۲)$$

$$\sum A = A_{(1952,2862)} + A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1375} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} \quad (۳)$$

جدول ۵. مساحت‌های مورد استفاده در محاسبه شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید

مساحت	حدود باند (cm^{-1})	گروه عاملی
A_{724}	710-734	زنجیره‌های بلند
A_{743}	734-783	ارتعاشات کششی C-H در جایگزین‌ها در حلقه‌های آروماتیک
A_{814}	783-838	ارتعاشات کششی C-H در جایگزین‌ها در حلقه‌های آروماتیک
A_{864}	838-912	ارتعاشات کششی C-H در جایگزین‌ها در حلقه‌های آروماتیک
A_{1030}	995-1047	سولفوکسید
A_{1376}	1350-1390	ساختارهای آلیفاتیک شاخه دار
A_{1460}	1395-1525	ساختارهای آلیفاتیک
A_{1600}	1535-1670	ساختارهای آروماتیک
A_{1700}	1660-1753	کربونیل
A_{2862}	2820-2880	کشش متقارن C-H
A_{2953}	2880-2990	کشش آروماتیک

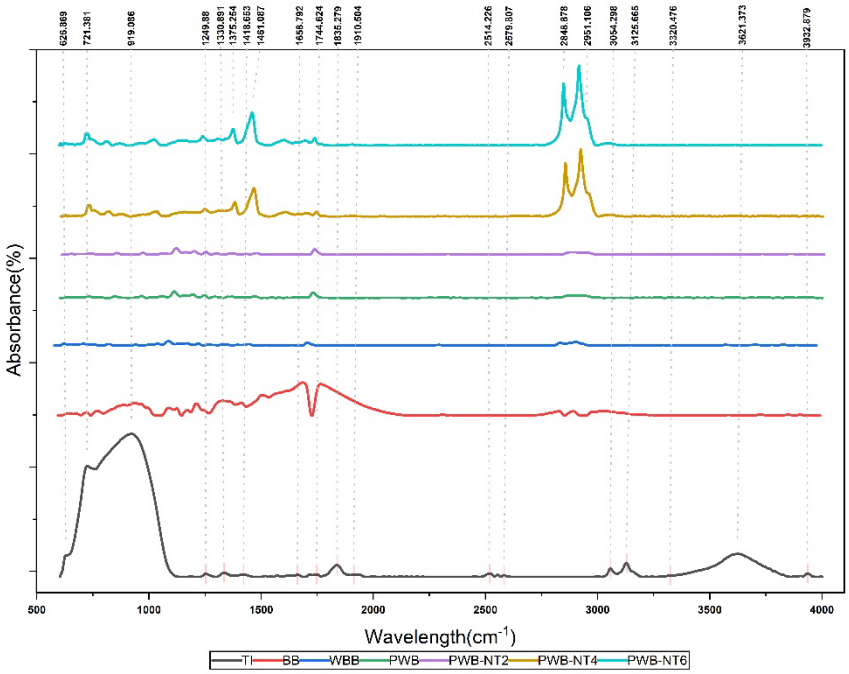


شکل ٤. دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد استفاده در پژوهش

٤-نتایج FTIR

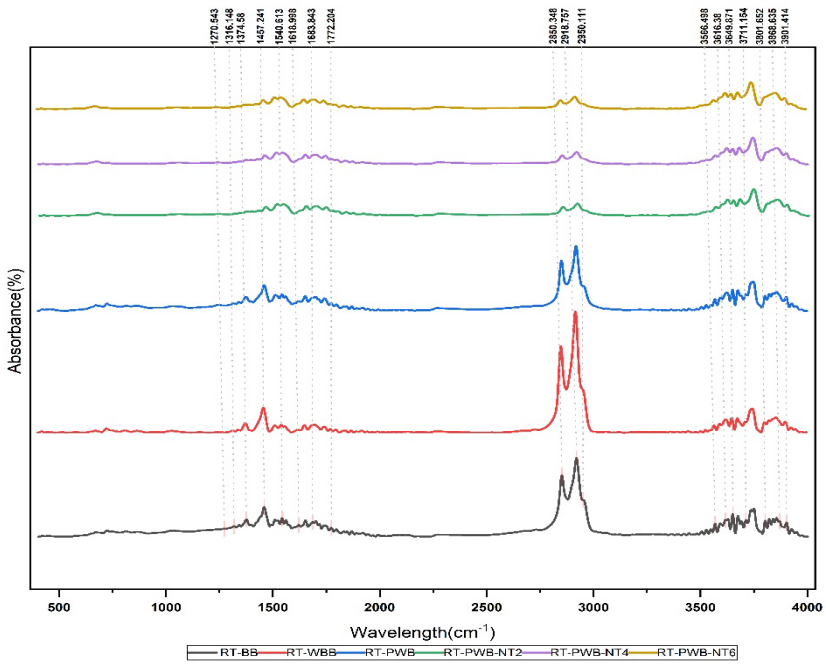
شکل ۵ طیف جذب امواج مادون قرمز مربوط به انواع قیرهای مورد تحقیق را در حالت پیرنشده نشان می‌دهد. همچنین، در شکل ۵ طیف مربوط به نانوتیتانیوم نیز نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد، در طیف مربوط به نانواکسید تیتانیوم ۲ قله جذب اصلی در اعداد موج از حدود ٦۰۰ تا ۱۰۰۰ و از ۳۱۰۰ تا ۳۷۰۰ است. باند عریض از اعداد موج ۳۱۰۰ تا ۳۷۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه هیدروکسیل (OH) ذرات TiO_2 می‌باشد (Praveen et al., 2014). نانوذرات TiO_2 دارای مقادیر قابل توجهی از گروههای هیدروکسیل در سطح خود هستند (Singh et al., 2022). این موضوع نشان دهنده وجود رطوبت در نانو ذرات می‌باشد. همانگونه که در شکل ملاحظه می‌گردد، این قله در قیرهای حاوی نانو اکسید تیتانیوم حذف شده‌اند، که به دلیل از دست رفتن رطوبت می‌باشد. همچنین، در طیف مربوط به نانو اکسید تیتانیوم باند جذب عریض از ٦۰۰ تا ۱۰۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O می‌باشد (Praveen et al., 2014). همچنین، قله‌های موجود در سایر اعداد موج می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند Ti-O-Ti و Ti-OH باشد (Jensen et al., 2005). در شکل ۵ قله‌های اصلی در طیف قیر پایه و قیرهای اصلاح شده در اعداد موج ۹۱۹، ۱۳۳۰، ۱٦۵۸، ۱۷۵۰، ۲۸٤۳ و ۲۹۵۱ دیده می‌شوند که می‌توان آنها را، به ترتیب، مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C-H، ارتعاشات کششی C-O آروماتیک استر، ارتعاشات خمشی C-H، ارتعاشات کششی C=O، ارتعاشات کششی متقارن پیوند C-H در CH_2 یا نامتقارن در CH3 و ارتعاشات کششی نامتقارن C-H در CH2 زنجیره‌های آلیفاتیک دانست.

مقایسه طیف قیر پایه و قیر حاوی ساسوبیت نشان دهنده این است که شدت جذب در اعداد موج از ۶۰۰ تا ۲۰۰۰ با افزودن قیر ساسوبیت کاهش می‌یابد. تحقیقات قبلی نیز بیانگر کاهش شدت جذب در اعداد موج ۷۲۱ و ۱۵۹۸ و ۱۰۱۲ می‌باشد،که، به ترتیب، مربوط به خمش C-H، کشش C=C و کشش C-O است (Xiao et al., 2012). این تحقیق نشان می‌دهدکه ساسوبیت غلظت پیوندهای C=C، C-H و C-O را کاهش می‌دهد. پلیمر EVA با یک باند قوی جذب مربوط به گروه کربونیل (C=O) در عدد موج ۱۷۲۰-۱۷۴۰ و یک باند جذب مربوط به C-O در عدد موج ۱۵۴۲ مشخص می‌شود (Silva et al., 2002; Fonesca et al., 1991). در شکل مشخص است که در این باند از اعداد موج قیرهای حاوی EVA دارای تمایز مشخصی نسبت به قیرهای فاقد آن هستند ولی شدت آن خیلی زیاد نیست. همانگونه که در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد، با افزودن ساسوبیت و پلیمر EVA قله جدیدی به طیف قیر پایه اضافه نشده و یا حذف نشده است، که نشان می‌دهد تاثیر آنها بر روی قیر تنها فیزیکی بوده و واکنش شیمیایی بین مولکولهای قیر و این مواد افزودنی رخ نداده است. با این حال شدت جذب در برخی از اعداد موج به شدت کاهش یافته است که نشان می‌دهد پیوندهای شیمیایی مربوط به آن باندها کاهش یافته‌اند (Praveen et al., 2014). همچنین، طیفهای مربوط به قیر اصلاح شده با نانو اکسید تیتانیوم نشان می‌دهند که افزودن ۲٪ TiO_2 تغییر چندانی در طیف ایجاد نکرده است، اما با افزودن ٤ و ٦٪ نانو اکسید تیتانیوم علاوه بر ایجاد قله‌های جدید، شدت قله جذب امواج نیز در برخی از اعداد موج به شدت تقویت شده است. در قیرهای اصلاح شده با ٤ و ٦٪ نانو اکسید تیتانیوم قله‌های شاخص در اعداد موج ۷۲۱، ۱۳۷۵، ۱٤٦۰، ۱۷۳۰، ۲۸٤۸ و ۲۹۳۰ دیده می‌شود، که به ترتیب، مربوط به حرکت گهواره‌ای C-H در CH_2، خمش متقارن C-H در CH_3، خمش نامتقارن C-H در CH_3، کشش گروه کربونیل C=O در گروه استر، کشش متقارن C-H در CH_2 و کشش نامتقارن C-H در CH_2 می‌باشند. تقویت شدت جذب در این اعداد موج نشان دهنده افزایش زنجیره‌های آلیفاتیک می‌باشد.

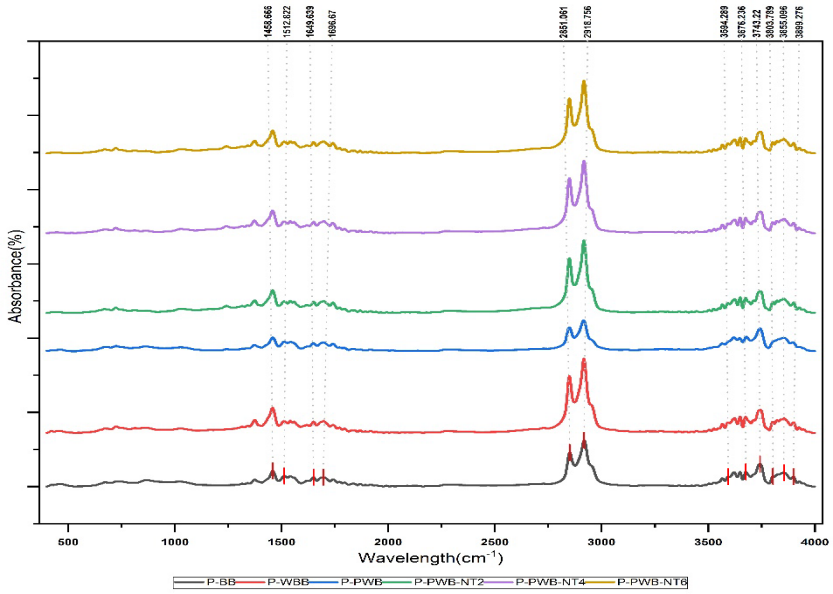


شکل ۵. طیف جذب انواع قیرها در حالت پیر نشده و نانو اکسید تیتانیوم

شکل‌های ٦ و ٧ طیف مادون قرمز قیرهای مختلف را، به ترتیب، در حالت پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت نشان می‌دهند. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، در همه قیرها طیف در اعداد موج معینی دارای قله‌های شاخص می‌باشند. این قله‌ها در سه بازه مشخص از ۱۲۵۰ تا ۲۰۰۰، از ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ و از ۳۱۰۰ تا ۳۷۰۰ دیده می‌شوند. در بازه ۱۲۵۰ تا ۲۰۰۰ در اعداد موج معینی شامل ۱۳۷۵، ۱٤٥٦، ۱٥٤٠، ۱٦٨٣ و ۱۷۷۰ به مقدار قابل توجهی جذب امواج دیده می‌شود، که به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی متقارن C-H در CH_3، ارتعاشات خمشی O-H در گروه عاملی کربوکسیلیک اسید، .....، ارتعاشات کششی C=C، و ارتعاشات کششی C=O گروه عاملی کربونیل می‌باشند. جذب پیوندهای سه گانه در محدوده ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰ رخ می‌دهد که در طیف قله‌ای در این محدوده مشاهده نمی‌گردد که نشان می‌دهد این پیوندها وجود ندارند. مشابه قیرها در حالت پیرنشده، امواج جذب شده در محدوده ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H در CH_2 و CH_3 می‌باشند. جذب امواج در محدوده۳۱۰۰تا ۳۷۰۰ را می‌توان به ارتعاشات کششی پیوندهای تکی اتم اکسیژن با اتم هیدروژن در گروه عاملی کربوکسیلیک اسید و پیوند N-H در گروه عاملی آمیدها نسبت داد (Sobhi et al., 2022). این قله‌ها در قیرهای پیرنشده مشاهده نگردیدند که نشان می‌دهد در اثر اکسیداسیون به جود آمده‌اند. تفاوت طیف انواع قیرها درحالت پیرشده کوتاه مدت درمحدوده ۱۲۵۰ تا ۲۰۰۰، و ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ دیده می‌شود، اما شکل و شدت طیف در محدوده ۳۱۰۰ تا ۳۷۰۰ در انواع مختلف قیرها تقریبا یکسان است. در محدوده ۱۲۵۰ تا ۲۰۰۰ قیرهای حاوی TiO_2 طیف متفاوتی از قیرهای بدون نانومواد دارند، که در آنها شدت جذب به مقداری کمی کاهش یافته است که نشان دهنده کمتر بودن پیوندهای دوگانه در این قیرها می‌باشد. در محدوده ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰، افزودن ساسوبیت شدت جذب را افزایش داده و افزودن EVA و TiO_2 باعث کاهش شدت جذب شده است. با اینحال، مقدار TiO_2 عامل مهمی در کاهش شدت نبوده است. مقایسه طیف قیرها در حالت پیرشده کوتاه مدت و بلند مدت نشان می‌دهد که پیرشدگی بلند مدت قله جدیدی ایجاد نکرده است اما باعث تغییر در شدت جذب در بازه‌های مختلف عدد موج از ۱۲۵۰ تا ۲۰۰۰ و از ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ شده است، اما در بازه ۳۱۰۰ تا ۳۷۰۰ تغییر چندانی رخ نداده است. به طور کلی، تفاوت در قیرهای حاوی TiO_2 بیشتر از قیرهای فاقد نانومواد می‌باشد، و همچنین تغییر در بازه ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ بیشتر از بازه‌های دیگر بوده است. در قیرهای فاقد نانومواد پیرشدگی بلند مدت باعث کاهش شدت جذب در محدوده ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ شده است، که نشان می‌دهد پیوندهای C-H در زنجیره‌های آلیفاتیک کاهش یافته است.

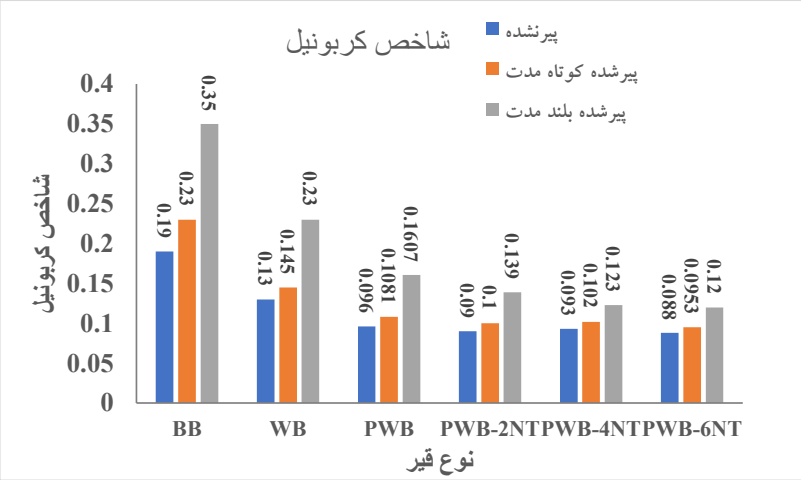


شکل ٦. طیف جذب انواع قیرها در حالت پیرشده کوتاه مدت



شکل ۷. طیف جذب انواع قیرها در حالت پیرشده بلند مدت

شکل ۸ مقدار شاخص کربونیل قیرهای مختلف را در حالات مختلف پیرشدگی نشان می‌دهد، که از رابطه ۱ محاسبه شده‌اند. همانگونه که در شکل ۸ برای حالت پیرنشده ملاحظه می‌گردد، شاخص کربونیل قیر با افزودن ساسوبیت، EVA و نانو اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد، که نشان دهنده تاثیر افزودنی‌ها در شدت جذب پیوندهای مختلف است. همانگونه که قبلا نیز ذکر گردید، این افزودنی‌ها قله شاخص جدیدی ایجاد نکرده بودند اما در شدت جذب قله‌ها موثر بودند. همچنین، در شکل می‌توان استنباط کرد که در همه قیرها پیرشدگی باعث افزایش شاخص کربونیل می‌شود و این افزایش در پیرشدگی بلند مدت بیشتر از پیرشدگی کوتاه مدت است، که با نتایج تحقیقات قبلی نیز منطبق است. این موضوع به دلیل ایجاد گروه‌های عاملی کربونیل در اثر اکسیداسیون پیوندهای C=C و C-H می‌باشد. با اینحال، میزان تاثیر پیرشدگی بر این شاخص در قیرهای مختلف یکسان نمی‌باشد. برای تعیین میزان اثر پیرشدگی بر شاخص کربونیل قیرهای مختلف شاخص پیرشدگی با تقسیم شاخص کربونیل هر قیر در حالت پیرشده کوتاه مدت وبلند مدت به همان شاخص در حالت پیرنشده محاسبه گردیده و در شکل ۹ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، شاخص پیرشدگی بلند مدت بیشتر از کوتاه مدت برای همه قیرهاست که نشان دهنده اکسیداسیون بیشتر و تشکیل بیشتر گروه عاملی کربونیل بعد از پیرشدگی بلند مدت است. مقدار شاخص پیرشدگی کوتاه مدت برای قیرهای مختلف تقریبا یکسان است، هر چند در قیرهای حاوی نانواکسید تیتانیوم این شاخص کمی کمتر است که نشان دهنده بهبود مقاومت در برابر پیرشدگی کوتاه مدت، که غالبا ناشی از تبخیر اجزای سبک قیر در حین ساخت است، می‌باشد. ضمنا ملاحظه می‌گردد که شاخص پیرشدگی با افزودن ساسوبیت، EVA و نانو اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد که نشان دهنده افزایش مقاومت به پیرشدگی قیرها با این افزودنی‌هاست. تحقیقات قبلی نیز با آزمایشات ماکرو از قبیل آزمایشات رئولوژیکی و سنتی نشان داده‌اند که ساسوبیت و EVA و نانو اکسید تیتانیوم مقاومت قیر را در برابر پیرشدگی بهبود می‌دهند (Wang et al., 2021; Zhang et al., 2022b). بیشترین کاهش در شاخص پیرشدگی در قیری است که حاوی ساسوبیت و پلیمر EVA و ٤٪ نانو اکسید تیتانیوم است. در این قیر شاخص پیرشدگی بلندمدت حدود ۳۰٪ بهبود یافته است.



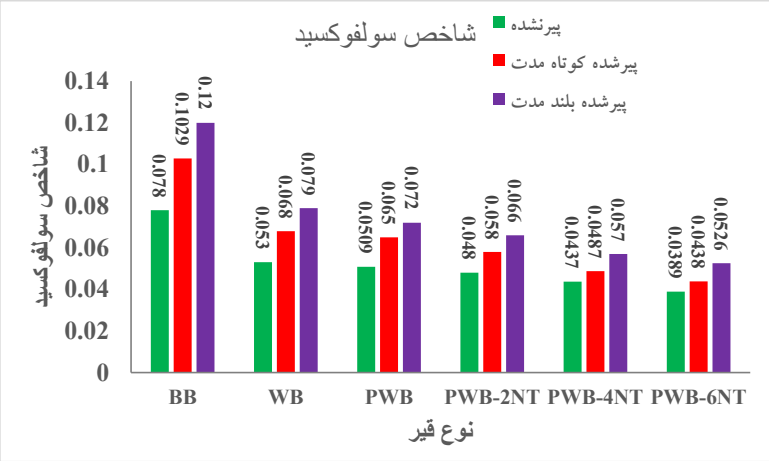
شکل ۸. شاخص کربونیل قیرهای مختلف



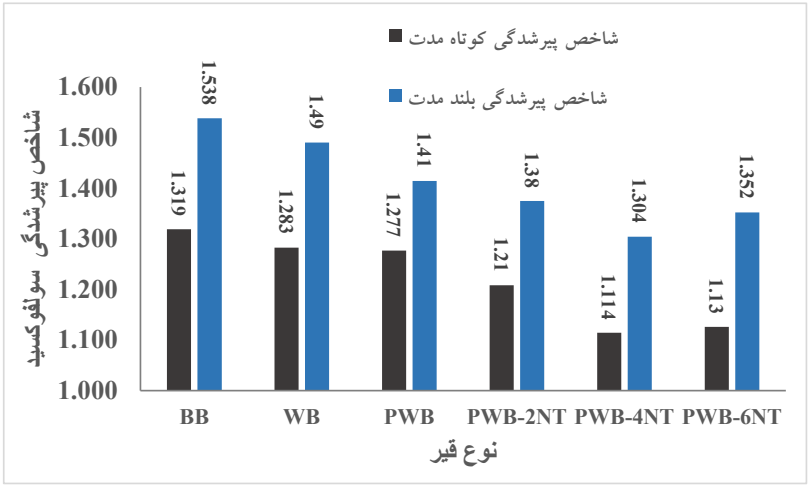
شکل ۹. شاخص پیرشدگی محاسبه شده بر اساس شاخص کربونیل

شکل ۱۰ شاخص سولفوکسید قیرهای مختلف را در شرایط مختلف پیرشدگی نشان می‌دهد، که از رابطه ۲ با محاسبه مساحت طیف در باندهای مشخصی از عدد موج مربوط به سولفوکسید به دست آمده‌اند. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، برای همه قیرها پیرشدگی شاخص سولفوکسید را افزایش می‌دهد. همچنین، نتایج نشان دهنده کاهش شاخص سولفوکسید با افزودن ساسوبیت، EVA و نانو اکسید تیتانیوم به قیر می‌باشد، که نشان دهنده افزایش مقاومت به پیرشدگی با به کارگیری این افزودنی‌هاست. مقایسه نتایج برای قیرهای مختلف نشان دهنده این است که تاثیر پیرشدگی بر این شاخص در قیرهای مختلف متفاوت است. به همین منظور، شاخص پیرشدگی به صورت مقدار این شاخص بعد از پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت به مقدار آن در قیر پیرنشده محاسبه گردید. نتایج این محاسبه در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌گردد، شاخص پیرشدگی بلند مدت بیشتر از کوتاه مدت است که نشان می‌دهد در حین پیرشدگی بلند مدت نیز سولفوکسید تشکیل می‌شود. برخی از تحقیقات نشان داده‌اند که بیشتر سولفوکسیدها در حین پیرشدگی کوتاه مدت تشکیل می‌گردند و در هنگام پیرشدگی بلند مدت تغییر زیادی در آن مشاهده نمیشود. مقایسه این شاخص برای پیرشدگی کوتاه مدت برای سولفوکسید با مقدار آن برای شاخص کربونیل در شکل ۹ نشان دهنده این است که تاثیر پیرشدگی کوتاه مدت بر شاخص سولفوکسید بیشتر از

شاخص کربونیل است. اما، با توجه به بیشتر بودن شاخص پیرشدگی برای کربونیل از سولفوکسید نشان می‌دهد که پیرشدگی بلند مدت در تشکیل کربونیل تاثیر بیشتری از تشکیل سولفوکسید دارد. همچنین، نتایج نشان دهنده کاهش شاخص پیرشدگی با افزودن نانو اکسید تیتانیوم، ساسوبیت و EVA است، و بیشتر مقاومت به پیرشدگی مربوط به قیر حاوی ساسوبیت، EVA و ٤٪ از نانواکسید تیتانیوم است. این موضوع برای شاخص کربونیل نیز مشاهده گردید.



شکل ۱۰. شاخص سولفوکسید قیرهای مختلف



شکل ۱۱. شاخص پیرشدگی محاسبه شده بر اساس شاخص سولفوکسید

۵-نتیجه‌گیری

در این پژوهش، قیر اصلاح شده با ساسوبیت، EVA و مقادیر مختلفی از نانواکسید تیتانیوم در شرایط مختلف پیرشدگی قرار گرفته و با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه تاثیر پیرشدگی بر ترکیبات شیمیایی و تشکیل گروههای عاملی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. خلاصه‌ای از نتایج مهم این تحقیق به شرح زیر می‌باشد:

همچنین، طیفهای مربوط به قیر اصلاح شده با نانو اکسید تیتانیوم نشان می‌دهند که افزودن ۲٪ TiO_2 تغییر چندانی در طیف ایجاد

نکرده است، اما با افزودن ٤ و ٦٪ نانو اکسید تیتانیوم علاوه بر ایجاد قله‌های جدید، شدت قله جذب امواج نیز در برخی از اعداد موج به شدت تقویت شده است. در قیرهای اصلاح شده با ٤ و ٦٪ نانو اکسید تیتانیوم قله‌های شاخص در اعداد موج ۷۲۱، ۱۳۷۵، ۱٤٦۰، ۱۷۳۰، ۲۸٤۸ و ۲۹۳۰ دیده می‌شود، که به ترتیب، مربوط به حرکت گهواره‌ای C-H در CH_2، خمش متقارن C-H در CH_3، خمش نامتقارن C-H در CH_3، کشش گروه کربونیلC=O در گروه استر، کشش متقارن C-H در CH_2 و کشش نامتقارن C-H در CH2 می‌باشند. تقویت شدت جذب در این اعداد موج نشان دهنده افزایش زنجیره‌های آلیفاتیک می‌باشد.

-افزودنی ساسوبیت قله جدیدی در طیف جذب امواج مادون قرمز قیر ایجاد نمی‌کند اما باعث کاهش شدت جذب در اعداد موج مربوط به خمش C-H و کشش C-O و C=C می‌گردد.
-پلیمر EVA باعث تغییر محسوسی در شدت جذب در اعداد موج مربوط به پیوند C=O در باند ۱۷۲۰ تا ۱۷٤۰ و پیوند C-O در عدد موج ۱٥٤۲ در طیف قیر می‌گردد، اما باعث ایجاد قله جدیدی در طیف نمی‌گردد.
-نانو اکسید تیتانیوم در مقدار ۲٪ باعث ایجاد قله جدیدی در طیف نمیشود، اما، در مقدار ٤ و ٦٪ دربرخی از اعداد موج در طیف قله جدیدی ایجاد گردیده، همچنین باعث تقویت شدت جذب در برخی از اعداد موج می‌شود.
-پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت باعث تغییر در شدت جذب در محدوده اعداد موج ۱۲٥۰ تا $2000cm^{-1}$ و ۲۸۰۰ تا cm^{-1} ۳۰۰۰ و ۳۱۰۰ تا $3700cm^{-1}$ می‌شود ولی شدت تغییر در بازه‌های مختلف یکسان نیست. بیشتر تغییر در اثر پیرشدگی در بازه ۲۸۰۰ تا $3000cm^{-1}$ دیده شد که مقدار آن به نوع پیرشدگی و افزودنی در قیر وابسته است.
-پیرشدگی کوتاه مدت و بلند مدت باعث ایجاد پیوندهای O-H وN-H در تمام نمونه‌های قیر گردید که باعث ایجاد قله‌های جدید در بازه ۳۱۰۰ تا cm^{-1} ۳۷۰۰ گردید.
-افزودنی‌های مورد استفاده در این تحقیق باعث کاهش شاخص کربونیل و سولفوکسید قیر می‌گردند و بیشتر کاهش مربوط به قیری است که حاوی ساسوبیت، EVA و ٤٪ نانو اکسید تیتانیوم است.
-پیرشدگی باعث افزایش شاخص کربونیل و سولفوکسید قیرها می‌شود. تاثیر پیرشدگی کوتاه مدت بر شاخص سولفوکسید بیشتر از شاخص کربونیل است، اما، پیرشدگی بلند مدت باعث ایجاد تغییر بیشتر در شاخص کربونیل می‌شود.
-محاسبه شاخص پیرشدگی بر اساس شاخص سولفوکسید و شاخص کربونیل نشان می‌دهد که همه افزودنی‌ها باعث بهبود مقاومت به پیرشدگی می‌شوند، که بالاترین مقاومت به پیرشدگی با افزودن پلیمر EVA، به همراه ساسوبیت و ٤٪ نانو اکسید تیتانیوم ایجاد می‌شود.

٦-مراجع

-Airey, G. D., Singleton, T. M., & Collop, A. C. (2002). Properties of polymer modified bitumen after rubber-bitumen interaction. *Journal of materials in civil engineering*, *14*(4), 344-354.
-Ali, S. I. A., Gallouz, K. S., Uwanuakwa, I. D., Alas, M., & Mohd Hasan, M. R. (2025). Evaluations on the properties of polymer and nanomaterials modified bitumen under different aging conditions. *Nanomaterials*, *15*(14), 1071.
-Al-Khateeb, G. G., Sukkari, A., Ezzat, H., Nasr, E., & Zeiada, W. (2024). Rheology of crumb rubber-modified warm mix asphalt (WMA). *Polymers*, *16*(7), 906.
-Ashimova, S., Aitkaliyeva, G., Bektenov, N., Alizhanov, D., Abdyrakhmanova, G., Sarybayev, N., & Oliviero Rossi, C. (2026). Correction: Effect of ethylene-vinyl acetate and rubber waste on asphalt concrete performance. *Frontiers in Chemistry*, *14*, 1808130.
-Atiyah, F. S., & Albayati, A. H. (2026). Performance-Based Evaluation of Nanomaterials for Enhancing Moisture Damage Resistance in Asphalt Concrete. *Journal of Composites Science*, *10*(6), 310.
-Ayar, P., & Tavakoli, H. (2026). A Mini-Review on Incorporating Nanomaterials in Asphalt Pavements with Emphasis on the Aging Phenomenon. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering*, 1-25.

Engineers-Transport, Emerald Publishing Limited, Vol. 178, No. 5, 305-316.

-Islam, M. R., Salomon, D., & Wasiuddin, N. M. (2024). Investigation of oxidative aging of field-extracted asphalt binders at various conditions using carbonyl index. *Construction and Building Materials*, *415*, 134969.

-Jamal, H., Xiao, F., Abdelmoez, M. A., Wan, C., & Alae, M. (2026). A multi-scale study of compatibility in SBS-and EVA-modified asphalt and its impact on optimisation of binder performance. *International Journal of Pavement Engineering*, *27*(1), 2654195.

-Jensen, H., Soloviev, A., Li, Z., & Søgaard, E. G. (2005). XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Applied Surface Science*, *246*(1-3), 239-249.

-Kumar, N., & Chauhan, J. (2026). Review on Artificial Intelligence-Based Prediction of Asphalt Binder Aging and Pavement Distress. *International Journal of Research & Technology*, *14*(2), 336-344.

-Li, M., Sha, A., Lu, Q., Li, Z., Peng, Z., Jiao, W., ... & Song, R. (2027). Study on rheology, aging resistance and microstructure of recycled PE/EVA composite-modified asphalt. *Fuel*, *427*, 139608.

-Lesueur D. (2009). The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Advances in Colloid Interface Science;145(1–2): 42–82.

-Ma, F., Wang, Y., Fu, Z., Tang, Y., Dai, J., Li, C., & Dong, W. (2022). Thermal ageing mechanism of a natural rock-modified asphalt binder using Fourier Transform Infrared Spectroscopy analysis. *Construction and Building Materials*, *335*, 127494.

-Matarneh, S., Louzi, N., Asi, I., Abdel-Jaber, M. T., & Masad, E. (2025). Effects of nanomodifiers on rheological, chemical, and microstructural properties of asphalt mastics. *Results in Engineering*, *27*, 105750.

-Mirwald, J., Nura, D., & Hofko, B. (2022). Recommendations for handling bitumen prior to FTIR spectroscopy. *Materials and Structures*, *55*(2), 26.

-Motevalizadeh, S. M., Mollenhauer, K., & Wetekam, J. (2024). FTIR spectroscopy and multivariate discriminant analysis for classifying bituminous mastics: Exploring aging states and mastic composition. *Construction and Building Materials*, *438*, 137188.

-Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S., & Shanmugam, N. (2014). Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles–Synthesized via sol–gel

-Bala, N., Napiah, M., & Kamaruddin, I. (2020). Nanosilica composite asphalt mixtures performance-based design and optimisation using response surface methodology. *International Journal of Pavement Engineering*, *21*(1), 29-40.

-Das PK, Kringos N, Wallqvist V, Birgisson B. Micromechanical investigation of phase separation in bitumen by combining atomic force microscopy with differential scanning calorimetry results. Road Mater Pavement Design 2013;14(Suppl. 1):25–37.

-Fang, C., Yu, R., Liu, S., & Li, Y. (2013). Nanomaterials applied in asphalt modification: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, *29*(7), 589-594.

-Fonseca, C., Fatou, J. G., & Pereña, J. M. (1991). Study of the acetoxy-hydroxide transformation in ethylene-vinyl acetate copolymers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, *190*(1), 137-155.

-Guo, F., Zhang, J., Pei, J., Ma, W., Hu, Z., & Guan, Y. (2020). Evaluation of the compatibility between rubber and asphalt based on molecular dynamics simulation. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, *14*(2), 435-445.

-Haggag, M. M., Mogawer, W. S., & Bonaquist, R. (2011). Fatigue evaluation of warm-mix asphalt mixtures: Use of uniaxial, cyclic, direct tension compression test. *Transportation Research Record*, *2208*(1), 26-32.

-Hainin, M. R., Aziz, M. M. A., Feizabadi, S. M., Jaya, R. P., Hassan, N. A., & Jakarni, F. M. (2015). An overall review: Modified asphalt binder containing sasobit in warm-mix asphalt technology. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, *73*(4).

-Hamedi, G. H., Ghahremani, H., & Saedi, D. (2021). Investigation the effect of short term aging on thermodynamic parameters and thermal cracking of asphalt mixtures modified with nanomaterials. *Road Materials and Pavement Design*, *22*(12), 2838-2865.

-Haroon, W., Ahmad, N., & Mashaan, N. (2022). Effect of Quartz Nano-particles on the performance characteristics of asphalt mixture. *Infrastructures*, *7*(5), 60.

-Hossain, Z., Lewis, S., Zaman, M., Buddhala, A., & O'Rear, E. (2013). Evaluation for warm-mix additive-modified asphalt binders using spectroscopy techniques. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *25*(2), 149-159.

-Hu, J., Song, S., Chen, M., Liu, Q., Yu, Y., Chen, Y., ... & Zhang, X. (2025, August). Effect of UV radiation on asphalt functional groups through FTIR and entropy weight method. In *Proceedings of the Institution of Civil*

-Wu, C., Li, L., Wang, W., & Gu, Z. (2021). Experimental characterization of viscoelastic behaviors of nano-tio2/caco3 modified asphalt and asphalt mixture. *Nanomaterials*, *11*(1), 106.
-Xiao, F., Punith, V. S., & Amirkhanian, S. N. (2012). Effects of non-foaming WMA additives on asphalt binders at high performance temperatures. *Fuel*, *94*, 144-155.
-Xie, T., He, Z., Li, J., Huang, C., Wang, P., & Zhao, Q. (2026). Nanomaterial Composite Compatibilized Rubber–Plastic Elastomer–Asphalt Interface Mechanism and Performance Evaluation. *Materials*, *19*(9), 1857.
-Xin, X., Yao, Z., Shi, J., Liang, M., Jiang, H., Zhang, J., ... & Yao, K. (2020). Rheological properties, microstructure and aging resistance of asphalt modified with CNTs/PE composites. *Construction and Building Materials*, *262*, 120100.
-Yaphary, Y. L., Leng, Z., Wang, H., Ren, S., & Lu, G. (2022). Characterization of nanoscale cracking at the interface between virgin and aged asphalt binders based on molecular dynamics simulations. *Construction and Building Materials*, *335*, 127475.
-Zhang, M., Lian, C., Wang, J., Wang, H., & Cheng, B. (2022a). Modification of asphalt modified by packaging waste EVA and graphene oxide. *Frontiers in Materials*, *9*, 833593.
-Zhang, D., Huang, Z., Yuan, G., Zheng, Y., Qian, G., You, Z., & Zhang, H. (2022b). Research on the anti-aging mechanism of SBS-modified asphalt compounded with multidimensional nanomaterials based on atomic force microscopy. *Construction and Building Materials*, *317*, 125808.
-Zhang, H., Gao, Y., Guo, G., Zhao, B., & Yu, J. (2018). Effects of ZnO particle size on properties of asphalt and asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, *159*, 578-586.
-Zhao, Z., Wu, S., Liu, Q., Yang, C., Zou, Y., & Wan, P. (2022). Feasibility assessment of CeO2 nanoparticles as aging-resistant agent of asphalt. *Construction and Building Materials*, *330*, 127245.
-Zupanick, M., & Baselice, V. (1997). Characterizing asphalt volatility. *Transportation research record*, *1586*(1), 1-9.
route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *117*, 622-629.
-Saboo, N., Kumar, R., Kumar, P., & Gupta, A. (2018). Ranking the rheological response of SBS- and EVA-modified bitumen using MSCR and LAS tests. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *30*(8), 04018165.
-Shafabakhsh, G. A., Sadeghnejad, M., Ahoor, B., & Taheri, E. (2020). Laboratory experiment on the effect of nano SiO2 and TiO2 on short and long-term aging behavior of bitumen. *Construction and Building Materials*, *237*, 117640.
-Sengoz, B., & Isikyakar, G. (2008). Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen. *Construction and Building Materials*, *22*(9), 1897-1905.
Silva, D. A. D., Roman, H. R., & Gleize, P. J. P. (2002). Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cement and concrete research*, *32*(9), 1383-1390.
-Singh, J., Singh, A., Kumar, K., Kumar, K., & Zargar, R. A. (2022). Optical Properties of TiO2 Thin Film: Dip Coating Method. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, *14*(2).
-Sobhi, S., Hesami, S., Poursoltani, M., Ayar, P., & Mullapudi, R. S. (2022). Coupled effects of gilsonite and Sasobit on binder properties: Rheological and chemical analysis. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *34*(3), 04021470.
-Taheri, A., Khodaii, A., & Hajikarimi, P. (2026). Correlations among chemical and rheological aging indices/indicators of asphalt binder at high temperatures. *Scientific Reports*, *16*(1), 9186.
-Tewegbola, R. O., Arinkoola, A. O., Salawudeen, T. O., & Ogunleye, O. O. (2026). Optimization of Ethylene–Vinyl Acetate Dosage for Rheological and Physico-Mechanical Properties of Loda Bitumen. *LAUTECH Journal of Engineering and Technology*, *20*(1), 40-53.
-Tian, G., Chen, C., Zhang, T., Gao, Y., Wang, S., Jia, Y., ... & Wei, Z. (2023). Effect of high-elasticity anti-rutting additive on viscoelastic behavior of asphalt binder and its modification mechanism. *Case Studies in Construction Materials*, *19*, e02504.
-Wang, R., Yue, M., Xiong, Y., & Yue, J. (2021). Experimental study on mechanism, aging, rheology and fatigue performance of carbon nanomaterial/SBS-modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, *268*, 121189.

Investigating the Effects of Nan-Titanium Oxide (Tio2) on the Aging of EVA Polymer Modified Warm Mix Asphalt Using Fourier Transform Infrared Specteroscopy (FTIR)

Hadi Koushaeian, Department of Civil Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
***Hasan Taherkhani,** Associate Professor, Department of Civil Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.*
Babak Golchin, Associate Professor, Department of Civil Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
Rasool Jani, Associate Professor, Department of Civil Engineering, Ta.C, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
Roozbeh Dabiri, Associate Professor, Department of Civil Engineering, Ta.C, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

E-mail: taherkhani.hasan@znu.ac.i

Received: May 2026- Accepted: November 2026

ABSTRACT
This study investigates the effect of aging on the chemical compositions of warm mix asphalt modified by ethylene vinyl acetate (EVA) and nano-titanium oxide (TiO_2). Using FTIR the chemical compositions of PG58-22 performance grade asphalt binder modified by 3% of sasobit and 3% of EVA and 0, 2, 4 and 6% of TiO2 and subjected to short and long term aging were investigated. Results reveal that adding sasobit and EVA do not create a new peak in the spectrum of the binders; however, they change the intensity of absorbance at some specific peaks, indicating that these additives affects the density of these bonds in the asphalt binder. Adding 4 and 6% of TiO2 results in some new peaks in the spectrum and change in the intensity of absorbance in different peaks associated with C-H bond vibrations. Short-term and long-term aging resulted some new peaks in wavenumbers over the range of 3100 to 3700cm-1, and, change in the intensity of asborbance, specially over the range of 2800-3000cm-1 and 1250-2000cm-1. The carbonyl index (CI) and sulfoxide index (SI) decrease by adding sosobit, EVA and nan-TiO_2. Aging increase the CI and SI. However, short-term aging results in more change in SI than that in CI, and, the long-term aging reluts in more change in CI than SI. Results revealed that the additives increase aging resistance of the asphalt binder and the highest resistance is achieved by using a combination of 3% sasobit, 3% EVA and 4% of nano-TiO2.

Keywords: Asphalt, Nanotitanium Oxide, Sasobit, EVA, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy