

اصلاح خواص قیر با استفاده از آمیخته PB/PS

Bitumen Modification via PS/PB Blend

محمد رضا پرزگری، علی اکبر یوسفی*، محمد ابراهیم زینالی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۱/۱۲/۱۴، پذیرش: ۸۲/۷/۷

چکیده

در چند دهه اخیر، تحقیقات وسیعی برای اصلاح قیر و آسفالت با استفاده از پلیمر بویژه لاستیکهای گرمانرم انجام شده است. امروزه توجه زیادی به اختلاط دو یا چند پلیمر مختلف برای تهیه لاستیک گرمانرم و استفاده از آن در قیر شده است. در این پژوهش، از یک لاستیک گرمانرم، که از اختلاط فیزیکی PS و PB بطور مکانیکی تهیه شده، برای ساخت یک مخلوط قیر - پلیمر استفاده شده است. سپس، مکانیسم پایداری و خواص آن در قیر مورد بررسی قرار گرفته است. در آمیخته با ترکیب درصد زیاد پلی استیرن (۷۵ درصد PS) و قیر، علاوه بر اینکه قطره‌های پلی استیرن درشت اند، پایداری خوبی نیز ندارند. ولی، در آمیخته با ترکیب درصد فاز هم‌پیوسته PS/PB با قیر نه تنها قطره‌ها ریزتر اند، بلکه از پایداری خوبی نیز برخوردارند که می‌توان آن را ناشی از پایدار کردن فضایی آمیخته دانست. در مرحله بعد، آمیخته PS/PB/SBR و قیر مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که این آمیخته علاوه بر بهبود خواص مخلوط قیر - پلیمر، خاصیت بازگشت الاستیک را به مقدار قابل توجهی بهبود می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

قیر، قیر پلیمری، آمیخته پلیمری، پلی استیرن، پلی بوتادی‌ان

مقدمه

نتیجه پیشرفت‌های قابل توجه در فناوری ساخت جاده‌هاست. چنین پیشرفتی نیازمند توجه به جنبه‌های فنی در طراحی ساختار، فرمولبندی، انتخاب مواد، تجهیزات و نحوه اعمال آنهاست [۱]. نزدیک به یک سده از رواج راهسازی بطور مدرن و امروزی آن در جهان می‌گذرد، ولی

راه و راهسازی بخش عظیمی از فعالیتهای اقتصادی - اجتماعی و تبادلات و ارتباطات جوامع امروزی را به خود اختصاص داده است. راههای مدرن امروزی که بطور عمده آسفالتی هستند، می‌توانند در برابر شرایط بد آب و هوایی و ترافیکهای سنگین مقاومت کنند که

Key Words

bitumen, polymer-modified bitumen, polymer blend, polystyrene, polybutadiene

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: A.Yousefi@ippi.ac.ir

Archive of SID

پلیمرها آسانتر است. در این دسته از قیرها، جدایی فاز مخلوط قیر - پلیمر در دمای اختلاط، کمتر مشاهده می‌شود، ولی خواص نهایی ضعیفتری نسبت به قیرهای آروماتیک و قطبی دارد که در هنگام اختلاط، جدایی فازی نشان می‌دهند. علاوه بر این، قیرهای پارافینی نسبت به دما حساسیت بیشتری نشان می‌دهند. علت آن است که چون پلیمرهای پلی‌اولفینی ماهیت غیرقطبی و غیر آروماتیکی دارند، محدوده پارامتر انحلال پذیری آنها بین $15/6$ تا $17/4 \text{ MPa}^{1/2}$ است. این پارامتر انحلال پذیری کم، سبب ناسازگاری پلیمر با قیرهایی می‌شود که دارای ماهیت آروماتیکی و قطبی هستند. برای اصلاح این امر، پلی‌اولفینها با کوپلیمرهای قطعه‌ای یا اتفاقی مثل استیرن - بوتادی‌ان (SB)، استیرن - بوتادی‌ان هیدروژن دار شده - استیرن (SHBS)، اتیلن وینیل استات (EVA) و غیره کوپلیمر می‌شوند یا با یک ماده که دارای قطبیت بیشتری است، مثل وینیل استات (VA) و آکریلونیتریل یا آروماتیکی‌هایی مثل پلی‌استیرن مخلوط می‌شوند. در این حالت، پارامتر انحلال پذیری اصلاح شده و سازگاری بیشتر می‌شود. البته این روش همیشه مفید نیست و ممکن است خواص نامطلوبی را به دنبال داشته باشد.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، پلیمرها بویژه لاستیکهای گرمانرم از مهمترین اصلاح کننده‌های قیر و آسفالت بشمار می‌روند. پارامتر انحلال پذیری و جرم مولکولی پلیمرهای گرمانرم و لاستیکها نقش مهمی در عملکرد آسفالت و قیر ایفا می‌کند [۴]. بطور کلی پراکندگی یا سازگاری در شرایط زیر بهینه می‌شود [۵]:

- انتخاب قیر و اصلاح کننده با پارامتر انحلال پذیری مشابه،

- انتخاب اصلاح کننده با محدوده وزن مولکولی مناسب و

- استفاده از روشهای اختلاط مناسب.

شکل ۱ رابطه بین پراکندگی و سازگاری را با عملکرد قیر و همچنین پارامتر انحلال پذیری آن را با سایر پلیمرها نشان می‌دهد [۵]. از این شکل مشاهده می‌شود که پلیمرهای مختلف در قیر رفتار متفاوتی دارند و می‌توانند محلول یا نامحلول باشند. پارامتر انحلال پذیری مشخص می‌کند که آیا پلیمر مورد نظر می‌تواند نقش دلخواه را ایفا کند. با افزایش جرم مولکولی، عملکرد پلیمر در قیر بهتر می‌شود ولی انحلال پذیری پلیمر در قیر کاهش می‌یابد که منجر به جدا شدن فازها می‌شود. قیر خود یک سیستم چند فازی در حال تعادل است و افزودن پلیمر به قیر اثر معکوسی بر پایداری فازها دارد.

همان‌طور که گفته شد الاستومرهای گرمانرم جدیدترین و مؤثرترین پلیمرها برای تغییر خواص قیر بویژه برای مصارف راهسازی هستند. مشکلات و نارساییهای موجود در اختلاط الاستومرها و پلیمرهای گرمانرم با قیر در این پلیمرها وجود ندارد. پلیمرهای گرمانرم در دماهای اختلاط و اجرا مشکلی نداشته و از گرانروی مناسبی

بنظر می‌رسد که هنوز در کشور ما این نوع راهسازی جای خود را باز نکرده است. گسترش سریع راهها، افزایش ترافیک و بار محوری ناشی از آن، همچنین افزایش تقاضا برای بهبود کیفیت خدمات، تلاش بیشتر مهندسان را به منظور بالا بردن کیفیت راهها می‌طلبد.

پلیمرها مهمترین خانواده اصلاح کننده‌های قیراند. بسته به نوع پلیمر، آنها آثار مثبتی روی خواص عملکردی دمای بالا و پایین قیر مانند مقاومت در برابر شیاردار شدن و ترکهای گرمایی دارند [۲]. اصلاح خواص قیر باعث بالا رفتن کیفیت آن و افزایش عمر سرویس دهی پوشش می‌گردد و در نتیجه هزینه‌های نگهداری و پوشش دادن مخلوطهای آسفالتی شدت کاهش می‌یابد.

یادآور می‌شود که این پلیمرها زمانی بیشترین کارایی و بازدهی خود را دارند که سایر مراحل طراحی راه، از قبیل نوع سنگدانه‌ها، ساختار و ضخامت لایه‌ها، شرایط اختلاط و پوشش سطح و غیره بطور صحیح انجام شده باشند [۱]. افزون بر این، اختلاط پلیمرها با قیر نیاز به شرایط و دستگاههای ویژه‌ای دارد و یکی از حساسترین مراحل کار، دقت در کنترل دمای مخلوط است و این به دلیل رقابت واکنشهای تخریبی پلیمر در دمای بالای اختلاط است [۳].

در دو دهه گذشته، محققان بطور عمده اصلاح پایداری و سازگاری، بهینه کردن و فرمولبندی مخلوط قیر و پلیمر را مورد توجه قرار داده‌اند و خواص رئولوژیکی این سیستمها مطالعه شده است [۳]. نقش مهم پلیمرها در مخلوط قیر و پلیمر ناشی از T_g پایین آنهاست، چون اکثر پلی‌اولفینها دارای T_g پایینی هستند، مخلوط قیر و پلیمر در دمایی که قیر شکننده است کرنشهای بیشتری تحمل می‌کند. پلیمرهای با T_g پایینتر بیشتر خواص شکنندگی قیر را بهبود می‌بخشند [۴].

مکانیسم اصلاح خواص قیر بوسیله پلیمر در دمای پایین، همان مکانیسم جرم مانند کردن پلیمرهای گرمانرم برای اصلاح خواص ضربه‌ای آنهاست. در واقع، قیر خود پلیمری گرمانرم بشمار می‌رود. Wu نشان داد که سیستمهای دو فازی با فاز پراکنده دارای ذراتی در حد میکرومتر یا ریزتر، مقاومت بیشتری در برابر رشد ترک از خود نشان می‌دهند و با درشتتر شدن ذرات پراکنده پلی‌اولفینی، این مقاومت کاهش می‌یابد [۴]. بنابراین، هر چه فاصله بین ذرات بیشتر یا ذرات درشتتر باشد رفتار شکننده بیشتر مشاهده می‌شود. اثر اندازه ذرات روی گرانروی قیر از اهمیت بالایی برخوردار است. هر چه اندازه ذرات کوچکتر باشد، تعداد آنها بیشتر شده و اثر بیشتری روی گرانروی قیر دارد. بنابراین، در سیستم مورد نظر اندازه ذرات فاز پراکنده باید مستقل از شرایط تهیه مخلوط بوده و در طول فرایند دارای پایداری و یکنواختی باشد [۴].

انحلال پلیمرها در قیرهای پارافینی با توجه به ماهیت غیرقطبی

است. مکانیسمهای پایداری مختلفی از جمله پایداری ساده، فضایی و گرانشی برای دستیابی به مخلوط قیر و پلیمر پایدار بکار می‌رود. در پایدار کردن فضایی، با استفاده از تشکیل ممانعت کننده‌های فضایی روی ذرات و جلوگیری از پیوستن ذرات به یکدیگر مخلوط پایدار می‌گردد. این روش، از جمله مرسوم‌ترین روشهاست [۸، ۹]. ولی، در پایداری ساده با استفاده از پرکننده‌ها یا حتی عاملهای ژل‌کننده از پیوستن قطره‌های امولسیون جلوگیری می‌شود که ساده‌ترین حالت برای پایدار کردن یک مخلوط پلیمری است. پایدار کردن گرانشی بر مبنای نشان دادن ذراتی مانند دوده روی زنجیر پلیمر و سعی در کاهش اختلاف چگالی بین قیر و پلیمر است که بدین ترتیب از مهاجرت پلیمر به سطح جلوگیری کرده و سبب پایداری آن می‌شود [۸].

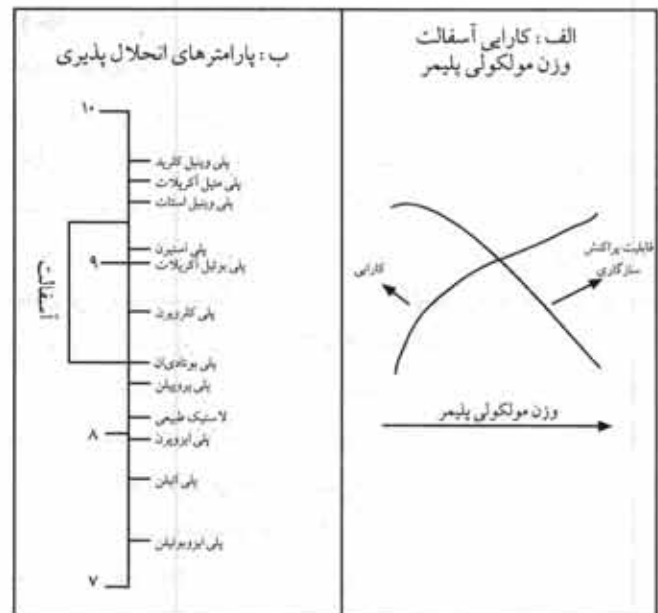
از آنجا که کوپلیمر قطعه‌ای SBS از بهترین اصلاح کننده‌های قیر بشمار می‌رود، تحقیق روی اجزای سازنده این کوپلیمر و آمیختن بر این اساس امری منطقی بنظر می‌رسد. بدین ترتیب، پلی بوتادی ان بدلیل داشتن پارامتر انحلال پذیری نزدیک به محدوده آن برای قیر و سازگاری و انحلال (متورم شدن) در فاز مالتن و همچنین پلی استیرین بدلیل داشتن پارامتر انحلال پذیری مشابه با مقدار آن برای قیر و سازگاری با فاز آسفالتن (به دلیل آروماتیکی بودن) به نحو ویژه‌ای روی بهبود خواص قیر اثر می‌گذارند. کوپلیمر اتفاقی SBR نیز به عنوان سازگارکننده آمیخته PS/PB و برای ایجاد خواص مطلوب و سازگاری در مخلوط قیر و پلیمر استفاده می‌شود. بنابراین، هریک از اجزای تشکیل دهنده یعنی پلی استیرین، پلی بوتادی ان و SBR خواص ویژه‌ای را به آمیخته قیری می‌دهد.

در این پژوهش، لاستیک گرمانرمی بر مبنای اختلاط پلی استیرین و پلی بوتادی ان تهیه و به قیر افزوده شده و سپس خواص و پایداری آن مورد بررسی قرار گرفته است.

تجربی

مواد

پلی بوتادی ان مورد استفاده از نوع PB ۱۲۲۰ ساخت پتروشیمی اراک با گرانشی مونی ۴۹-۴۱ و پلی استیرین مصرفی از نوع GPPS ۱۵۴۰ ساخت پتروشیمی تبریز با شاخص جریان مذاب (MFI) برابر ۱۲ g/۱۰min در ۲۰۰°C و وزنه ۵ kg است. همچنین، از قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران نیز استفاده شده است. مشخصات هر یک از مواد تشکیل دهنده در جدولهای ۱ تا ۳ آمده است.



شکل ۱- اثر پلیمر بر کارایی قیر و پارامترهای انحلال پذیری [۵].

برخورداراند، اما در بهره‌برداری خاصیت الاستیکی ندارند. لاستیکها گرچه در دماهای بهره‌برداری مناسب‌اند، ولی در دمای اختلاط و شکل دهی گرانشی زیادی دارند. در الاستومرهای گرمانرم این مشکل حل شده است. این گروه از پلیمرها شامل استیرین - بوتادی ان (SB)، استیرین - بوتادی ان - استیرین (SBS)، استیرین - ایزوپرن - استیرین (SIS)، استیرین - اتیلن - بوتادی ان - استیرین (SEBS)، آکریلونیتریل - بوتادی ان - استیرین (ABS) و چند مورد دیگر است. زنجیرهای استیرین رفتار گرمانرم و زنجیرهای بوتادی ان حالت الاستیکی در محصول ایجاد می‌کنند [۶]. یک روش تهیه لاستیک گرمانرم، اختلاط پلیمر دارای خواص پلاستیکی و یک لاستیک به همراه سازگار کننده است.

گسترش روزافزون مواد پلیمری و تنوع آنها با خواص گوناگون سبب گردیده است که تحقیقات وسیعی در سطح جهان روی تواناییهای این مواد در اختلاط با قیر انجام گیرد [۳]. بر این اساس Gorgati آمیخته PP تک‌نظم و بی‌نظم و EPDM را روانه بازار ساخته که خواص نسبتاً خوبی دارد [۷]. در این بین خواص هر جزء نقش خود را بخوبی ایفا می‌کند. نکته مهم تعیین درصد هر جزء در لاستیک گرمانرم و رسیدن به خواص بهینه آن است. مهمترین مسئله در مورد افزودن پلیمر به قیر، سازگار بودن پلیمر با قیر است، زیرا اگر پلیمر نامناسب انتخاب شود سازگاری بین دو ماده وجود نخواهد داشت و پس از مدت کوتاهی یکی از مواد پلیمر یا قیر ته‌نشین می‌شود.

در چند دهه گذشته مقالات و ابداعات به ثبت رسیده متعددی درباره مکانیسمهای پایداری مخلوطهای قیر و پلیمر منتشر گردیده

روشها

اختلاط قیر و پلیمر

برای تهیه آمیخته پلیمر و سازگارکننده با ترکیب درصدهای متفاوت از مخلوط کن داخلی با سرعت ۶۰ rpm بمدت ۱۰ min در دمای ۱۸۵°C استفاده شد. سپس، نمونه‌ها از دستگاه منتقل و تا دمای محیط سرد شدند. پس از آن آزمون کشش و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روی نمونه‌ها برای رسیدن به ترکیب درصد فاز هم پیوسته انجام گردید که نتایج در مراجع ۱۳ و ۱۴ آمده است.

برای اختلاط قیر و پلیمر ابتدا آمیخته بدست آمده از مخلوط کن داخلی تا ابعاد ۷/۳ mm خرد و سپس به مخلوط کن با سرعت برش زیاد، که قبلاً مشخصات آن ارائه شد، منتقل گردید.

فرایند اختلاط بمدت ۳۵ min در دمای ۱۷۰°C در مخلوط کن یاد شده با سرعت ۱۴۰۰۰ rpm و به وسیله همزن چهار پره معمولی با سرعت ۵۰۰ rpm انجام شد. در پایان عملیات اختلاط، شیر انتهایی ظرف باز شده و برای آزمونهای مختلف مانند تعیین درجه نفوذ و نقطه نرمی و تصویربرداری با میکروسکوپ نوری نمونه برداری شد.

روشهای برآورد کارایی قیر

سه آزمون درجه نفوذ در ۲۵°C، نقطه نرمی و نقطه شکست فراس همگی طبق استانداردهای ملی ایران به شماره‌های ۲۹۵۰، ۲۹۵۱ و ۳۸۶۷ انجام شدند و از این اطلاعات مقادیر شاخص نفوذ (penetration index, PI) و درجه کارایی (performance grade, PG) محاسبه شدند [۷، ۱۰].

تعیین درجه نفوذ قیر

نفوذپذیری مواد قیری عبارت است از فاصله‌ای که سوزن استاندارد با ویژگیهای مشخص و در شرایط مخصوص بارگذاری، زمان و دما در درون نمونه نفوذ می‌کند و برحسب دهم میلیمتر سنجیده می‌شود [۱۵]. این آزمایش برای تعیین نسبی قیرهای خالص بکار می‌رود. در این آزمایش میزان نفوذ سوزن فولادی استاندارد در اثر یک وزنه ۱۰۰ g بمدت ۵ s در داخل قیر مورد آزمایش در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری

جدول ۱ - مشخصات و ترکیب درصد اجزای قیر ۶۰/۷۰ بالا پیشگاه تهران [۱۱].

مقدار	مشخصات
۶۴	درجه نفوذ (۰/۱ mm)
۵۰	نقطه نرمی (°C)
-۱۱	نقطه شکست فراس (°C)
-۰/۵۹	حساسیت گرمایی *(PI)
۷۲-۲۲	درجه کارایی *(PG)
۱۵/۸۳	ترکیب درصد اجزا
۳۹/۵۸	ترکیبات سیر شده
۳۵/۴۳	آروماتیکهای نفتی
۱۰/۲۶	آروماتیکهای قطبی
	آسفالتنها

* محاسبه شده از معادله‌های مراجع ۷ و ۱۰.

جدول ۲ - خواص پلی استیرین مصرفی [۱۲].

پلیمر	نوع	تولید کننده	MFI (g/۱۰min)
پلی استیرین	GPPS ۱۵۴۰	پتروشیمی تبریز	۹-۱۳

دستگاهها

برای تهیه آمیخته پلیمر و سازگارکننده از مخلوط کن داخلی ساخت هکه مدل Rheomix ۴۵۰۰ با تیغه‌های بنوری شکل استفاده شده است. همچنین، برای اختلاط قیر و پلیمر علاوه بر مخلوط کن داخلی، یک مخلوط کن با سرعت برش زیاد متشکل از سیستم ۶۰۰۰ Polytron مجهز به همزن PT-DA ۳۰۳۰/۲ همراه با همزن چهارپره معمولی پلی میکس بکار گرفته شده است که هر سه از شرکت Kinematika تهیه شده‌اند (شکل ۲). تصویربرداری از نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ نوری ساخت زایس مدل Genapol انجام شده است.

جدول ۳ - خواص لاستیکهای داخلی بکار رفته [۱۲].

لاستیک	تولید کننده	درصد استیرین	استحکام کششی (kg/cm ²)	گرانروی خام ML (1+4)
پلی بوتادی ان ۱۲۲۰	پتروشیمی اراک	۰	—	۴۵±۵
SBR ۱۵۰۲	پتروشیمی بندر امام	۲۳	۲۷۷-۳۳۲	۴۸-۵۶
SBR ۱۰۲۸	گودیر	۴۷/۵	—	۵۲-۶۴

Archive of SID
قیر حاصل شود. وقتی که فیلم نازک قیر روی یک پلاک فلزی در شرایط ویژه سرد و خم می‌گردد با پیدایش ترک در سطح قیر آزمایش فراس کامل می‌شود [۱۵].

پایداری

بعد از انجام عمل اختلاط قیر و پلیمر به وسیله مخلوط کن مقداری از مخلوط حاصل را در لوله آزمایش ریخته و درب آن محکم با چسب بسته می‌شود. سپس، لوله آزمایش بمدت ۴۸ h در آون در دمای ۱۶۰°C قرار داده می‌شود. بعد از آن لوله آزمایش را بیرون آورده و پس از سرد شدن یک نمونه از بالا و یک نمونه نیز از انتهای لوله برداشته و از نمونه‌ها عکس میکروسکوپی نوری تهیه می‌گردد [۱۵].

میکروسکوپی نوری

نمونه‌های ۵ تا ۱۰ mg مخلوط قیر و پلیمر پس از اختلاط در بین دو تیغه شیشه‌ای قرار گرفته و سپس با میکروسکوپ نوری از آنها تصویر برداری می‌شود.

تعیین PI و PG

شاخص نفوذ (PI) نشان‌دهنده حساسیت قیر در برابر دماست که با افزایش دما این حساسیت کاهش می‌یابد. طبق گفته کارشناسان هر چه مقدار PI قیر به عدد ۱+ نزدیکتر باشد، آن قیر برای مصارف راهسازی مناسبتر است. در عمل PI ضریب زاویه نمودار تغییرات قوام قیر با دماست که در PI برابر ۱+ کاهش قوام قیر با دما کمتر بوده و کارایی آسفالت حاصل از آن بیشتر خواهد بود.

با توجه به نتایج حاصل از آزمایشهای قیر، مقدار شاخص نفوذ برای قیر مورد نظر از معادلات زیر بدست می‌آید [۱۵]:

$$PI = \frac{20 - 0.0A}{1 + 0.0A} \quad (1)$$

$$A = \frac{\log 800 - \log P}{T_{R\&B} - 20} \quad (2)$$

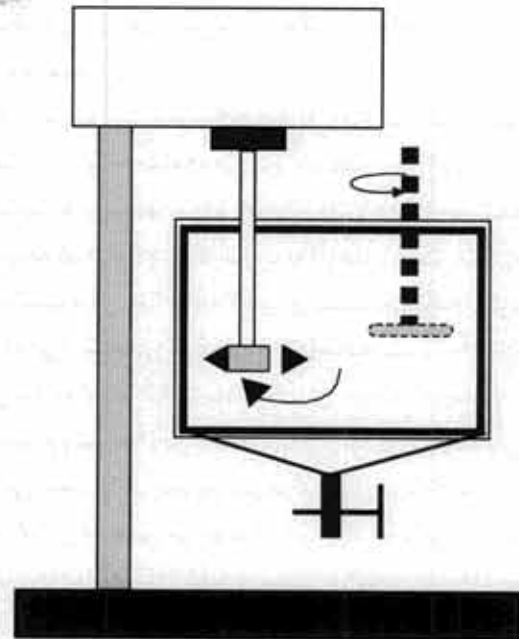
که در آن P میزان نفوذ در ۲۵°C است.

درجه کارایی دارای دو عدد است. عدد سمت چپ حداکثر دمای قابل تحمل قیر (H) را نشان می‌دهد و عدد سمت راست که منفی است حداقل دمای قابل تحمل قیر (+L) را نشان می‌دهد. مقدار PG بطور تقریبی از معادلات زیر برآورد می‌شود [۱۵]:

$$PG = H + L$$

$$H = T_{R\&B} + 20^\circ C \quad (3)$$

$$L = 2T_{Frass} \quad (4)$$



شکل ۲- مجموعه مخلوط کن قیر و پلیمر.

می‌شود. بدین ترتیب که پس از گرم کردن و همزدن قیر، آن را در داخل ظرف مخصوص ریخته و پس از رسیدن به دمای محیط، بمدت یک ساعت در آب ۲۵°C قرار داده می‌شود. سپس، ظرف دارای نمونه را زیر سوزن دستگاه نفوذسنج برده و سوزن را با سطح نمونه تماس می‌کنند و بمدت ۵s زیر نفوذ وزنه ۱۰۰g قرار می‌گیرند. میزان نفوذ سوزن به داخل قیر از روی درجه بندی دستگاه برحسب دهم میلیمتر خوانده شده و به عنوان درجه نفوذ ثبت می‌شود. درجه نفوذ کمتر نشانه قیر سفت‌تر و درجه نفوذ بیشتر نشانه قیر نرمتر است [۱۵].

تعیین نقطه نرمی قیر

آزمایش تعیین نقطه نرمی با روش حلقه و گلوله انجام می‌گیرد. در این روش، ابتدا قیر گرم و سپس در داخل حلقه‌های مخصوص ریخته می‌شود و سطح آن توسط کاردک گرم، صاف می‌گردد. حلقه‌ها در محل خود قرار داده می‌شود. مجموعه در داخل ظرف محتوی آب ۴°C قرار داده شده و گلوله‌ای فلزی با وزن و قطری معین روی قیر قرار می‌گیرد. ظرف آب از پایین بطور یکنواخت با سرعت ۵°C/min گرم می‌شود. دمایی که گلوله در اثر وزن خود از لایه قیر عبور کرده و با صفحه زیرین تماس حاصل می‌کند، اندازه‌گیری و به عنوان نقطه نرمی قیر در نظر گرفته می‌شود [۱۵].

نقطه شکست فراس

دمای شکست عبارت است از دمایی که در آن اولین شکست در سطح

Archive of SID

بهبود یافته ولی در دمای پایین نسبت به قیر شاهد تغییری نکرده است. با این وجود، آمیخته ۱ بدلیل دارا بودن درصد زیادی از پلی استیرن در دمای بالا پایدار نیست. در آمیخته ۲ درصد پلی استیرن تا ۳۵ درصد کاهش یافته است. در اینجا مشاهده می شود که نقطه نرمی کمی افزایش پیدا کرده است که می تواند به دلیل افزایش فاز لاستیک حل شده در قیر باشد. درجه نفوذ نیز دو درجه نسبت به آمیخته ۱ کاهش نشان می دهد. نقطه شکست فراس در آمیخته ۲ تغییری نسبت به آمیخته ۱ نکرده است. درجه کارایی و شاخص نفوذ هم در این آمیخته نسبت به آمیخته ۱ تغییر چندانی نکرده است. آزمون پایداری برای آمیخته ۲ پایداری آن را در مخلوط قیر و پلیمر نشان می دهد، ولی به دلیل بالا بودن درصد پلی استیرن، ذرات این پلیمر در اثر بهم پیوستن درشت می شود که اثر آن در نقطه شکست فراس مشخص می شود. این امر می تواند دلیلی باشد که چرا با وجود پایداری در آمیخته ۲، تغییری نسبت به آمیخته ۱ مشاهده نمی شود. در آمیخته ۳ که دارای ترکیب درصد فاز هم پیوسته است، نقطه نرمی به بالاترین حد خود در مخلوط دوتایی PS/PB رسیده و نسبت به آمیخته ۲ یک درجه افزایش نشان می دهد. ولی، درجه کارایی و درجه نفوذ تغییر محسوسی نداشته و حساسیت گرمایی کمی در این آمیخته ها مشاهده می شود. نقطه شکست فراس نیز یک درجه کاهش نشان می دهد که نمایانگر بهبود خواص در دمای پایتتر نسبت به بقیه آمیخته هاست. همچنین، با توجه به تصاویر مربوط به آزمون پایداری در آمیخته ۳ می توان گفت که مخلوط قیر و پلیمر پایداری خوبی را نشان می دهد که می تواند ناشی از افزایش فاز لاستیکی و جلوگیری از بهم پیوستن ذرات پلاستیکی (پلی استیرن) به وسیله فاز لاستیکی باشد. ذرات پلیمر، علاوه بر پراکندگی خوب از اندازه قابل قبولی نیز

در این معادلات $T_{R\&B}$ دمای نرمی قیر (بدست آمده از آزمایش حلقه و گلوله) است. یادآور می شود که در PG تغییرات شش درجه ای است، یعنی هر شش درجه تغییر در H و L یک درجه تغییر را در PG سبب می شود.

نتایج و بحث

خواص قیرهای اصلاح شده با آمیخته PB/PS

جدول ۴ ترکیب درصد های آمیخته های پلیمری تولید شده و نتایج حاصل از آزمایش های قیر را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود قیر شاهد بر اثر اختلاط در دمای بالا مقداری از مواد فرار و سبک خود را از دست داده یا ساختار این مواد تغییر کرده است. در نتیجه، نقطه نرمی قیر شاهد افزایش پیدا می کند و به دنبال آن درجه نفوذ نیز کاهش و نقطه شکست فراس نیز افزایش می یابد. افزودن ۵ درصد از آمیخته ۱ به قیر سبب افزایش نقطه نرمی از 55°C برای قیر شاهد تا 63°C می شود. نقطه نرمی دمایی است که قیر در یک فشار معین روان می شود، هر چه قیر در دمای بالاتری روان شود، مقاومت قیر و در نتیجه مخلوط آسفالتی ساخته شده از آن در برابر تغییر شکل دائمی یا پلاستیک بیشتر می گردد. درجه نفوذ نیز، که نمادی از قوام و پایداری قیر در برابر بار و فشار ترافیک در جاده است، در آمیخته ۱ به میزان قابل توجهی یعنی از 53 برای قیر شاهد به 42 کاهش می یابد. شاخص نفوذ یا به عبارتی حساسیت گرمایی این آمیخته نیز نسبت به قیر شاهد افزایش قابل توجهی را نشان می دهد که نمایانگر اصلاح قیر و کاهش حساسیت گرمایی آمیخته یاد شده است. درجه کارایی آمیخته ۱ در دمای بالا نسبت به قیر شاهد دو درجه

جدول ۴- ترکیب درصد آمیخته های پلیمری تولید شده و نتایج حاصل از آزمایش های قیر.

PG	PI	نقطه شکست فراس ($^{\circ}\text{C}$)	درجه نفوذ ($^{\circ}/\text{mm}$)	نقطه نرمی ($^{\circ}\text{C}$)	درصد پلیمر	درصد سازگار کننده	PB (%)	PS (%)	نمونه
۷۶-۲۲	-۰/۶	-۱۱	۶۴	۵۰	—	—	—	—	قیر پایه
۷۰-۱۶	۰/۱۱	-۸	۵۳	۵۵	—	—	—	—	قیر شاهد
۸۲-۱۶	۷/۸	-۸	۴۲	۶۳	۵	—	۲۵	۷۵	۱
۸۲-۱۶	۱/۱۷	-۸	۴۰	۶۳/۶	۵	—	۶۵	۳۵	۲
۸۲-۱۶	۱/۱۲	-۹	۳۸	۶۴	۵	—	۷۳	۲۷	۳
۸۲-۱۶	۱/۹۵	-۸	۴۸	۶۵/۵	۵	—	۷۸	۲۲	۴
۸۸-۱۶	۲/۷۴	-۸	۵۰	۶۹/۵	۵	—	۱۰۰	—	۵
۸۲-۱۶	۱/۵	-۹	۴۴	۶۴/۲	۵	۱۰ (SBR۱۵۰۲)	۶۷	۲۳	۶
۸۲-۱۶	۱/۳۶	-۷	۳۹	۶۵	۵	۱۰ (SBR۱۰۲۸)	۶۳	۲۲	۷

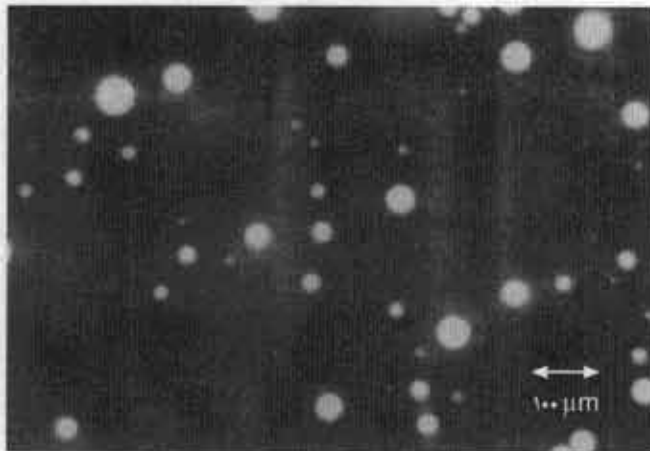
Archive of SID

درجه نفوذ نسبت به آميخته ۳ افزايش مي يابد، ولي نقطه نرمي تغيير چنداني نمي كند. نکته قابل توجه در اينجا افزايش خاصيت بازگشت كشتان آميخته ۶ و ۷ بويژه نمونه سازگار شده با SBR ۱۵۰۲ است كه مي تواند به بيشتر بودن درصد پلي بوتادي ان در SBR ۱۵۰۲ مربوط باشد. يادآور مي شود كه نتايج افزايش خاصيت كشتاني بر اساس شكل ظاهري آن بدست آمده است.

شكل شناسي آميخته هاي تهيه شده و بررسي پايدياري آنها

در چرم مانندي يك آميخته قيري همانند آميخته هاي پليمري غلظت و اندازه ذرات نقش مهمي را ايفا مي كند. به طوري كه با افزايش غلظت پليمر و کاهش اندازه ذرات رفتار شكنده كمتر شده و به دماهاي پايينتر منتقل مي شود. بررسي شكل شناسي اين آميخته ها مي تواند در تعيين خواص مخلوط قير - پليمر، توزيع اندازه ذرات و پراكندي نقش بسيار مهمي را ايفا كند. وقتي PS به تنهائي به قير اضافه شود به علت T_g بالا، انعطاف ناپذيري زنجير، جرم مولكولي بسيار زياد و نيز آروماتيكي بودن آن و جذب نكردن فاز مالتن به سختي در قير حل مي شود. در آميخته ۱ مشاهده مي شود كه قطره ها بزرگ شده و ناپايدياري در بالا و پايين لوله آزمايش بوضوح ديده مي شود (شكلهاي ۳ و ۴). در آميخته ۲ مشاهده مي شود كه پايدياري در بالا و پايين لوله آزمايش بيشتر شده است، ولي هنوز قطره ها تمايل به پيوستن به يكديگر داشته و در كل قطره ها درشت اند (شكلهاي ۵ و ۶).

به همين ترتيب در آميخته ۳ كه داراي تركيب درصد فاز هم پيوسته است [۱۳، ۱۴]، قطره ها علاوه بر اين كه ريز و داراي پراكندي خوبي هستند (شكل ۷)، در بالا و پايين لوله آزمايش هم، پايدياري يكنواختي را نشان مي دهند (شكلهاي ۸ و ۹). اين امر مي تواند به اين دليل باشد كه زنجير هاي فاز لاستيكي پلي بوتادي ان در سرتاسر مخلوط قير و پليمر از تحرك ذرات پلي استيريني كاسته و از بهم پيوستن آنها جلوگيري مي كند



شكل ۴ - بالاي لوله پايدياري در آميخته ۱ با قير ۶۰/۷۰ پالايشگاه تهران.

برخوردارند. در دماي پايين همان مكانيسم چرم مانند كردن پليمرها براي قير هم صادق است، بنابراین مي توان علت کاهش يك درجه اي نقطه شكست فراس را توجه كرد. با افزايش جزء لاستيكي تا ۷۸ درصد در آميخته ۴، درصد پلي استيرين کاهش يافته و نقش آن در برهم كنش با فاز آسفالتن کاهش مي يابد. در نتيجه، خواص اين آميخته به نمونه PB خالص (آميخته ۵) تمايل پيدا مي كند. چرا كه در نمونه PB خالص با توجه به اينكه درگيريهاي بين زنجيري سبب افزايش نقطه نرمي تا ۶۹/۵°C مي شوند، نمي تواند جز با آسفالتن بخوبي ارتباط برقرار كند و بنابراین درجه نفوذ تا ۵۰٪ افزايش مي يابد.

در آميخته ۵ فقط از ۵ درصد پلي بوتادي ان استفاده شده است. اين آميخته بخوبي در قير حل شده و باعث افزايش قابل توجه نقطه نرمي مي شود، يعني از ۵۵°C براي قير شاهد به ۶۹/۵°C براي آميخته پلي بوتادي ان مي رسد. ولي، ملاحظه مي شود كه درجه نفوذ تغيير چنداني نكرده و از ۵۳ به ۵۰٪ کاهش يافته است. نقطه شكست فراس نيز به دليل جذب روغن به وسيله فاز لاستيكي، يك درجه کاهش را نشان مي دهد. درجه كارايي براي مخلوط پلي بوتادي ان خالص در قير سه درجه افزايش را در دماي بالا نشان مي دهد، ولي در دماي پايين تبديلي نكرده است.

مكانيسم بازيايي كشتان (elastic recovery) نقش مهمي در قيرهاي اصلاح شده با مواد پليمري دارد و تغيير شكل ايجاد شده در اثر مرور زمان بطور جزئي يا كامل بازيايي مي شود. اين مكانيسم در آميخته دوتايي PS/PB كاملاً فعال نيست كه مي تواند ناشي از ناسازگاري اين دو پليمر باشد. بدین منظور، در مرحله بعد از لاستيكي SBR به عنوان سازگاركننده استفاده شده است [۱۵، ۱۶].

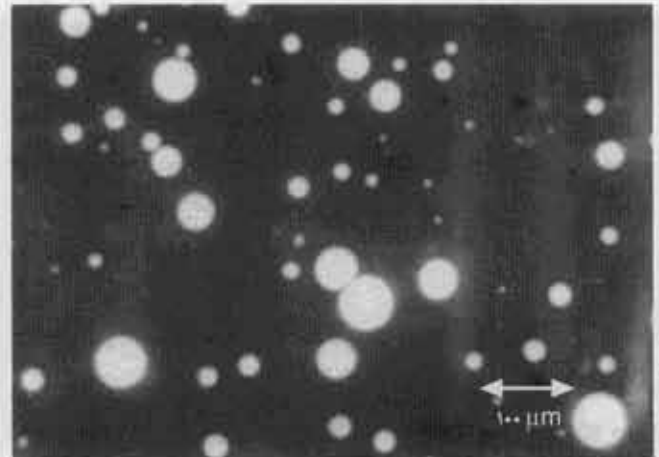
آميخته هاي ۶ و ۷ داراي تركيب درصد فاز هم پيوسته به همراه ۱۰ درصد سازگاركننده SBR ۱۵۰۲ و SBR ۱۰۲۸ است. در اين آميخته ها به دليل کاهش مقدار پلي استيرين نسبت به آميخته ۳ و همچنين دوفازي شدن فاز لاستيكي در قير و کاهش برهم كنشهاي بين فازي در آنها،



شكل ۳ - پايين لوله پايدياري در آميخته ۱ با قير ۶۰/۷۰ پالايشگاه تهران.



شکل ۸- بالای لوله پایداری در آمیخته ۳ با قیر ۶۰/۴۰ پالا یشگاه تهران.



شکل ۵- بالای لوله پایداری در آمیخته ۲ با قیر ۶۰/۴۰ پالا یشگاه تهران.



شکل ۹- پایین لوله پایداری در آمیخته ۳ با قیر ۶۰/۴۰ پالا یشگاه تهران.



شکل ۶- پایین لوله پایداری در آمیخته ۲ با قیر ۶۰/۴۰ پالا یشگاه تهران.

نتیجه گیری

تهیه لاستیکهای گرمانرم یکی از راههای مؤثر و ارزان برای ابداع قیرهای اصلاح شده است. قیرهای اصلاح شده باید از پایداری مطلوب و خواص مناسبی برخوردار باشند. مکانیسم پایدار کردن فضایی از مهمترین روشها برای پایدار کردن آمیخته‌های قیری است. در این پژوهش، مشخص شد که آمیخته PS/PB با ترکیب درصد فاز هم پیوسته از راه مکانیسم پایدار کردن فضایی از پایداری خوبی نسبت به سایر آمیخته‌های قیری برخوردار است. خواص این آمیخته قیری نیز شرایط بهینه‌ای را نسبت به سایر آمیخته‌های قیری نشان می‌دهد. در نهایت نمونه‌های سازگار شده (آمیخته‌های ۶ و ۷) خاصیت بازگشت الاستیکی بهتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهند. در آمیخته ۶ که دارای سازگار کننده SBR ۱۵۰۲ است به دلیل بیشتر بودن درصد پلی بوتادی ان آمیخته قیر و پلیمر خاصیت الاستیکی بیشتری می‌یابد.

که در واقع می‌توان همان مکانیسم ممانعت‌کننده‌های فضایی را برای آنها پیشنهاد کرد.



شکل ۷- تصویر آمیخته ۳ با قیر ۶۰/۴۰ پالا یشگاه تهران.

1. Kai I., Ichikawa S. and Mihara Y., Bituminous Paving Material and a Method for the Preparation thereof, *US Pat. 4, 532, 271*, 30 July, 1985.
2. Yousefi A.A., The Effect of Recycled Polyethylene on the Properties of Bitumen, *Geotech. Mater. Strength J. (in Persian)*, **17**, 49-73, 1999.
3. Becker Y., Mendez M.P. and Rodriguez D., *Vision Technologica*, **9**, 36-46, 2001.
4. Kenneth R., Wardlaw K.R. and Shuler S., *Polymer Modified Asphalt Binder*, ASTM, 1-34, USA, 1992.
5. Key Facts about Polymer-Modified Asphalts, Better Roads, July 1989.
6. Nazarbeigi A.H., Comparison of the Effect of Elastomers, Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers on Asphalt Properties, *Proceedings of 1st Iranian Seminar on Bitumen and Asphalt*, Tarbiat Modarres University, 218-230, 1994.
7. Yousefi A.A., Novel Polymer Blends as Bitumen Modifier Properties, *Proceedings of the 1st National Seminar on Building Membranes*, Iran, Mashad, 19-27, 19 October, 2001.
8. Barzegari M.R., Yousefi A.A., Ashrafizadeh N. and Hoseinzadeh M., Stabilization Mechanisms for Bitumen Polymer Emulsion, *Iran. Chem. Eng. J. (in Persian)*, **5**, 30-37, 2003.
9. Hesp S.A., *Steric Stabilization in Polyolefin Asphalt Emulsions*, PhD Thesis, University of Toronto, 1991.
10. Sadradini M.R., Yousefi A.A. and Kavussi A., Improving Bitumen Properties by Polymeric Materials, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **15**, 103-119, 2002.
11. Nazarbeigi A.H., *Compatibility and Optimization of Physical-Mechanical Properties of Iran Bitumens and Polymer for Roofing Membrane*, MS Thesis, Chemical Engineering Department, Amir Kabir University of Technology, 1992.
12. Petrochemical Commercial Co. Bulletin (in Persian), Tehran, 2001.
13. Barzegari M.R., Yousefi A.A., Zeynali M.E. and Rodrigue D., Rheology of Co-Continuous Phase in Physical Thermoplastic Elastomers, Submitted to Polymer International.
14. Barzegari M.R., Yousefi A.A., Zeynali M.E., Rabii A. and Rodrigue D., Using Rheological Methods in Determination of Co-Continuous Phase in Polymer Blend, *Proceeding of the 7th Iranian Chemical Engineering Conference*, Tehran, 28-31, 2002.
15. Barzegari M.R., *Preparation and Characterization of PS/PB Thermoplastic Elastomers as Bitumen Modifier*, MS Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2003.
16. Barzegari M.R., Yousefi A.A., Zeynali M.E. and Rodrigue D., Preparation and Characterization of PS/PB Blend as Bitumen Modifier, *The 1st National Conference on Polymer-Modified Bitumens and their Applications*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, 94-106, December 2002.