

Blending of Hydrocarbon and Rosin Ester-based Resins to Study its Effect on the Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Road Markings

S.M. Mirabedini^{1*}, M. Sharifi¹, M. Haghayegh¹, Sh. Shabani², P. Bakhtiari²

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

2. Iran Ministry of Road and Transportation, Transportation Research Institute,
P.O. Box: 15875-7573, Tehran, Iran

Received 16 September 2009, accepted 6 March 2010

ABSTRACT

In this study, the effect of hydrocarbon and rosin ester resins combination on the physical and mechanical properties of thermoplastic road markings were evaluated. At first, two basic thermoplastic road marking formulations based on hydrocarbon and rosin ester resins were prepared. Several samples of the blends of two basic formulations for thermoplastic road marking were characterized and compared by their softening points, abrasion resistance, color data changes, DMTA and tensile strength values. The results showed that hydrocarbon-based thermoplastic road markings have better weathering resistance and rosin ester based materials illustrated enhanced heat resistance. The inclusion of rosin ester thermoplastic road marking into the hydrocarbon-based formulations, improves compatibility of the hydrocarbon resin and dibutyl phthalate (DBP), as well as their physical and mechanical properties. The unique properties of rosin arise from its hydrophobic chain skeleton and its hydrophilic carboxy groups which contribute to its excellent solubility and compatibility with a variety of other synthetic resins. The best performance was obtained with 50 wt % inclusion of rosin ester to hydrocarbon based compound. DMTA analysis revelation with combination of hydrocarbon and rosin ester-based road markings showed that the decreasing trend in elastic modulus is shifted to higher temperature, and as a result it keeps the hardness and ductile properties of thermoplastic road markings unchanged. More favored raw materials for compatibilization of compounds in road marking formulations lead to higher elongation-at-break and an increased toughness.

Key Words

thermoplastic
marking,
,hydrocarbon coating
rosin ester coating,
softening point,
mechanical properties

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.mirabedini@ippi.ac.ir

اثر اختلاط رزین‌های هیدروکربنی و روزین استری بر خواص فیزیکی و مکانیکی رنگ‌های گرمانرم ترافیکی

سید مجتبی میرعابدینی^{۱*}، مهرداد شریفی^۱، مینا حقایق^۱، شاهین شعبانی^۲، پیمان بختیاری^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶-۱۱۵

۲- تهران، پژوهشکده حمل و نقل وزارت راه و ترابری، بخش ایمنی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۷۵۷۳

دریافت: ۸۸/۶/۲۵، پذیرش: ۸۸/۱۲/۱۵

چکیده

در این پژوهش، اثر اختلاط رزین‌های هیدروکربنی و روزین استری بر خواص رنگ گرمانرم مصرفی در خطکشی راه‌ها بررسی شده است. برای این منظور، ابتدا دو نوع رنگ گرم بر پایه رزین‌های مزبور تهیه و سپس با نسبت‌های وزنی مختلف، فرمول‌بندهای آزمون تهیه شد. بررسی خواص نمونه‌های تهیه شده، با آزمون‌های مختلف از قبیل، تعیین دمای نرمی، مقدار مقاومت سایشی، ضریب روشنایی و تغییرات آن، تغییرات فام و خواص فیزیکی و مکانیکی و تغییرات آن انجام شد. نتایج نشان می‌دهد، رنگ‌های گرم هیدروکربنی نسبت به رنگ‌های گرم روزین استری مقاومت جوی بهتر و رنگ‌های ترافیکی گرم روزین استری مقاومت گرمایی بهتری دارند. اختلاط دو نوع سامانه رنگ با پایه رزین‌های هیدروکربنی و روزین استری، افزون بر بهبود سازگاری اجزای ترکیب رنگ با یکدیگر، خواص نوری و فیزیکی و مکانیکی رنگ گرمانرم گرم را نیز بهبود می‌بخشد. بهترین خواص رنگ با افزودن ۵۰ درصد وزنی جزء روزین استری به سامانه هیدروکربنی حاصل می‌شود. نتایج حاصل از آزمون DMTA بیانگر آن است که با اختلاط رنگ‌ها، دمای کاهش مدول کشسان افزایش یافته به طوری که مواد رنگ گرم تا دمای بالاتری سختی و ضربه‌پذیری خود را حفظ می‌کنند و حداکثر دمای کاربری آنها نیز افزایش می‌یابد. به علت ماهیت کلی آب‌گریزی و وجود گروه‌های هیدروکسیل قطبی، ترکیب روزین استری در رنگ پایه هیدروکربنی موجب بهبود سازگاری رزین هیدروکربنی غیرقطبی و نرم‌کننده قطبی دی‌بوتیل فتالات قطبی در ترکیب رنگ می‌شود. افزایش سازگاری ترکیب موجب ازدیاد طول تا شکست، افزایش مدول و کار شکست (چقرمگی) نمونه‌های رنگ گرم ترافیکی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

خط کشی‌های گرمانرم،
رنگ هیدروکربنی،
رنگ روزین استری،
دمای نرمی،
خواص مکانیکی

مقدمه

با افزایش تعداد وسایل نقلیه و حجم آنها در محورها و جاده‌ها، نیاز به خط‌کشی‌های ترافیکی بادوام و مقرون به صرفه بیش از پیش احساس می‌شود. رنگ‌های سرد ترافیکی پایه حلالی و آبی، با وجود هزینه نسبتاً کم و آسانی اجرا، دوام مناسبی در محورهای پرتراфик ندارند. بنابراین، جای‌گزین کردن آنها با مواد بادوام‌تر مانند رنگ‌های دوجزیبی و مواد گرمانرم ضروری است [۱-۳].

با توجه به دوام مناسب، هزینه نسبتاً کم و ضخامت قابل توجه لایه خط‌کشی (۱۵۰۰ تا ۳۰۰۰ μm) مواد گرمانرم به سرعت جای‌گزین رنگ‌های سرد ترافیکی در خط‌کشی راه‌ها می‌شوند. رنگ‌های گرم یا مواد گرمانرم مطابق با استاندارد EN1871، موادی بدون حلال متشکل از پیونده (رزین)، رنگ‌دانه، پرکننده‌ها (نرم و ژبر) و دانه‌های شیشه‌ای است که به شکل‌های دانه، پودر و قطعه تهیه می‌شوند و در دمای $210^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$ ، با استفاده از روش‌های مناسب دستی یا مکانیکی به حالت مذاب روی سطح جاده اجرا می‌شوند [۴]. رنگ گرمانرم در برابر عواملی از قبیل حجم ترافیکی، زبری سطح روسازی و فرسایش محیطی، در مقایسه با رنگ‌های سرد متداول، از دوام و عمر کاربری طولانی‌تر، چسبندگی بهتر به سطح روسازی برخوردار است [۱-۳].

با وجود مزایای فراوان، نرمی در روزهای گرم تابستان و ترد و شکننده شدن در روزهای سرد زمستان، از جمله مهم‌ترین محدودیت‌هایی است که رنگ‌های گرمانرم ترافیکی با آن رو به رو هستند. نرمی در دمای بالا، موجب جذب و نفوذ آلودگی‌ها به داخل لایه خط‌کشی، سیاه شدن، حرکت و تغییر ابعاد خط‌کشی می‌شود.

از طرفی شکننده بودن خطوط ترافیکی در دمای کم منجر به خرد شدن و از بین رفتن کامل آنها در اثر تنش‌های ناشی از تردد وسایل نقلیه می‌شود. به همین دلیل، مواد گرمانرم به طور عمده با توجه به آب و هوای منطقه مورد خط‌کشی فرمول بندی می‌شوند [۱-۳].

از راه‌های بهبود بخشیدن به این نقیصه رنگ‌های گرم، اصلاح خواص گرانبه‌کشان آنهاست. مواد خط‌کشی گرمانرم رفتاری بین یک جامد کاملاً کشسان زیر تنش (معادله ۱) و یک مایع کامل (معادله ۲) دارند [۵]:

$$\sigma = G\varepsilon \quad (1)$$

σ ، ε و G به ترتیب نشان‌دهنده تنش برشی، کرنش و مدول برشی است:

$$\gamma = \mu(ds/dt) \quad (2)$$

γ و s ، به ترتیب نشان‌دهنده تنش برشی و کرنش، t زمان و μ گرانروی مایع است.

رنگ‌های گرمانرم ترافیکی به عنوان مواد گرانبه‌کشان معرفی می‌شوند که خواص برخی جامدات و بعضی مایعات را دارند. بدین معنی که تغییر شکل آنها زیر یک نیروی اعمال شده مانند مواد جامد است، اما سیالیت آنها مشابه مایعات است. به علت جریان‌پذیری بخش گرانبه‌کشان، فیلم‌های گرمانرم اغلب به حالت اولیه خود باز نمی‌گردند [۵].

برای دستیابی به خواص کاربری مناسب و تنظیم ترکیب مواد خط‌کشی، باید خواص فیزیکی و مکانیکی مواد مطابق با شرایط آب و هوایی و دمایی منطقه مورد نظر تنظیم شود. به عبارت دیگر، در مناطق سردسیر فرمول‌بندی رنگ باید به شکلی بهینه شود که T_g آن کمتر و در مناطق گرمسیر با تغییر ترکیب مواد، رنگ ترافیکی T_g بالاتری داشته باشد. زیرا، مطابق با معادله ساده شده Williams، Ferry و Landel (WLF)، معادله ۳، ارتباط مستقیمی با ساختار پلیمر گرمانرم دارد [۴]. بنابراین با دانستن T_g ، می‌توان رفتار و حالات فیزیکی و ساختارهای رنگ گرمانرم ترافیکی را در دمای محیط (T) پیش‌بینی کرد. معادله (۳) نشان می‌دهد، هر قدر T_g پلیمر کمتر باشد، گرانبه‌کشان آن در دمای محیط کمتر است، یعنی رفتار پلیمر به سمت رفتار یک مایع گرانبه‌کشان تغییر می‌کند [۵]:

$$\ln \eta = 27.6 - \frac{40.2(T-T_g)}{51.5(T-T_g)} \quad (3)$$

T_g و T به ترتیب دمای انتقال شیشه‌ای و دمای محیط (برحسب کلونین) و η گرانبه‌کشان پلیمر گرمانرم است.

به دلیل وجود ترکیباتی از قبیل رنگ‌دانه‌ها و پرکننده‌ها در ترکیب رنگ گرمانرم، در اغلب موارد T_g رنگ ترافیکی تا حدود (دمایی) مورد نیاز برای داشتن خواص بهینه مواد خط‌کشی فاصله دارد. در این موارد با افزودن مواد نرم‌کننده در ترکیب، بدون ایجاد تغییر قابل توجه در T_g ، می‌توان دمای نرمی را تغییر داد یا به عبارتی تنظیم کرد. تنظیم دمای نرم شدن (خواص گرانبه‌کشان رنگ ترافیکی) با انتخاب صحیح رزین، نرم‌کننده و موم انجام می‌شود [۶]. به عبارت دیگر، جزء رزینی وظیفه تشکیل فیلم، هم‌چسبی و چسبندگی به لایه آسفالت را بر عهده دارد و جزء نرم‌کننده با قرار گرفتن بین زنجیرهای پلیمری، T_g و دمای نرمی را کاهش می‌دهد و با تغییر نوع و مقدار موم، گرانبه‌کشان مذاب ترکیب برای اجرای مناسب به روش‌های مختلف تنظیم می‌شود.

رنگ‌های گرمانرم ترافیکی، به طور عمده بر پایه ترکیبات روزین استری (روزین طبیعی اصلاح شده با مالئیک اسید) [۷،۸] و رزین‌های

جدول ۱- مشخصات دو نوع رزین مصرفی.

R1	H1	خواص و مشخصات
روزین استری اصلاح شده با مالئیک Industries Chemical Arakawa	هیدروکربنی Kolon Chemical Co. LTD	ساختار رزینی شرکت سازنده
۰/۹۷- ۱/۰۲	۰/۱- ۹۶/۰	چگالی (g/cm ³)
۱۰۰-۱۰۶	۹۴-۱۰۲	دمای نرمی (°C)
۳-۵	۶<	رنگ (گاردنر)
۱۵۰۰-۱۸۰۰	۱۶۰۰	محدوده وزن مولکولی (M _w)
۱۰-۲۰	۳<	عدد اسیدی (mg _{KOH} /g)

رنگ گرم‌انرم ترافیکی و انجام آزمون‌های مختلف فیزیکی و مکانیکی، برای تعیین نسبت بهینه اختلاط دو ترکیب برای بهبود خواص مکانیکی و دوام در زمان کاربری بوده است.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در جدول ۱ مشخصات دو نوع رزین مورد استفاده با مقدار مصرف ۱۵ تا ۲۰ درصد در ترکیب‌های مختلف و در جدول ۲ مشخصات و مقدار مصرف سایر مواد مصرفی در فرمول‌بندی‌های مختلف درج شده است.

تجهیزات اصلی مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: انعکاس سنج مدل Shade & Opacity Meter 6014 ساخت شرکت Elcometer برای تعیین ضریب روشنایی، رنگ‌سنج از شرکت Hunter Lab مدل Scan XE Plus Mini برای اندازه‌گیری محورهای رنگی، دستگاه

هیدروکربنی آلیفاتیک فرمول‌بندی می‌شود. رنگ‌های گرم‌انرم رزین استری در برابر مواد نفتی، سوخت و روغن موتور و سایر وسایل نقلیه مقاومت بیشتری دارند و به همین دلیل در خطوط عرضی و خط‌کشی‌های درون شهری از آنها استفاده می‌شود.

روزین از اسیدهای مونوکربوکسیلیک (Abietic و Pimaric) تشکیل شده و دارای فرمول شیمیایی عمومی C₂₀H₃₀O₂ است [۹]. رزین‌های هیدروکربنی بر پایه ترکیبات خطی پایه نفتی (C₅) در مقایسه با نوع رزین استری، به علت عدد اسیدی کمتر دوام بیشتری در برابر شرایط جوی دارند. رنگ‌های گرم پایه هیدروکربنی بیشتر برای خطوط طولی و محورهای برون شهری استفاده می‌شوند [۱۰، ۶، ۷، ۱، ۲].

در پژوهش انجام شده توسط فاطمی و همکاران [۱۱]، اثر اجزا و استفاده از روش طراحی آزمون مخلوط نوعی رنگ سرد ترافیکی بررسی شده است. اما بنابر مطالعات انجام گرفته اثر اختلاط دو نوع سامانه رزینی در رنگ گرم ترافیکی نتایجی منتشر نشده است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر اختلاط دو نوع ترکیب رزین استری و هیدروکربنی بر خواص

جدول ۲- نام تجاری سایر مواد مصرفی در تهیه رنگ‌های گرم مورد آزمون.

مواد اولیه	مشخصات	نام تجاری	شرکت تولیدکننده	محدوده درصد وزنی مواد در ترکیبات مختلف
تیتانیم دی‌اکسید	۲۰۰	-	Kemira	۸-۱۲
کلسیم کربنات	-	Omycarb 10-MH	امیا پارس	۲۶-۳۲
تالک	-	Persiantalc 45-sw	امیا پارس	۳-۵
دانه‌های شیشه‌ای	-	SwarcoFlex	Swarco, EN 1424	۲۸-۲۴
سیلیسیم دی‌اکسید	مش ۱۰۰	-	منابع داخلی	۸-۱۲
موم پلی‌اتیلن	-	S-395 SD2	Shamrock	۲-۳
کوپلیمر اتیلن وینیل استات	دمای نرمی: ۸۸ °C	EVA 18%	نسیم کیمیا	۲-۳
نرم‌کننده	M _w = ۲۷۸۳۵ و چگالی: ۱/۰۴۸ g/cm ³	DBP	Merck	۲-۴
نرم‌کننده رزین استری	C ₆ H ₄ [COO(CH ₂) ₃ CH ₃] ₂	Arakyd	Arakawa Chemical Industries	۲-۴

اندازه‌گیری ضریب روشنایی و فام (محورهای رنگی)

نمونه‌های آزمون به روش قالب‌گیری و با ضخامت حدود $100 \pm 300 \mu\text{m}$ ، در دمای $10 \pm 180^\circ\text{C}$ روی صفحات آلومینیمی چربی‌گیری شده (با ابعاد $7/5 \text{ cm}$ در $15/0 \text{ cm}$ و ضخامت $0/8 \text{ mm}$) تهیه شد. ضریب روشنایی (β) و محورهای رنگی y و x زیر روشنایی استاندارد 65D (معادل نور روز) در هندسه صفر $45/0^\circ$ (45 ± 4) نسبت به سطح افقی اندازه‌گیری شد [۱۴].

آزمون تعیین مقاومت در برابر UV

نمونه‌های آزمون به مدت 168 h زیر تابش $UVB (313 \text{ nm})$ در دستگاه Weather-O-Meter قرار داده شد [۱۴، ۱۱]. آزمون QUV در چرخه‌های 4 h تابش پرتو UV در دمای 60°C و 4 h در دمای 50°C و شرایط رطوبت نسبی $100\% \text{ RH}$ (میعان) انجام شد. پس از آزمون، تغییرات چشمی در نمونه‌ها، تغییرات ضریب روشنایی ($\Delta\beta$) و تغییرات محورهای رنگی، ΔE ، اندازه‌گیری شد.

آزمون تعیین پایداری گرمایی

آزمون تعیین پایداری گرمایی براساس روش شرح داده شده در استاندارد EN1871 انجام شد [۱۱]. تغییرات در محورهای رنگی (x و y)، ΔE ، $\Delta\beta$ و دمای نرمی نمونه‌ها پس از 6 h قرارگرفتن در دمای $200 \pm 2^\circ\text{C}$ معین شد.

تعیین ثبات سایشی

ثبات سایشی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D 4060 معین شد [۱۵]. ابتدا روی صفحه رنگ گرم از پیش توزین شده، با ضخامت تقریبی $3000 \mu\text{m}$ ، چرخ‌های ساینده با وزنه‌های 500 گرمی قرار داده شد. پس از انجام تعداد دور مشخصی که چرخ‌های ساینده رد ممتدی را روی سطح نمونه انداخت، نمونه مجدداً وزن و پس از 1000 دور، کاهش وزن ثبت شد. این آزمون برای هر فرمول سه مرتبه تکرار شد.

تجزیه مکانیکی - دینامیکی و آزمون کششی

نمونه‌های مورد نیاز برای آزمون به ابعاد $3 \times 1 \text{ cm}$ و با ضخامت 1 mm با روش قالب‌گیری تهیه شد. آزمون تجزیه مکانیکی - دینامیکی (DMTA) با سرعت گرمادهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ، در محدوده دمایی $150 - 50^\circ\text{C}$ ، در محیط هوا و با بسامد 1 Hz انجام شد.

مقاومت کششی روی نمونه‌های آزمون مطابق با روش ASTM D 882 با سرعت کششی $5 \text{ mm}/\text{min}$ انجام شد. برای هر نمونه ۳ تکرار صحیح انجام و میانگین مقادیر به عنوان مقدار نهایی منظور

Weather-O-meter از شرکت Q-Panel مدل QUV-Spray برای شبیه‌سازی شرایط جوی شتاب یافته، دستگاه TRITON-DMA مدل Triton Technology از شرکت Triton 2000 DMA برای انجام آزمون DMTA، دستگاه Taber مدل ABRASER 5135 برای تعیین مقاومت سایشی نمونه‌ها و دستگاه (Instron tensile testing) machine (Santam) برای انجام آزمون کشش.

روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها

محتوای مواد اولیه فرمول‌بندی‌های پایه رنگ گرم با خواص بهینه [۶] مطابق با مقادیر درج شده در جدول ۲، در ظرف فلزی و در داخل حمام روغن (سیلیکونی)، با سرعت 700 تا 1000 rpm و در دمای 180°C به مدت 1 h مخلوط شدند. سپس، فرمول‌بندی‌های آزمون مطابق جدول ۳، با نسبت‌های وزنی از هر دو نوع رنگ گرم روزین استری و هیدروکربنی، تهیه شدند. هم‌چنین، در این جدول درصد وزنی هر کدام از رزین‌های هیدروکربنی و روزین استری آمده است.

تعیین دمای نرمی

دمای نرم شدن نمونه‌های تهیه شده طبق روش آزمون گوی و حلقه، روش Wilhelmi، معین شد [۱۲، ۱۳]. طبق این روش، ابتدا مواد رنگ گرم درون حلقه‌های برنجی قالب‌گیری شده و سپس روی آنها در داخل ظرف شیشه‌ای حاوی گلیسیرین، گوی‌های فولاد زنگ‌نزن با وزن $13/9 \text{ g}$ قرار داده شد. پس از آن، حمام گلیسیرین با سرعت گرمادهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ گرم شدند. زمان عبور گوی‌ها از داخل حلقه، به عنوان دمای نرم شونده‌ی منظور شد. مطابق با روش آزمون، برای هر نمونه، آزمایش دو مرتبه تکرار شد. چنانچه نتایج دمای نرمی نمونه دوم با نمونه اول بیش از 2°C اختلاف داشت، آزمون مزبور برای دو نمونه جدید تکرار می‌شد.

جدول ۳- ترکیب درصد هر دو رنگ گرمانرم روزین استری و هیدروکربنی در فرمول‌بندی‌های تهیه شده.

کد نمونه	رنگ گرم روزین استری (wt %)	رنگ گرم هیدروکربنی (wt %)	درصد وزنی رزین در ترکیب رنگ	
			روزین استر	هیدروکربنی
RH1	100	0	16/0	0
RH2	75	25	12/375	4/0
RH3	50	50	8/25	8/0
RH4	25	75	4/125	12/0
RH5	0	100	0	16/0

افزایش دمای نرمی با افزایش مقدار جزء هیدروکربنی در ترکیب رنگ گرم (نمونه RH5) طبیعی است، زیرا اختلاط این رنگ‌ها اختلاطی کاملاً فیزیکی است. روند تغییرات نشان می‌دهد، بیشترین اثر بر دمای نرمی با افزایش ۲۵ درصد وزنی رنگ هیدروکربنی حاصل می‌شود.

مقدار دمای نرمی از $91 \pm 0.5^\circ\text{C}$ در نمونه RH1 به $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ در نمونه RH2 رسیده است. البته با توجه به محدوده نتایج، تغییرات دمای نرمی برای دو نمونه RH2 و RH3 تقریباً یکسان است. با اختلاط ترکیبات روزین استری و هیدروکربنی با نسبت‌های متفاوت در فرمول بندی می‌توان به مقادیر مختلف دمای نرمی رسید و همین‌طور با توجه به مقدار دمای نرمی، می‌توان رنگ گرم را برای شرایط متفاوت آب و هوایی به کار برد.

مقاومت در برابر پرتوهای UV

نتایج اندازه‌گیری محورهای رنگی و ضریب روشنایی نمونه‌ها پیش و پس از قرارگیری در شرایط آزمون QUV در جدول ۵ درج شده و تصاویر نمونه‌ها پس از آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد، نمونه‌های دارای مقادیر بیشتری از رنگ هیدروکربنی آلیفاتیک مقاومت جوی بهتری نسبت به نمونه‌های حاوی ترکیبات روزین استری دارند، به طوری که برای نمونه RH1 پس از آزمون، ΔE برابر $3/98$ است.

در نمونه RH3 که حاوی مقادیر برابر از دو نوع رنگ هیدروکربنی و روزین استری است، مقدار ΔE کاهش چشم‌گیری داشته و به $1/73$ رسیده است. این در حالی است، برای نمونه RH5، که فاقد جزء روزین استری است، ΔE معادل $1/27$ است.

مقاومت ضعیف نمونه‌های روزین استری در برابر پرتوهای UV را می‌توان به ساختار رزینی، وجود ترکیبات حلقوی و ارزش اسیدی بیشتر (10 تا $20 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$) دانست [۷]. در حالی که رزین هیدروکربنی با ساختار خطی و ارزش اسیدی کمتر از $3 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$

جدول ۴- دمای نرمی نمونه‌های رنگ گرم تهیه شده.

کد نمونه	دمای نرمی ($^\circ\text{C}$)
RH1	91 ± 0.5
RH2	100 ± 0.5
RH3	101 ± 1.0
RH4	104 ± 1.0
RH5	108 ± 1.0

شد.

نتایج و بحث

دمای نرمی

دمای نرمی افزون بر این که معیاری برای ارزیابی مناسب بودن یک رنگ گرمانرم ترافیکی برای آب و هوای خاص است، به عنوان روشی هم برای تخمین گرانیوی مذاب مواد در زمان اجرای خط‌کشی به کار می‌رود. هر قدر دمای نرمی کمتر باشد، گرانیوی مذاب مواد در زمان اجرا کمتر است. در جدول ۴ نتایج اندازه‌گیری دمای نرمی نمونه‌های آزمون آمده است.

نتایج نشان می‌دهد که دمای نرمی همه نمونه‌ها در محدوده قابل قبول قرار دارد. مطابق با استاندارد AASHTO M 249-7 دمای نرمی نباید کمتر از 93°C و بیش از 113°C باشد [۱۶، ۱۷]. محدوده قابل قبول برای دمای نرمی مطابق با شرایط آب و هوایی کشور بین 90 تا 110°C معین شده است [۱]. با افزایش مقدار رنگ هیدروکربنی در ترکیب، دمای نرمی افزایش می‌یابد. به طوری که از $91 \pm 0.5^\circ\text{C}$ در نمونه RH1، با 10°C افزایش در نمونه RH3 که حاوی مقادیر برابر از هر دو نوع رنگ است، به $101 \pm 0.5^\circ\text{C}$ می‌رسد.

جدول ۵ - تغییرات محورهای رنگی و ضریب روشنایی پیش و پس از آزمون مقاومت جوی.

نمونه	پس از آزمون QUV				پیش از آزمون QUV		
	ΔE	$\Delta \beta$	β	γ	x	y	β
RH1	۳/۹۸	۱/۵	۸۳/۸	۰/۳۴۶	۰/۳۳	۰/۳۴	۸۲/۳
RH2	۲/۰۸	۰/۱	۸۳	۰/۳۴۷	۰/۳۲۷	۰/۳۴۳	۸۳/۱
RH3	۱/۷۳	۰/۴	۸۵	۰/۳۴۷	۰/۳۲۷	۰/۳۴۴	۸۴/۶
RH4	۱/۳۵	۰/۳	۸۲	۰/۳۴۵	۰/۳۲۶	۰/۳۴۵	۸۲/۳
RH5	۱/۲۷	۱/۰	۸۶	۰/۳۴۴	۰/۳۲۴	۰/۳۴۱	۸۵/۰



RH5

RH4

RH3

RH2

RH1

شکل ۱- تصویر نمونه‌های آزمون پس از ۱۶۸ h آزمون QUV.

نمونه‌ها نگذاشته است [۱۱].

آزمون تعیین پایداری گرمایی

یکی از آزمون‌های اصلی و مهم در تعیین خواص رنگ گرم ترافیکی، تعیین پایداری گرمایی آن است. زیرا، ماهیت فرایند اجرا و زمانی که رنگ گرم در زمان اجرا در حالت مذاب قرار دارد، اثر به سزایی بر خواص نهایی رنگ می‌گذارد. نتایج اندازه‌گیری تغییرات دمای نرمی (ΔS)، محورهای رنگی، ΔE و ضریب روشنایی پس از آزمون گرمادهی در جدول ۶ آمده است.

در نمونه RH1 با جزء رزینی روزین استری، پس از آزمون ΔS و ΔE به ترتیب برابر $3^\circ C$ و $3/30$ است و برای نمونه RH5 با 100 درصد جزء هیدروکربنی، $10^\circ C$ و $5/13$ است. اما، با اختلاط این دو نوع رنگ در نمونه‌های دیگر ΔE و ΔS کاهش چشم‌گیری دارند، به طوری که در نمونه RH2 که 75 درصد جزء آن روزین استری است، ΔE و ΔS پس از آزمون، به ترتیب برابر $2^\circ C$ و $1/23$ می‌شود که نشان دهنده تغییرات جزئی خواص و مقاومت گرمایی مناسب

مقاومت جوی نسبتاً بهتری دارند. بدیهی است، هر قدر ΔE کمتر باشد، دوام و مقاومت پوشش بهتر خواهد بود.

اثر نوع رنگ (رزین) بر خواص جوی در شکل ۱ نیز مشاهده می‌شود، با افزایش جزء هیدروکربنی در ترکیب رنگ گرم، ترک‌های به وجود آمده در سطح ریزتر و کم عمق‌تر می‌شود.

این تغییرات به نحوی است که در نمونه RH4 ترک‌ها بسیار کم و در نمونه RH5 به طور کامل از بین رفته است.

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که رنگ‌های گرم تهیه شده با رزین‌های هیدروکربنی در مناطقی که دارای تابش مستقیم و طولانی مدت آفتاب (نور روز) هستند، مقاومت بهتری دارند.

مطابق با استاندارد EN 1871 پیش و پس از آزمون ثبات جوی شتاب یافته، مقدار ضریب روشنایی نباید کمتر از 75 درصد باشد. نتایج اندازه‌گیری ضریب روشنایی نشان می‌دهد، تغییر قابل ملاحظه‌ای در مقادیر انعکاس همه نمونه‌ها انجام نگرفته است. به عبارت دیگر، تغییر نوع رزین اثر قابل توجهی بر مقدار انعکاس

جدول ۶- تغییرات دمای نرمی (ΔS)، محورهای رنگی و ضریب روشنایی پس از آزمون گرمادهی.

ΔE	$\Delta \beta$	β	پس از آزمون		ΔS ($^\circ C$)	دمای نرمی ($^\circ C$)	پیش از آزمون		نمونه
			محورهای رنگی				β	دمای نرمی ($^\circ C$)	
			y	x					
۳/۳۰	۲/۸	۷۹/۵	۰/۳۴۵	۰/۳۲۶	۳/۰	۹۴/۰	۸۲/۳	۹۱±۰/۵	RH1
۱/۲۳	۱/۰	۸۲/۱	۰/۳۴۳	۰/۳۲۴	۲/۰	۱۰۲/۰	۸۳/۱	۱۰۰±۰/۵	RH2
۱/۸۸	۲/۷	۸۱/۹	۰/۳۴۶	۰/۳۲۶	۵/۰	۱۰۶/۰	۸۴/۶	۱۰۱±۱/۰	RH3
۳/۴۷	۱/۶	۸۰/۷	۰/۳۵۰	۰/۳۳۲	۸/۵	۱۱۲/۵	۸۲/۳	۱۰۴±۱/۰	RH4
۵/۱۳	۵/۵	۷۹/۵	۰/۳۴۹	۰/۳۳۰	۱۰/۰	۱۱۸/۰	۸۵/۰	۱۰۸±۱/۰	RH5

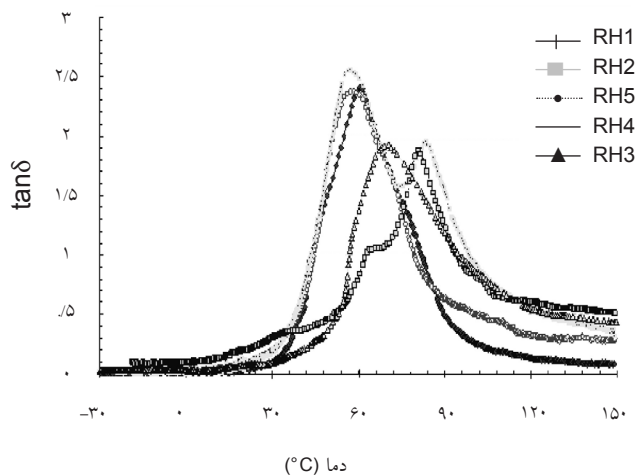
رزین و نرم کننده است. با افزودن ترکیب رزین استری به فرمول بندی، در نمودار $\tan\delta$ تنها یک قله مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بهبود سازگاری بین اجزای رنگ گرم است. این امر برای نمونه‌های RH2 و RH3 با T_g های ۶۵ و ۵۸/۳°C نیز صادق است و فقط یک قله در نمودار $\tan\delta$ مشاهده می‌شود.

وجود ترکیب رزین استری علاوه بر بهبود سازگاری رنگ، استحکام هم‌چسبی و قابلیت نگهداری دانه‌های شیشه‌ای رنگ گرمانرم را نیز افزایش می‌دهد.

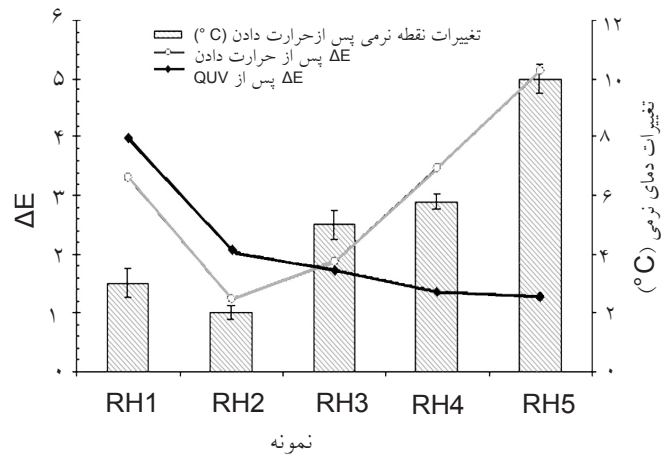
به دلیل ساختار ویژه رزین قابلیت امتزاج پذیری با گروه‌های مختلفی از مواد و ترکیبات را دارد، زیرا رزین دارای ساختار عمومی آب‌گریز با گروه‌های کربوکسیل آب دوست است [۱۸، ۱۹]. بنابراین انتظار می‌رود، رزین استر به عنوان عامل بهبود دهنده سازگاری بین رزین هیدروکربنی با ماهیت غیرقطبی و آب‌گریز و نرم کننده دی بوتیل فتالات (DBP) قطبی عمل کرده و موجب افزایش استحکام مکانیکی شود.

در شکل ۳ مدول کشسان برای نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. مدول کشسان یا ذخیره می‌تواند به عنوان معیاری برای مقایسه سختی یا مقدار نفوذپذیری ساختارهای پلیمری مورد استفاده قرار گیرد. از طرفی مدول اتلاف به عنوان معیاری برای مقایسه مقدار تغییر شکل در اثر نیروی وارد شده به ساختار مواد خط‌کشی استفاده می‌شود [۵، ۲۰]. هر چه مدول کشسان ماده گرمانرم بیشتر باشد، مقاومت آن در برابر تغییر شکل افزایش و نفوذپذیری آن کاهش می‌یابد. از طرفی، هر قدر مدول اتلاف ماده گرمانرم بیشتر باشد، قابلیت اتلاف نیروی وارد شده ناشی از تنش‌های محیطی و وسایل نقلیه نیز افزایش می‌یابد.

نتایج نشان می‌دهد، در نمونه‌های RH2 و RH3 با ۲۵ و ۵۰ درصد



شکل ۳- $\tan\delta$ حاصل از آزمون DMTA برای نمونه‌های مختلف.



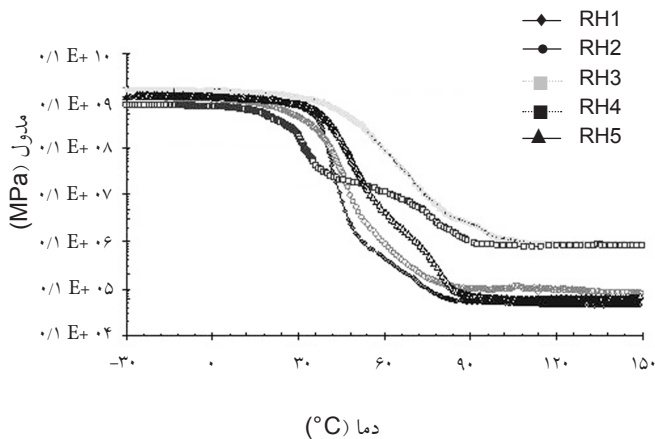
شکل ۲- ΔS پس از آزمون ثابت گرمایی و ΔE پس از آزمون‌های QUV و ثابت گرمایی برای نمونه‌های مختلف رنگ گرم.

آنهاست. در نمونه RH3 که حاوی ۵۰ درصد از هر دو نوع رنگ است، ΔS و ΔE به ترتیب برابر ۵°C و ۱/۸۸ است که در مقایسه با نمونه‌های RH1 و RH5 تغییر محسوسی در خواص مشاهده می‌شود. این امر بیان‌گر این است که ترکیب این دو نوع رنگ باعث بهبود خواص و مقاومت گرمایی رنگ گرمانرم ترافیکی می‌شود. در شکل ۲ روند تغییران ΔS پس از آزمون ثابت گرمایی و ΔE پس از آزمون‌های ثابت گرمایی و QUV برای نمونه‌های مختلف رنگ گرم نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی جزء هیدروکربنی در ترکیب رنگ، ΔS و ΔE افزایش قابل توجهی دارند. به عبارت دیگر، با کاهش جزء رزین استری در ترکیب، ΔE کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد، به دلیل عدد اسیدی بیشتر، جزء رزین استری از ثبات کمتری در برابر پرتوهای UV برخوردار است. مقادیر ΔS و ΔE در آزمون‌های QUV و ثابت گرمایی، حاکی از نتایج بهینه برای نمونه‌های RH2 و RH3 است. مطابق با استاندارد EN 1871 مقدار تغییرات در دمای نرمی باید کمتر از ۱۰°C باشد [۹]. نتایج نشان می‌دهد، مقادیر ΔS برای همه نمونه‌ها در محدوده قابل قبول قرار دارد.

تجزیه مکانیکی - دینامیکی

در شکل ۲ نتایج آزمون DMTA به شکل تغییرات $\tan\delta$ بر حسب دما برای نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. ارتفاع و پهنای پیک‌های $\tan\delta$ مشخصه و معیاری از همگنی، چگالی شبکه (در این جا فیزیکی) و توزیع مولکولی فیلم رنگ است [۵]. برای نمونه RH5، در نمودار $\tan\delta$ برحسب زمان، دو قله مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده عدم سازگاری احتمالی اجزای فرمول بندی از جمله

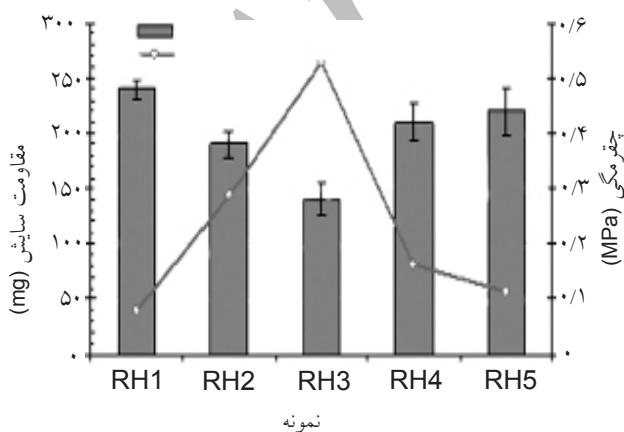


شکل ۴- مدول کشسان حاصل از آزمون DMTA برای نمونه‌های مختلف. بین رزین هیدروکربنی غیرقطبی و نرم‌کننده قطبی دی بوتیل فتالات (DBP) عمل کرده و موجب افزایش استحکام مکانیکی رنگ گرم می‌شود.

آزمون تعیین مقاومت سایشی

مقاومت سایشی یکی از مهم‌ترین خواص خط‌کشی‌های روسازی در ارزیابی عمر مفید آنهاست. با کاهش مقاومت سایشی، از ضخامت لایه خط‌کشی به مرور کاسته شده و زمانی که ضخامت لایه از حد نگه‌داری دانه‌های شیشه‌ای و تأمین بازتاب نور برگشتی کمتر شود، عمر مفید سرویس‌دهی خط‌کشی نیز به پایان رسیده و خط‌کشی نیاز به تجدید دارد. در شکل ۴ تغییرات مقاومت سایشی و مقدار کار شکست برای نمونه‌های مختلف نشان داده شده است.

نتایج آزمون اندازه‌گیری مقاومت سایشی نمونه‌های رنگ گرم



شکل ۵- روند تغییرات چقرمگی و تغییرات وزن نمونه‌ها پس از آزمون سایش.

وزنی جزء روزین استری، نسبت به نمونه‌های RH1 و RH5، مدول ذخیره در دماهای بالاتری کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، با افزایش دمای شروع افت مدول کشسان قابلیت ماده در برابر تغییر شکل در دماهای بالا ($<60^{\circ}\text{C}$) افزایش یافته و محدوده دمای کاربری آن گسترده‌تر می‌شود.

هم‌چنین، مواد تا دمای بالاتری قابلیت سختی و ضربه‌پذیری خود را حفظ کرده و حداکثر دمای کاربری آن نیز افزایش یافته است. در این جا نیز نتایج حاکی از گسترده شدن محدوده دمایی کاربری مواد گرمانرم در اثر اختلاط رزین بوده است.

آزمون کشش

در جدول ۷ نتایج آزمون کشش برای نمونه‌های رنگ گرم آورده شده است. استحکام کششی یا بیشترین تنش که نمونه پیش از تغییر شکل می‌تواند تحمل کند، برای نمونه RH1 برابر با 0.05 MPa است. با افزایش درصد وزنی جزء روزین استری در ترکیب این مقدار در نمونه RH3، که حاوی مقادیر برابر از هر دو رنگ است به 0.045 MPa می‌رسد. سایر نتایج حاکی از بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی در نمونه‌های RH2، RH3 و RH4 است، به نحوی که مقدار ازدیاد طول تا شکست، مدول و چقرمگی آنها افزایش یافته است. به عنوان مثال در نمونه RH3، مدول به 3.7 MPa و ازدیاد طول تا شکست به 23.6% درصد رسیده است.

نتایج به دست آمده حاکی از این نکته است که در اثر اختلاط رنگ‌ها با درصد یکسان افزون بر افزایش ازدیاد طول تا شکست، با افزایش مدول مقاومت، بیشتری در برابر کشش به دست آمده و چقرمگی نمونه‌های مزبور بهبود قابل توجهی داشته است. چقرمگی یا کار شکست که برابر با سطح زیر منحنی نمودار تنش- کرنش است، برای این نمونه برابر با 0.529 MPa است که در مقایسه با سایر ترکیب‌ها افزایش چشم‌گیری داشته است.

قابل ذکر است که از پارامتر چقرمگی برای تعیین مقدار شکنندگی و هم‌چنین ارزیابی مقاومت پوشش در برابر سایش استفاده می‌شود. به نظر می‌رسد، ترکیب روزین استری به عنوان پل اتصال‌دهنده

جدول ۷- نتایج آزمون کشش برای نمونه‌های مختلف رنگ گرم.

نمونه	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول (%)	مدول (MPa)	کار شکست (MPa)
RH1	0.050	3.36	2.5	0.078
RH2	0.041	16.20	3.2	0.287
RH3	0.045	23.60	3.7	0.529
RH4	0.041	8.30	3.1	0.161
RH5	0.040	6.99	1.7	0.113

نتیجه گیری

در این پژوهش، خواص رنگ گرم گرمانرم با تغییر نسبت اجزای هیدروکربنی و روزین استری در ترکیب رنگ گرم ترافیکی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، با تغییر درصد اجزای هیدروکربنی و روزین استری در ترکیب، می‌توان دمای نرمی رنگ گرم را برای شرایط مختلف آب و هوایی تنظیم کرد. رنگ‌های بر پایه رزین‌های هیدروکربنی آلیفاتیک نسبت به رنگ‌های پایه روزین استری مقاومت بیشتری در برابر شرایط جوی دارند، ترکیب این دو نوع سامانه رزینی، به دلیل افزایش سازگاری باعث بهبود خواص جوی، گرمایی و خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود.

نتایج حاصل از آزمون DMTA بیان‌گر آن است که با اختلاط رنگ‌ها، دمای افت مدول کشسان افزایش یافته به طوری که مواد رنگ گرم تا دمای بالاتری سختی و ضربه‌پذیری خود را حفظ کرده و حداکثر دمای کاربری آن نیز افزایش یافته است.

ترکیب روزین استری با ماهیت دوگانه، آب‌گریز و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل، در فرمول‌بندی رنگ موجب بهبود سازگاری رزین هیدروکربنی غیرقطبی و نرم‌کننده دی‌بوتیل فتالات قطبی، ازدیاد طول تا شکست، افزایش مدول و کار شکست (چقرمگی) می‌شود. نتایج بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی و تعیین مقاومت سایشی، نتایج حاصل از آزمون DMTA را تأیید می‌کند. به عبارت دیگر ترکیب روزین استری به عنوان عامل سازگارکننده اجزای هیدروکربنی عمل می‌کند.

قدردانی

از مسئولان پژوهشگاه حمل و نقل وزارت راه و ترابری به دلیل تأمین اعتبار پژوهش و از مسئولان پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به علت فراهم کردن امکانات پژوهش تقدیر و تشکر می‌شود.

مراجع

- Mirabedini S.M., Instruction for Designing and Application of Road Markings, Ministry of Road and Transportation, Transportation Research Institute, Tehran, 2008.
- Migletz J., Fish J.K., and Graham J.L., *Roadway Delineation Practices Handbook*, Office of Safety and Office of Technology Applications, Federal Highway Administration (FHWA), Report No. FHWA-SA-93-001, August 1994.
- Carlos A. and Lopez P.E., *Pavement Marking Handbook*, Texas Department of Transportation, 2004.
- Road Marking Materials-Physical Properties, *BSEN 1871*, 2000.
- Organic Coatings, Science and Technology*, Wicks Z.W. (Jr.), Jones F.N., Pappas S.P., and Wicks D.A. (Eds.), Wiley-Interscience, 3rd ed., New York, 2007.
- Shabani Sh., Mirabedini S.M., Bakhtiari P., Jamali S., and Pazokifard Sh., Modification of

- Thermoplastic Pavement Marking Formulation Accordance to Climate Conditions Using Mixture Experimental Design, *2nd National Seminar on Traffic Paints, Pavement Markings and Road Safety*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 1-3 December., 2008.
7. Jamali S.S. and Mirabedini S.M., Synthesis of Maleic Modified Rosin Ester for Road Marking Applications, *8th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Tehran, Iran, 2007.
 8. Mandaogade P.M., Satturwar P.M., Fulzele S.V., Gogte B.B., and Dorle A.K., Rosin Derivatives: Novel Film Forming Materials for Controlled Drug Delivery, *React. Funct. Polym.*, **50**, 233–242, 2002.
 9. Barabde U.V., Fulzele S.V., Satturwar P.M., Dorle A.K., and Joshi S.B., Film Coating and Biodegradation Studies of New Rosin Derivative, *React. Funct. Polym.*, **62**, 241–248, 2005.
 10. Road Marking Materials - Physical Properties, *BS EN 1871*, 2000.
 11. Fatemi Sh., Khakbaz Varkani M., Ranjbar Z., and Bastani S., Optimization of the Water-based Road-Marking Paint by Experimental Design, Mixture Method, *Prog. Org. Coat.*, **55**, 337-344, 2006.
 12. Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-ball Apparatus, Annual Book of ASTM Standard, E 28, 1999.
 13. Road Marking Materials-Road Marking Performance for Road Users, *BS EN 1436*, 1997.
 14. Plastics-Methods of Exposure to Laboratory Light Sources-Part 3: Fluorescent UV Lamps, ISO 4892-3, 2006.
 15. Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraders, Annual Book of ASTM Standard, D 4060, 2007.
 16. AASHTO Designation: T 249-98, Standard Specification for White and Yellow Reflective Thermoplastic Striping Material (solid form), 2003.
 17. British Standard BS 3262: Hot-Applied Thermoplastic Road Marking Materials; Part 1: Specification for Constituent Materials and Mixtures, 1989; Part 2: Specification for Road Performance, 1999; Part 3: Specification for Application of Material to Road Surfaces, 1989.
 18. Chen G.F., Developments in the Field of Rosin Chemistry and Its Implications in Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **20**, 139-167, 1992.
 19. Maitis S., Ray S.S., and Kundu A.K., Rosin: A Renewable Resource for Polymers and Polymer Chemicals, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 297-338, 1989.
 20. Mirabedin S.M., Jamali S., Shabani Sh., Bakhtiari P., Haghayegh M., and Sharifi M., Modification of Viscoelastic Properties of Thermoplastic Pavement Maring Using Ethylene Vinyl Acetate and Styrene Butadiene Styrene, *2nd National Seminar on Traffic Paints, Pavement Markings and Road Safety*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 1-3 December, 2008.