

مطالعه رفتار ویسکوالاستیک آمیخته‌های قیر - پلی اتیلن

Study of Viscoelastic Behavior of Bitumen-Polyethylene Blends

امیر ارشاد لنگرودی^{*}، علی اکبر یوسفی

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

دریافت: ۸۱/۱۲/۱۰، پذیرش: ۸۲/۷/۱۵

چکیده

رفتار ویسکوالاستیک قیر و آمیخته‌های قیر و پلی اتیلن بازیافتی در محدوده وسیعی از فرکانس مورد مطالعه قرار گرفت. براساس مشاهدات میکروسکوپی ذرات پلی اتیلن در قیر معلق اند و توزیع شعاع ذرات در قیر ۲۵-۵ μm است. افزون بر این، مشاهده شد ذرات در قیر کاملاً متورم هستند. این شکل شناسی به برهم کنشهای فیزیکی (تشکیل تجمع، جاذبه‌های دو قطبی - دو قطبی و غیره) نسبت داده می‌شود. مخلوط پلی اتیلن در قیر به شکل دو فازی ظاهر می‌شود. براساس مطالعات انجام شده روی نمونه‌های قیر اصلاح شده با پلی اتیلن بازیافتی، ریز ساختار این مواد به شکل کامپوزیتی دو فازی است که در آن ذرات پلیمر در ماتریس قیر پخش شده‌اند. همچنین، مشاهده شد که با افزودن تنها یک درصد پلی اتیلن رفتار ویسکوالاستیک قیر بشدت تغییر می‌کند. از آنجا که تغییرات شیمیایی قیر در اثر اختلاط و افزودن پلیمر باید از یکدیگر متمایز باشند، از این رو برای در نظر گرفتن تغییر خواص قیر در اثر فرایند اختلاط، از قیر شاهد استفاده شد. برای مطالعات ویسکوالاستیک، ابتدا مدول مختلط در محدوده وسیعی از فرکانس اندازه‌گیری و منحنی آن رسم شد. سپس، برای شبیه سازی نتایج تجربی، نقاط این منحنی در معادله‌های درجه چهارم برازش شد. از این معادله‌ها برای بدست آوردن شکل پیوسته داده‌های تجربی استفاده شد. مدل مکانیکی سه فازی (فازهای پراکنده، پیوسته و بین فازی) کریستنس و لو برای ارزیابی رفتار ویسکوالاستیک آمیخته‌های قیر و پلی اتیلن بازیافتی مورد استفاده قرار گرفت. براساس نتایج شبیه سازی و آزمایشهای تجربی، خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نه تنها تابع مقدار نسبی و توزیع فاز پرکننده است، بلکه تا حد زیادی به تغییر خواص قیر طی فرایند آمیختن نیز بستگی دارد. با استفاده از این مدل می‌توان خواص قیرهای پلیمری را در محدوده وسیعی از فرکانس بطور قابل قبول و کاربردی پیش بینی کرد.

واژه‌های کلیدی

خواص ویسکوالاستیک،
شبیه سازی، قیر،
پلی اتیلن، زمانمندی

مقدمه

درصد از پلی اولفینها ساخته شده‌اند. پلی اتیلن از جمله پلیمرهایی است که در حجم زیاد و با قیمت ارزان تولید می‌شود. از این رو، پلی اتیلن بازیافتی مناسبترین پلیمری است که می‌تواند در مقیاس صنعتی برای اصلاح خواص قیر استفاده شود. مطالعات زیادی روی قابلیت‌ها و کاراییهای

قیر در راهسازی و عایق کاری بام و برخی وسایل بطور گسترده‌ای استفاده می‌شود. در اغلب این کاربردها، انعطاف پذیری نیازی اساسی است. بنابراین، تلاشهای زیادی انجام شده است تا خواص قیر با افزودن پلیمر اصلاح شود. به این منظور، انواع مختلف آمیخته‌ها شامل ۵ تا ۳۰

Key Words

viscoelastic properties,
simulation, bitumen,
polyethylene, aging

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: A.Ershad@ippi.ac.ir

کامپوزیتی معادل بینهایت قرار گرفته اند. مزیت مدل کریستنس و لو در این است که تداخل بین ذرات مختلف را نیز در نظر می گیرد. پیش بینی رفتار مکانیکی کامپوزیتهای دوفازی مثل قیرهای اصلاح شده با پلی اتیلن بازیافتی می تواند با کمک مدل کریستنس و لو انجام شود. این مدل بر اساس خودسازگاری است. براساس شکل شناسی آمیخته های قیر - پلی اتیلن، در این مدل المان حجمی معرف برای آمیخته ها به شکل دو کره هم مرکز در نظر گرفته می شود که با یک محیط همگن معادل احاطه شده است. کامپوزیت با فرض اینکه تقویت کننده در یک محیط بینهایت قرار گرفته است و مشخصات الاستیکی زمینه اش را دارد مدلسازی می شود [۷].

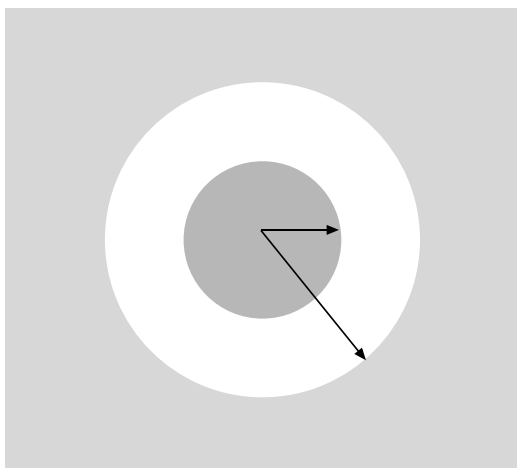
شکل ۱ المان حجمی معرف (REV) در نظر گرفته شده را برای قیر اصلاح شده با پلی اتیلن بازیافتی (RPE) نشان می دهد. چنان که در شکل ۱ مشاهده می شود کره اولی شامل ذرات پلی اتیلن است، که با کره هم محور دومی یعنی لایه قیر، پوشیده شده و در یک محیط همگن معادل قرار گرفته است.

در این مدل شعاع ذرات پلی اتیلن (R_1) تابعی از کسر حجمی ذرات (V_f) است. بنابراین، کسر حجمی ذرات پلی اتیلن و قیر در ماتریس (V_m) به شکل زیر بیان می شود:

$$V_f = R_1^3 \quad (1)$$

$$V_m = 1 - V_f \quad (2)$$

شکل کلی مدل کریستنس و لو به حالت زیر است که با آن شبیه سازی



شکل ۱- المان حجمی معرف برای قیر اصلاح شده با RPE.

قیرهای اصلاح شده با پلیمر انجام شده است [۵-۱]. فرکانس و دما از مهمترین عوامل مؤثر بر گرانروی و مدول مختلط (complex modulus) آمیخته های قیری است.

از آنجا که پلیمرها می توانند اجزای با گرانروی کمتر قیر (نظیر روغنهای سیر شده) را جذب کنند، به آسانی با افزودن اصلاح کننده های پلیمری می توان گرانروی قیر را افزایش داد. بنابراین، قیرهای اصلاح شده با پلیمر در برابر شیاردار شدن مقاومت خوبی نشان می دهند، ولی در دمای پایین، مقاومت در برابر ترک خوردن آنها نسبتاً کم است. از این رو، تحقیقات بیشتری روی خواص ویسکوالاستیک قیرهای پلیمری مورد نیاز است [۶-۱۰]. از آنجا که مقاومت در برابر ترک خوردن در دمای پایین و شیاردار شدن در دمای بالا، رابطه نزدیکی با ریزساختار و شرایط میکروسکوپی تش - کرنش دارد، یک راه حل برای مطالعه این مسئله، مدل کردن خواص ویسکوالاستیک قیرهای پلیمری در حد میکروسکوپی است. طبق تصاویر میکروسکوپی، قیر پلیمری کامپوزیتی دوفازی است [۱۱] و پلیمر در محدوده ۷-۱ درصد وزنی از آن، به شکل ذرات ریز در قیر پخش می شود. مطالعات نشان می دهد که کسر حجمی پلیمر می تواند تا چندین برابر کسر حجمی اولیه آن افزایش یابد. این پدیده به دلیل جذب روغن (روغنهای سیر شده، آروماتیک و رزینها) به بوسیله ذرات پلیمر از زمینه قیر اتفاق می افتد [۷]. از این رو، قیر اصلاح شده با پلیمر نوعی کامپوزیت دوفازی با درصد حجمی زیاد در نظر گرفته می شود. مدل تک ذره ای (single-inclusion model) که برای مواد کامپوزیتی با ذرات پر شده در حد رقیق مناسب است، برای قیرهای پلیمری اصلاح شده مناسب نیست [۱۵-۱۲، ۷].

ساختار دوفازی قیرهای پلیمری مشابه مواد کامپوزیتی پر شده ویژه است که معمولاً در سرامیکها، فلزات و مواد کامپوزیتی پلیمری با آن مواجه می شویم. در نتیجه، راه حل های نظری که برای این مواد کامپوزیتی پر شده ویژه ارائه می شود، برای قیر پلیمری نیز کاربرد دارد. طی چهل سال گذشته بر اساس نظریه کشسانی، مدل های زیادی برای پیش بینی رفتار الاستیک مواد کامپوزیتی پر شده توسعه یافته اند [۱۶]. در علم مواد، معمولاً از مدل وایت یا قانون محدوده مخلوطها، استفاده می شود [۱۷]. محدودیت مدل مزبور در این است که اندازه ذرات و توزیع آنها در نظر گرفته نمی شود، بنابراین برای قیرهای اصلاح شده پلیمری مناسب نیست [۱۸]. مدل کرنر جزو اولین مدلها برای مواد کامپوزیت دارای ذرات کروی براساس نظریه کشسانی است [۱۹]. کریستنس و لو به خطایی که در معادله کرنر وجود داشت، اشاره کرده اند و مدل کروی سه فازی را توسعه دادند [۲۰]. این مدل براساس ذرات پر شده کروی است که در آن ذرات با لایه ای از ماتریس پوشیده شده و در یک محیط

شکل شناسی بعدی در فریزر نگهداری گردید. برای مقایسه نتایج از قیر شاهد استفاده شد. قیر شاهد، قیر پایه ای است که همان مراحل همزدن، گرما دادن و سرد شدن را مشابه قیر پلیمری (ولی بدون افزایش پلیمر) طی کرده است.

بررسی شکل شناسی

برای بررسی شکل شناسی آمیخته ها، یک نمونه ۱۰-۱۵mg قیر گرماداده شد و بین لامهای میکروسکوپ نوری به آرامی فشرده گردید. سپس، تصاویر میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ نوری و به کمک دوربین با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر گرفته شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی از ذرات پلی اتیلن استخراج شده با تولوئن نیز بدست آمد. این نمونه ها پس از پوشش دادن با آلیاژ طلا - پلاتین، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تصویربرداری شدند.

اندازه گیری خواص رئولوژیکی

اندازه گیریهای دینامیکی - مکانیکی روی قیر پایه، شاهد و اصلاح شده پلیمری با استفاده از طیف سنج مکانیکی و به کمک هندسه صفحات موازی با قطرهای ۱۰، ۱۵، و ۴۰ mm بسته به دمای آزمایش انجام شد. آزمایشها در محدوده دمای ۱۵- تا ۹۰°C و فرکانس ۰/۰۰۲ تا ۱۲۵ rad/s انجام شد. پیش از آزمایش رویش فرکانس، با انجام آزمایش رویش تنش، اطمینان حاصل شد که تنش اعمال شده در محدوده ویسکوالاستیک خطی است. سپس، داده های رئولوژیکی دماهای مختلف در دمای ۳۰°C برای رسم منحنی مادر استفاده شدند. چون اندازه گیری خواص رئولوژیکی RPE در دمای ۳۰°C با این رئومتر مقدور نبود، مدولهای دینامیکی خمشی (E', E'') پلی اتیلن بازیافتی با تغییر فرکانس در محدوده ۰/۰۱-۵۰ Hz و دمای ۳۰°C با استفاده از دستگاه DMTA اندازه گیری شد. با استفاده از معادله ۴ مدول برشی پلی اتیلن بازیافتی از روی مدول خمشی آن محاسبه شد. که در این معادله G مدول برشی، ν ضریب پواسون و E مدول خمشی است:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (4)$$

نتایج و بحث

بررسی شکل شناسی

پلی اتیلن، پلیمری است که از نظر ساختار شیمیایی شباهت کامل به

توابع رئولوژیکی مواد ویسکوالاستیک امکان پذیر است:

$$R \left(\frac{M_c}{M_m} \right)^2 + S \left(\frac{M_c}{M_m} \right) + T = 0 \quad (3)$$

در این معادله R، S و T ثابتهای معادله و M_c و M_m به ترتیب توابع رئولوژیکی معینی از کامپوزیت و زمینه (ماتریس) اند.

در این تحقیق، ابتدا خواص ویسکوالاستیک قیر و پلی اتیلن بازیافتی و آمیخته آنها مطالعه می شود. سپس، در ادامه اطلاعات تجربی بدست آمده با استفاده از مدل کریستسن و لو با در نظر گرفتن شکل شناسی دو فازی این مواد، اثر تقویت کنندگی فاز دوم (پلی اتیلن) و تغییر خواص قیر در حین فرایند اختلاط شبیه سازی می شود.

تجربی

مواد

قیر پایه استفاده شده در این پژوهش دارای درجه کارایی (performance grade, PG) ۵۸-۲۸ از شرکت کانادایی الترامار تهیه و اصلاحات بعدی روی آن انجام گرفته است. همچنین، پلی اتیلن سنگین بازیافتی از شرکت ترانس پلاستیک دریافت و در اصلاح قیر بکار گرفته شده است.

دستگاهها

در این پژوهش، از مخلوط کن داخلی هکه، میکروسکوپ نوری زایس به همراه دوربین یاشیکا، میکروسکوپ الکترون پویشی ژول مدل JSM-III و دستگاه طیف سنج مکانیکی بوهلین مدل CVO استفاده شده است. همچنین، دستگاه تجزیه گرمایی دینامیکی - مکانیکی (DMTA) ساخت پلیمر لاب برای اندازه گیری مدولهای دینامیکی خمشی بکار گرفته شده است.

روشها

آمیخته سازی

برای تهیه آمیخته قیر - پلیمر، ابتدا RPE در ۱۸۰°C و ۶۰ rpm بمدت ۱۰ min در مخلوط کن داخلی همگن شد. سپس با توجه به وزن قیر، یک درصد وزنی (یا ۱/۸ درصد حجمی) RPE در دمای ۱۶۰°C با استفاده از همزن معمولی به قیر اضافه و مخلوط برای سه ساعت همزده شد. در مرحله بعد، مخلوط حاصل از طریق شیر انتهایی ظرف تخلیه و دمای آن با کمک مخلوط آب و یخ به دمای معمولی رسانده شد و برای مطالعات

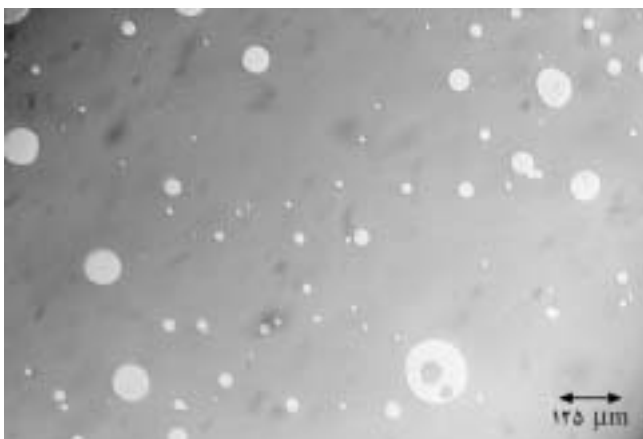
۲۴ h (شکل ۲ج) هیچ تغییر عمده ای دیده نمی شود و به علاوه ذرات خیلی کوچک و آسفالت گیرافتاده هنوز در نمونه وجود دارند. همان طور که در شکل ۲د دیده می شود نگهداری برای مدت زمان طولانیتر (۴۸ h) حرکت یا تغییری را نشان نمی دهد [۲۳، ۲۴].

اندازه گیری اندازه ذرات پلیمر در آمیخته های قیر از راه مشاهدات میکروسکوپ نوری معمولاً مشکل است. یکی از علت های اصلی آن، دشوار بودن کنترل لایه قیر مورد بررسی است. بنابراین، از مشاهدات میکروسکوپ الکترونی برای تجزیه اندازه ذرات RPE شسته شده در قیر اصلاح شده، استفاده گردیده است. اندازه گیریها نشان می دهد شعاع ذرات پلی اتیلن RPE در داخل قیر ۲۵-۵ μm و شعاع ذرات شسته شده ۱-۵ μm است. بنابراین، سیستم را می توان به شکل کامپوزیت در نظر گرفت که ذرات RPE در دمای ۳۰°C کاملاً جامد و در قیر نامحلول هستند. افزون بر این، به دلیل گرانشی بسیار زیاد قیر در دمای ۳۰°C، نیروهای گرانشی اعمال شده روی ذرات بوسیله سیال در یک فرایند

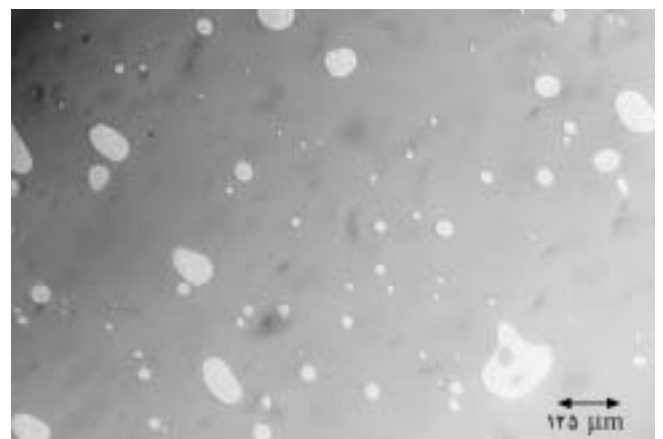
اجزای سیر شده قیر دارد. ولی، به دلیل وجود زنجیرهای بسیار طولانی، پلی اتیلنها در قیر حل نمی شوند و در اثر عمل مکانیکی مخلوط کن به ذرات ریز مذاب در قیر تبدیل می شوند. مطالعات انجام شده در این زمینه نشان می دهد که مقدار بهینه پلی اتیلن در قیر ۱-۳ درصد است [۲۱، ۲۲]. به همین سبب، در این تحقیق از آمیخته های قیر با یک درصد پلی اتیلن استفاده شده است.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ نوری قیرهای اصلاح شده با یک درصد RPE را نشان می دهد. این نمونه ها در دمای ۱۶۵°C در زمانهای مختلف ۰، ۵، ۲۴ و ۴۸ h نگهداری شده اند.

همان طور که در شکل ۲ الف دیده می شود، ذرات پلیمر در زمان صفر هنوز کاملاً گرد نیستند و حجم زیادی از قیر در آنها گیر افتاده است. پس از ۵ h (شکل ۲ ب)، ذرات کروی شکل و انرژی سطحی آنها حداقل می شود. همچنین، ملاحظه می شود که ذرات پلیمر کم و بیش در قیر پایداری دارند. مشاهده مهم دیگر وجود قیر حتی در مرکز ذرات است. پس از



(ج)



(الف)

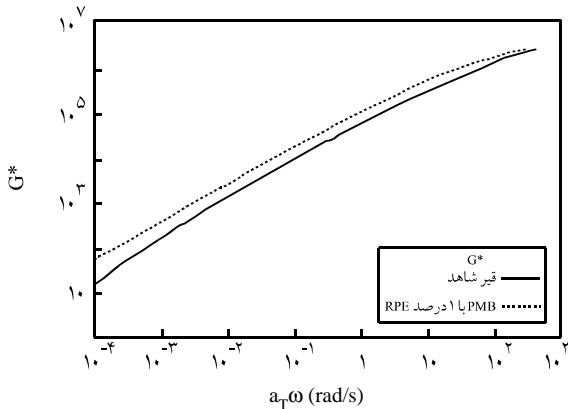


(د)



(ب)

شکل ۲ - تصاویر میکروسکوپ نوری آمیزه های قیر با یک درصد RPE در دمای ۱۶۵°C در زمانهای مختلف: (الف) ۰h، (ب) ۵h، (ج) ۲۴h و (د) ۴۸h.



شکل ۵- نمودار مدول مختلط برای قیر شاهد و آمیخته قیر اصلاح شده با یک درصد پلی اتیلن بازیافتی.

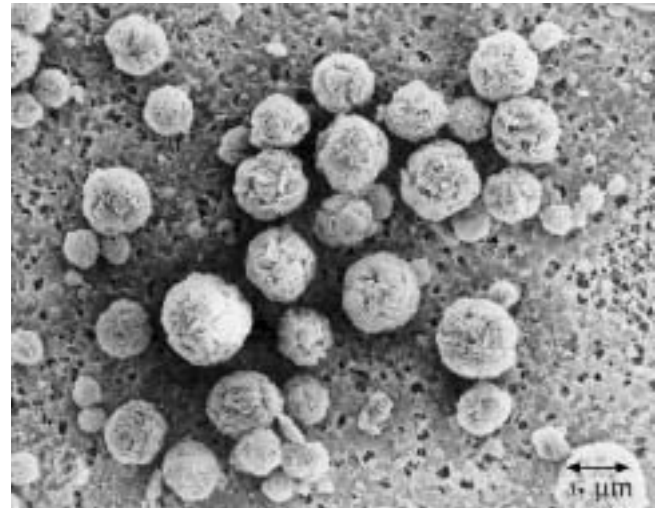
رنولوژی

منحنیهای مادر مدول مختلط (G^*) در دمای 30°C با استفاده از اصل برهمنش دما- زمان از داده های رئولوژیکی نوسانی در گستره فرکانس 10^{-4} تا 10^3 rad/s بدست آمده اند. در شکل ۴ نتایج برای قیر پایه، RPE و آمیخته قیر با یک درصد RPE نشان داده شده است. همچنین، در شکل ۵ نتایج اندازه گیری مدول مختلط برای قیر شاهد و قیر پلیمری در همان محدوده فرکانس (مطابق شکل ۴) رسم شده است. همان طور که در شکل ۴ دیده می شود مدول مختلط پلی اتیلن در گستره فرکانس اندازه گیری شده تقریباً 10^4 تا 10^7 برابر قیر پایه است.

مطابق اصل بولتزمن می توان فرکانس بالا را مثل دمای پایین و برعکس در نظر گرفت. در نتیجه، اثر افزایش فرکانس در مدول مشابه کاهش دما عمل کرده و باعث افزایش مدول مختلط قیر و پلی اتیلن بازیافتی می شود. از طرفی، با افزایش فرکانس این اختلاف در مدول قیر و RPE نیز کاهش می یابد. این مطلب در مورد قیر اصلاح شده پلیمری نیز صادق است.

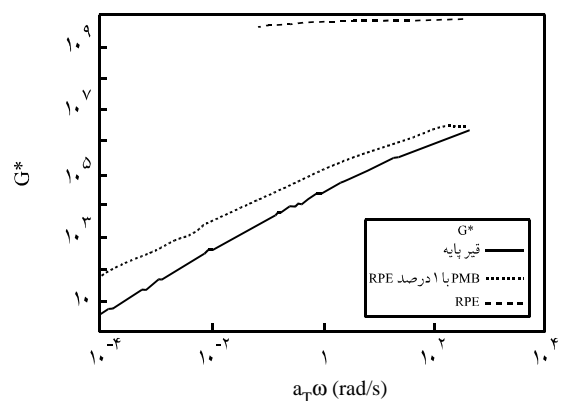
مقایسه توابع رئولوژیکی قیرهای پلیمر با قیر پایه، پیش از افزایش پلیمر نشان می دهد که اثر افزایش بر خواص آنها در ناحیه فرکانس پایین مشهودتر است و در فرکانسهای بالا توابع رئولوژیکی به وجود پلیمر کمتر حساس اند. علت آن است که در ناحیه مسطح لاستیکی (rubber plateau) این مواد رفتار تقریباً یکسانی دارند و اختلاف خواص در ناحیه انتهایی بیشتر نمایان می شود [۲۵، ۲۶].

همان طور که در شکل های ۴ و ۵ دیده می شود نه تنها ورود مواد افزودنی مانند پلیمرها به داخل قیر می تواند تغییرات شدیدی در ساختار آن و در نتیجه در خواص رئولوژیکی قیر ایجاد کند، بلکه گرما دادن و همزدن قیر در مجاورت هوا بمدت طولانی ساختار شیمیایی و داخلی

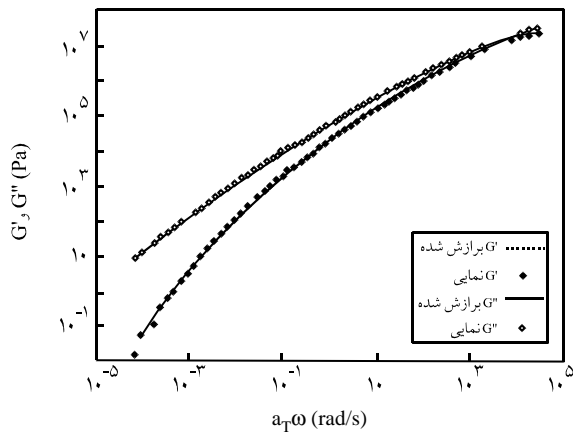


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی از ذرات شسته شده RPE در داخل قیر.

سیلانی چنان بزرگ است که برهم کنشهای ذره - ذره خیلی کوچک و قابل صرف نظر است [۲۵]. در نتیجه هیچ ساختار گسترده داخلی در اثر نیروهای بین ذره ای تشکیل نمی شود و ذرات بطور مستقل و انفرادی عمل می کنند. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات شسته شده RPE در قیر را نشان می دهد. با توجه به این شکل مکانیسم تورم ذرات RPE در قیر بهتر قابل درک است. ذرات پلیمر به عنوان پرکننده فیزیکی بسیار فعال عمل کرده و از راه مکانیسمهای جذب و جذب سطحی با محیط قیر برهم کنش دارند. این امر باعث نفوذ قیر به داخل ذرات و تشکیل لایه ای در اطراف آنها و بجا گذاشتن حفره های خالی پس از خارج شدن قیر با حلال می شود.



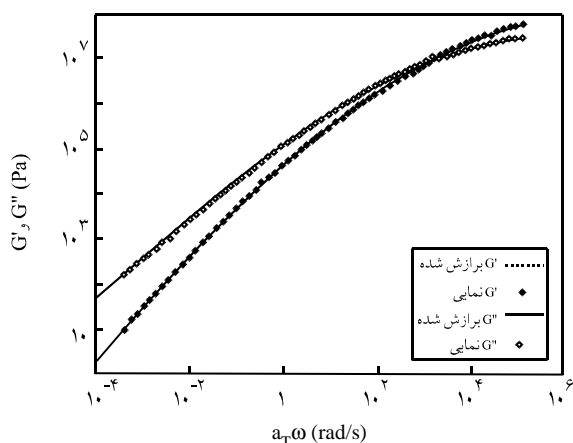
شکل ۴- نمودار مدول مختلط برای قیر پایه، آمیخته قیر با یک درصد پلی اتیلن بازیافتی و RPE.



شکل ۷ - منحنیهای درجه چهارم برازش شده در داده‌های رئولوژیکی برای قیر شاهد.

فیزیکی - شیمیایی بین اجزای آن و پلیمر به تغییر ساختار فیزیکی و شیمیایی فاز پیوسته منجر شده و از این راه در تغییرات مشاهده شده در PMB سهم می‌شود. از طرفی، طبق معادلات کلاسیک برای ده برابر شدن گر انرژی یک مخلوط، یک سیال ویسکوالاستیک را باید با ۴۰ درصد حجمی از ذرات جامد پر کرد [۲۵]. این موانع چنین سیستمهایی را پیچیده می‌کند. از این رو، در تجزیه و تحلیل سیستمهای یاد شده برای پرهیز از پیچیدگی باید عوامل مؤثر اصلی را شناسایی و بقیه متغیرها را ثابت فرض کرد.

پیش از ارائه نتایج شبیه‌سازی، برای بدست آوردن نقاط در فواصل اندازه‌گیری لازم است معادلات منحنیهای مدول حقیقی (G') و مجازی (G'') با فرکانس بدست آید. به همین دلیل، بهترین معادلات درجه چهارم در نتایج تجربی با حداقل کردن مربع خطا بدست آمده است. در



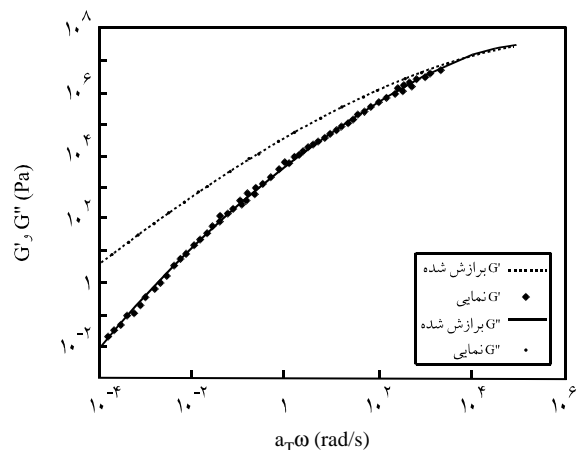
شکل ۸ - منحنیهای درجه چهارم برازش شده در داده‌های رئولوژیکی برای آمیخته قیر با یک درصد RPE.

جدول ۱ - ضرایب بهترین معادلات درجه چهارم برازش شده در منحنیهای G' و G'' برای قیرهای پایه، شاهد و با یک درصد پلی اتیلن.

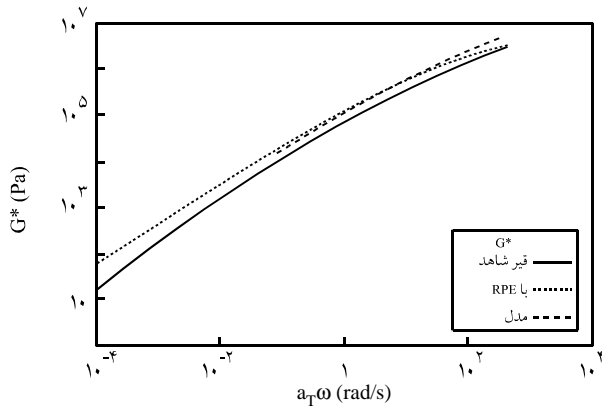
ضرایب منحنی درجه چهارم برازش شده		a	b	c	d	e
قیر پایه	G'	۳/۶۷۱۵	۱/۱۴۵۱	-۰/۰۶۹۴۱	۰/۰۰۱۱	-۰/۰۰۰۴
	G''	۴/۴۲۹۵	۰/۸۷۳۷	-۰/۰۲۷۹	-۰/۰۰۳۲	-۰/۰۰۰۶
قیر شاهد	G'	۳/۶۷۱۵	۱/۱۴۵۱	-۰/۰۶۹۴	۰/۰۰۱۱	-۰/۰۰۰۴
	G''	۴/۴۲۹۵	۰/۸۷۳۷	-۰/۰۲۷۹۹	-۰/۰۰۳۲	-۰/۰۰۰۶
آمیخته قیر پلیمری با یک درصد RPE	G'	۴/۶۶۷۳	۰/۹۲۰۵	-۰/۰۵۰۹	-۰/۰۰۱۸	-۰/۰۰۰۱
	G''	۵/۰۹۱۸	۰/۷۶۷۹	-۰/۰۳۸۲	-۰/۰۰۴۷	۰/۰۰۰۲

قیر را تغییر می‌دهد (پدیده زمانمندی). در نتیجه، ساختار قیر به تدریج گرما مکانیکی آن بستگی دارد که باید مد نظر قرار گیرد. از آنجا که گرما دادن و همزدن قیر طی مرحله تهیه قیر پلیمری منجر به تغییر خواص فاز پیوسته می‌شود، به منظور شناخت تغییر خواص قیر طی فرایند اختلاط قیر پلیمری از قیر شاهد استفاده شده است. خواص رئولوژیکی قیر شاهد، که همان مراحل همزدن و گرما دادن را مشابه قیر پلیمری طی کرده است، در شکل ۵ برای مقایسه آمده است. در این شکل دیده می‌شود که در محدوده فرکانس مطالعه شده، قیر شاهد دارای مدول مختلط بیشتری نسبت به قیر پایه است که این تغییرات باید در هنگام مدل کردن مد نظر قرار گیرد. این مشاهدات علت عدم کارایی معادلات کلاسیک مخلوطهای معلق درباره قیرهای پلیمری PMB را نیز توضیح می‌دهد [۲۲، ۱۱].

همان‌طور که گفته شد فرایند افزایش پلیمر به قیر و برهم کنشهای



شکل ۶ - منحنیهای درجه چهارم برازش شده در داده‌های رئولوژیکی برای قیر پایه.



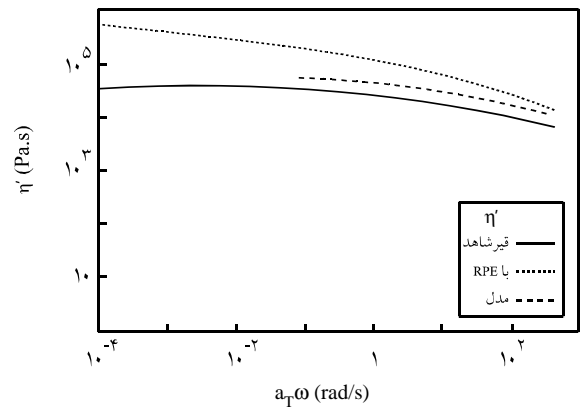
شکل ۱۱ - منحنی G^* برای قیر های شاهد و اصلاح شده با یک درصد RPE و نتایج شبیه سازی.

جذب کرده و متورم می شود و حجم آن چندین برابر حجم اولیه می گردد. بنابراین، نسبت حجمی پلی اتیلن در قیر اصلاح شده ۰/۱۷ در نظر گرفته شده است. متغیر دیگری که باید در این مدل در نظر گرفته شود، ضریب پواسون اجزاست. اندازه گیری ضریب پواسون در پلیمرها نشان می دهد که در فرکانسهای خیلی کم این ضریب در حدود ۰/۵ و برای فرکانسهای خیلی زیاد به ۰/۳ نزدیک می شود [۲۸]. برای سهولت در محاسبات، ضریب پواسون در محدوده فرکانس مطالعه شده، برای قیر ۰/۴ و برای پلی اتیلن ۰/۳۵ در نظر گرفته شده است [۲۹].

با استفاده از این داده ها، مدول مجازی قیر پلیمری با استفاده از مدل و در نظر گرفتن المان حجمی معرف محاسبه شده است. به عنوان ماتریس (V_m)، یک بار از قیر پایه و بار دیگر از قیر شاهد استفاده شده است. با توجه به اینکه η' مساوی مدول مجازی تقسیم بر فرکانس است، نتایج شبیه سازی مدل کریستنس و لو با فرض قیر پایه به عنوان ماتریس در شکل ۹ و ماتریس در نظر گرفتن قیر شاهد در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

همان طور که در شکل های ۹ و ۱۰ دیده می شود نتایج شبیه سازی با در نظر گرفتن خواص قیر شاهد به عنوان خواص ماتریس و تغییرات حجمی پلی اتیلن در قیر، انطباق بهتری با نتایج تجربی دارند. از این رو، در بررسی خواص ویسکوالاستیک قیرهای پلیمری نه تنها تغییرات حجمی پلیمر باید در نظر گرفته شود، بلکه باید تاریخچه گرمای مکانیکی قیر نیز مد نظر قرار گیرد.

در ادامه محاسبات مدول مختلط قیر پلیمری، قیر شاهد به عنوان ماتریس شبیه سازی در نظر گرفته شده است. نتایج شبیه سازی در شکل ۱۱ آمده است که ضمن تأیید مطالب یاد شده انطباق خوب مدل با نتایج تجربی را در محدوده اندازه گیری شده نشان می دهد.



شکل ۹ - منحنی η' برای قیرهای پایه و اصلاح شده با یک درصد RPE و نتایج شبیه سازی.

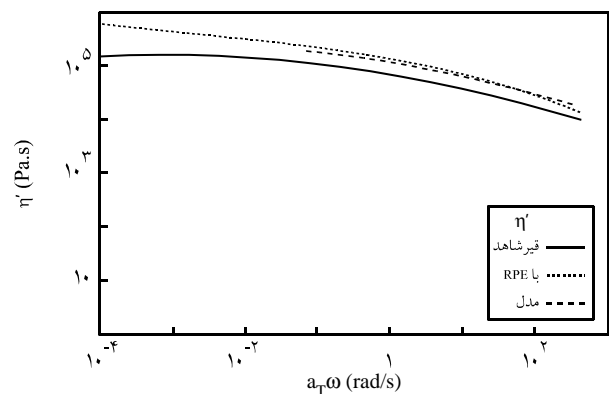
جدول ۱ بهترین معادلات بدست آمده (G' و G'') برای قیرهای پایه، شاهد و آمیخته قیر اصلاح شده با یک درصد پلی اتیلن باز یافتی مطابق معادله ۵ داده شده است:

$$Y = a + bX + cX^2 + dX^3 + eX^4 \quad (5)$$

شکل های ۶ تا ۸ منحنیهای مدول حقیقی و مجازی بدست آمده از معادلات یاد شده در مقایسه با نتایج تجربی برای قیرهای پایه، شاهد و اصلاح شده با یک درصد پلی اتیلن باز یافتی را در فرکانسهای مختلف نشان می دهد.

نتایج شبیه سازی

نتایج تجربی نشان می دهد که پلی اتیلن برخی از اجزای قیر را در خود



شکل ۱۰ - منحنی η' برای قیرهای شاهد و اصلاح شده با یک درصد RPE و نتایج شبیه سازی.

نتیجه گیری

حجم اولیه خود پیدا می کنند که این تغییرات باید در هنگام تجزیه و تحلیل سیستم و مدل کردن مد نظر قرار گیرد.

با در نظر گرفتن حجم اضافی که پلی اتیلن در قیر پیدا می کند، می توان گفت که نتایج حاصل از آزمایش و شبیه سازی شده براساس مدل کریستنسن و لو در محدوده وسیعی از فرکانس تطابق نسبتاً خوبی را نشان می دهند. همچنین، نتایج یاد شده نشان می دهد که خواص ویسکوالاستیک مخلوط نه تنها به درصد حجمی و خواص مکانیکی RPE بستگی دارد بلکه تابع تغییر خواص قیر طی همزدن (زمانمندی) است.

قدردانی

از زحمات آقای صادق احسانی تکنسین آزمایشگاه گروه پلاستیک برای تهیه نمونه ها تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Yousefi A.A., Rubber-Modified Bitumens, *Iran. Polym. J.*, **11**, 303-309, 2002.
2. Yousefi A.A., Polyethylene Dispersion in Bitumen: The Effects of the Polymer Structural Parameters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3183-3190, 2003.
3. Sadradini M.R., Yousefi A.A. and Kavussi A., Improving Bitumen Properties by Polymeric Materials, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **15**, 103-120, 2002.
4. Fawcett A.H. and McNally T., Blends of Bitumen with Various Polyolefins, *Polymer*, **41**, 5315-5326, 2000.
5. *Proceedings of the first National Conference on Polymer-Modified Bitumens and Their Applications*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 16-17 December, 2002.
6. Brule B. and Maze M., Polymer-Modified Asphalt Cements Used in the Road Construction Industry: Basic Principles, *Assoc. Asph. Paving Technologists*, **64**, 367-392, 1996.
7. Li G., Pang S.S. and Zhao Y., Micromechanical Modelling of Polymer Modified Asphalts at Low Temperatures, *Elast. Plast.*, **32**, 283-301, 2000.
8. Collins J.H., Bouldin M.G., Gelles R. and Berker A., Improved Performance of Paving Asphalts by Polymer Modification, *Assoc. Asph. Paving Technologists*, **60**, 43-79, 1991.
9. Kandhal P.S., Evaluation of Low-Temperature Pavement Cracking on ELK Country Research Project, *Transp. Res. Rec.*, **777**, 39-46, 1980.
10. Shell Pavement Design Manual, *Asphalt Pavements and Overlays for Road Traffic*, Shell International Petroleum Company Association of Asphalt Paving Technologists, London, 1978.
11. Yousefi A.A., Ait-Kadi A. and Roy C., Composite Asphalt Binders : Effect of Modified RPE on Asphalt, *J. Mat. Civil Eng.*, **12**, 113-123, 2002.
12. Nihara K. and Evans A.G., *Fracture Mechanics of Ceramics*, Plenum, New York, 1986.
13. Ledbetter A.M. and Austin M.W., Internal Strain (Stress) in an SiC-Al Particle-Reinforced Composite: An X-ray Diffraction Study, *Mater. Sci. Eng.*, **89**, 53-61, 1987.
14. Takei T. and Hatta H., Thermal Expansion Behavior of Particulate-filled Composites, I. Single Reinforcing Phase, *Mater. Sci. Eng.*, **A131**, 133-143, 1991.
15. Garboczi E.J., Stress, Displacement and Expensive Cracking Around a Single Spherical Aggregate under Different Expansive Conditions, *Cement Concrete Res.*, **27**, 495-500, 1997.
16. Li G., Li Y., Metcalf J.B. and Pang S.S., Elastic Modulus Prediction of Asphalt Concrete, *J. Mater. Civil Eng.*, **11**, 236-241, 1999.
17. Paul B., Prediction of Elastic Constants of Multiphase Materials, *Trans. ASME*, **218**, 36-48, 1960.
18. Ranganath S., A Review of Particulate-Reinforced Titanium Matrix Composite, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1-16, 1997.
19. Kerner E. H., The Elastic and Thermoelastic Properties of Composite Media, *Proc. Phys. Soc.*, **69**, 808-819, 1956.

20. Christensen R.M. and Lo K.H., Solution for Effective Shear Properties in Three Phase Sphere and Cylinder Models, *J. Mech. Phys. Solids*, **27**, 315-330, 1979.
21. Ait-Kadi A., Brahim B. and Bousmina M., Polymer Blends for Enhanced Asphalt Binders, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1724-1733, 1996.
22. Yousefi A.A., Effect of Recycled Polyethylene on Bitumen Properties, *Geotech. Mater. Strength J. (in Persian)*, **17**, 49-73, 1999.
23. Yousefi A.A., Ait-Kadi A. and Roy C., Effect of Used Tire-Derived Pyrolytic Oil Residue on the Properties of Polymer-Modified Asphalts, *Fuel*, **79**, 975-986, 2000.
24. Jew P., Shimizu J.A., Svazic M. and Woodhams R.T., Polyethylene-Modified Bitumen for Paving Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2685-2704, 1986.
25. Metzner A.B., Rheology of Suspensions in Polymeric Liquids, *J. Rheol.*, **29**, 739-773, 1985.
26. Bird R.B., Curtiss C.F., Armstrong R.C. and Hassager O., *Dynamics of Polymeric Liquids*, John Wiley, **1**, Chap. 3, 99-166, 1987.
27. Dealy J.M. and Wissbrun K.F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing*, Van Nostrand, Chap. 2, 42-102, 1990.
28. Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*, 3rd ed., Elsevier, New York, Chap. 13, 367-438, 1990.
29. Crawford R.J., *Plastics Engineering*, 3rd ed., Pergamon, 1987 (Translated by Kokabi M., Persian, Chap. 2, 354, Taribat Modarres Univ., 1999).