

## اصلاح خواص قیر با استفاده از آمیخته PB/PS

### Bitumen Modification via PS/PB Blend

محمد رضا برزگری، 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

پلیمرها آسانتر است. در این دسته از قیرها، جدایی فاز مخلوط قیر - پلیمر در دمای اختلاط، کمتر مشاهده می شود، ولی خواص نهایی ضعیفتری نسبت به قیرهای آروماتیک و قطبی دارد که در هنگام اختلاط، جدایی فازی نشان می دهند. علاوه بر این، قیرهای پارافینی نسبت به دما حساسیت بیشتری نشان می دهند. علت آن است که چون پلیمرهای پلی اولفینی ماهیت غیر قطبی و غیر آروماتیکی دارند، محدوده پارامتر انحلال پذیری آنها بین ۱۵/۶ تا  $۱۷/۴ \text{MPa}^{1/2}$  است. این پارامتر انحلال پذیری کم، سبب ناسازگاری پلیمر با قیرهایی می شود که دارای ماهیت آروماتیکی و قطبی هستند. برای اصلاح این امر، پلی اولفینها با کوپلیمرهای قطعه ای یا اتفاقی مثل استیرن - بوتادی ان (SB)، استیرن - بوتادی ان هیدروژن دار شده - استیرن (SHBS)، اتیلن وینیل استات (EVA) و غیره کوپلیمر می شوند یا با یک ماده که دارای قطبیت بیشتری است، مثل وینیل استات (VA) و آکریلونیتریل یا آروماتیکیهای مثل پلی استیرن مخلوط می شوند. در این حالت، پارامتر انحلال پذیری اصلاح شده و سازگاری بیشتر می شود. البته این روش همیشه مفید نیست و ممکن است خواص نامطلوبی را به دنبال داشته باشد.

همان طور که قبلاً گفته شد، پلیمرها بویژه لاستیکهای گرمانرم از مهمترین اصلاح کننده های قیر و آسفالت بشمار می روند. پارامتر انحلال پذیری و جرم مولکولی پلیمرهای گرمانرم و لاستیکها نقش مهمی در عملکرد آسفالت و قیر ایفا می کند [۴]. بطور کلی پراکندگی یا سازگاری در شرایط زیر بهینه می شود [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 می دهد [۵]. از این شکل مشاهده می شود که پلیمرهای مختلف در قیر رفتار متفاوتی دارند و می توانند محلول یا نامحلول باشند. پارامتر انحلال پذیری مشخص می کند که آیا پلیمر مورد نظر می تواند نقش دلخواه را ایفا کند. با افزایش جرم مولکولی، عملکرد پلیمر در قیر بهتر می شود ولی انحلال پذیری پلیمر در قیر کاهش می یابد که منجر به جدا شدن فازها می شود. قیر خود یک سیستم چند فازی در حال تعادل است و افزودن پلیمر به قیر اثر معکوسی بر پایداری فازها دارد.

همان طور 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 گرانیوی مناسبی

بنظر می رسد 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 می طلبد.

پلیمرها مهمترین خانواده اصلاح کننده های 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 بالارفتن کیفیت آن و افزایش عمر سرویس دهی پوشش می گردد و در نتیجه هزینه های نگهداری و پوشش دادن مخلوطهای آسفالتی شدت کاهش می یابد.

یادآور می شود که این پلیمرها زمانی بیشترین کارایی و بازدهی خود را دارند که سایر مراحل طراحی راه، از قبیل نوع سنگدانه ها، ساختار و ضخامت لایه ها، 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 ویژه ای 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 داده اند 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 پلی اولفینها دارای  $T_g$  پایینی هستند، مخلوط قیر و پلیمر در دمایی که قیر شکننده است کرنشهای بیشتری تحمل می کند. پلیمرهای با  $T_g$  پایینتر بیشتر خواص شکنندگی قیر را بهبود می بخشند [۴].

مکانیسم اصلاح خواص قیر بوسیله پلیمر در دمای پایین، همان مکانیسم جرم مانند کردن پلیمرهای گرمانرم برای اصلاح خواص ضربه ای آنهاست. در واقع، قیر خود پلیمری گرمانرم بشمار می رود. 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 می دهند و با درشتتر شدن ذرات پراکنده پلی اولفینی، این مقاومت کاهش می یابد [۴]. بنابراین، هر چه فاصله بین ذرات بیشتر یا ذرات درشتتر باشد رفتار شکننده بیشتر مشاهده می شود. اثر اندازه ذرات روی گرانیوی قیر از اهمیت بالایی برخوردار است. هر چه اندازه ذرات کوچکتر باشد، تعداد آنها بیشتر شده و اثر بیشتری روی گرانیوی 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 غیر قطبی

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 مانعتهای فضاپیایی 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].

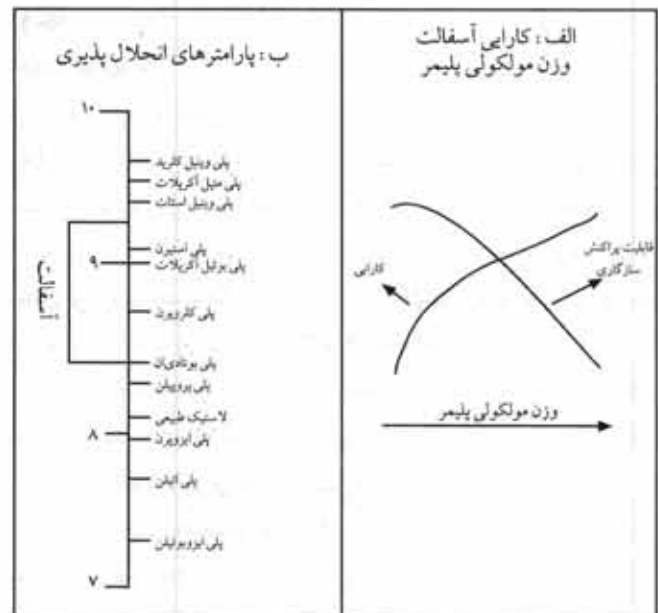
از آنجا که کوپلیمر قطعه‌ای SBS از بهترین اصلاح‌کننده‌های قیر بشمار می‌رود، تحقیق روی اجزای سازنده این کوپلیمر و آمیختن بر این اساس امری منطقی بنظر می‌رسد. بدین ترتیب، پلی بوتادی ان بدلیل داشتن پارامتر انحلال‌پذیری نزدیک به محدوده آن برای قیر و سازگاری و انحلال (متورم شدن) در فاز مالتن و همچنین پلی استیرین بدلیل داشتن پارامتر انحلال‌پذیری 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 گرانی 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 انحلال‌پذیری [۵].

برخورداراند، اما در بهره‌برداری خاصیت الاستیکی ندارند. لاستیکها گرچه در دماهای بهره‌برداری مناسب‌اند، ولی در دمای اختلاط و شکل دهی گرانیروی 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

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 معادله های 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 سازگار کننده از مخلوط کن داخلی ساخت هکه مدل Rheomix ۴۵۰۰ با تیغه های بنبوری 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 شده اند (شکل ۲). تصویربرداری از نمونه ها 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 <sup>2</sup> )	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

### روشها

#### اختلاط قیر و پلیمر

برای تهیه آمیخته پلیمر و سازگار کننده با ترکیب درصدهای متفاوت از مخلوط کن داخلی با سرعت ۶۰ rpm بمدت ۱۰ min در دمای ۱۸۵°C استفاده شد. سپس، نمونه ها از دستگاه منتقل و تا دمای محیط سرد شدند. پس از آن آزمون کشش و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روی نمونه ها 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 شماره های 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 فاصله ای که سوزن استاندارد با ویژگیهای مشخص و در شرایط مخصوص بارگذاری، زمان و دما در درون نمونه نفوذ می کند و برحسب دهم میلیمتر سنجیده می شود [۱۵]. این آزمایش برای تعیین نسبی قیرهای خالص بکار می رود. 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 اندازه گیری

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]:

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

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

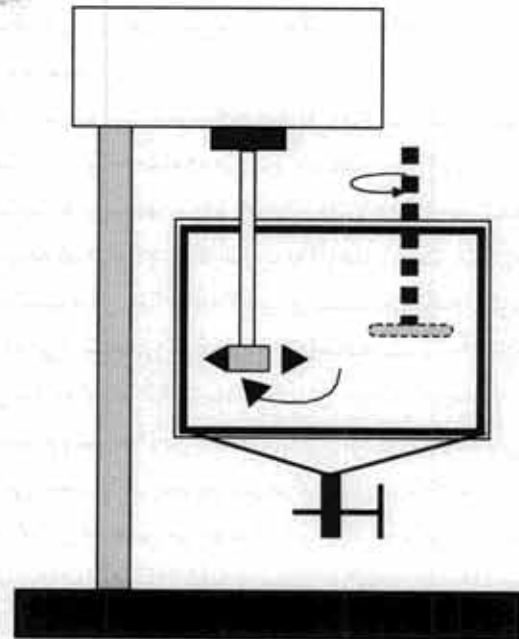
که در آن P میزان نفوذ در ۲۵°C است.

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

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  $55^{\circ}\text{C}$  برای قیر شاهد تا  $63^{\circ}\text{C}$  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

درجه نفوذ نسبت به آمیخته ۳ افزایش می‌یابد، ولی نقطه نرمی تغییر چندانی نمی‌کند. نکته قابل توجه در اینجا افزایش خاصیت بازگشت کشسان آمیخته ۶ و ۷ بویژه نمونه سازگار شده با SBR ۱۵۰۲ است که می‌تواند به بیشتر بودن درصد پلی بوتادی ان در SBR ۱۵۰۲ مربوط باشد. یادآور می‌شود که نتایج افزایش خاصیت کشسانی بر اساس شکل ظاهری آن بدست آمده است.

### شکل شناسی آمیخته‌های تهیه شده و بررسی پایداری آنها

در چرممانندی یک آمیخته قیری همانند آمیخته‌های پلیمری غلظت و اندازه ذرات نقش مهمی را ایفا می‌کند. به طوری که با افزایش غلظت پلیمر و کاهش اندازه ذرات رفتار شکننده کمتر شده و به دماهای پایینتر منتقل می‌شود. بررسی شکل شناسی این آمیخته‌ها می‌تواند در تعیین خواص مخلوط قیر - پلیمر، توزیع اندازه ذرات و پراکندگی نقش بسیار مهمی را ایفا کند. وقتی PS به تنهایی به قیر اضافه شود به علت T<sub>g</sub> بالا، انعطاف ناپذیری زنجیر، جرم مولکولی بسیار زیاد و نیز آروماتیک بودن آن و جذب نکردن فاز مالتن به سختی در قیر حل می‌شود. در آمیخته ۱ مشاهده می‌شود که قطره‌ها بزرگ شده و ناپایداری در بالا و پایین لوله آزمایش بوضوح دیده می‌شود (شکل‌های ۳ و ۴). در آمیخته ۲ مشاهده می‌شود که پایداری در بالا و پایین لوله آزمایش بیشتر شده است، ولی هنوز قطره‌ها تمایل به پیوستن به یکدیگر داشته و در کل قطره‌ها درشت‌اند (شکل‌های ۵ و ۶).

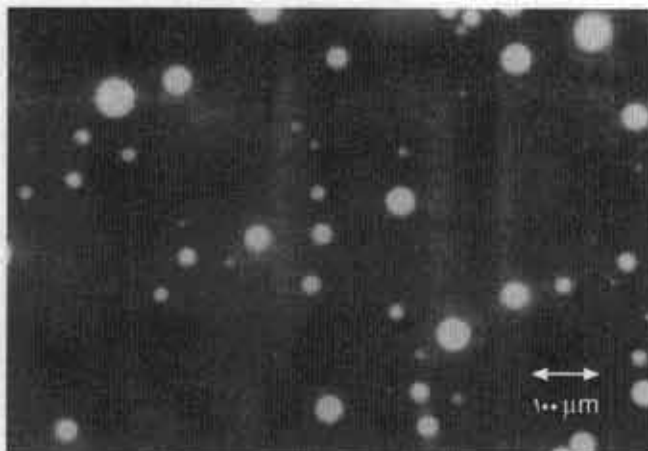
به همین ترتیب در آمیخته ۳ که دارای ترکیب درصد فاز هم پیوسته است [۱۳، ۱۴]، قطره‌ها علاوه بر این که ریز و دارای پراکندگی خوبی هستند (شکل ۷)، در بالا و پایین لوله آزمایش هم، پایداری یکنواختی را نشان می‌دهند (شکل‌های ۸ و ۹). این امر می‌تواند به این دلیل باشد که زنجیرهای فاز لاستیکی پلی بوتادی ان در سرتاسر مخلوط قیر و پلیمر از تحرک ذرات پلی استیرنی کاسته و از بهم پیوستن آنها جلوگیری می‌کند

برخوردارند. در دمای پایین همان مکانیسم چرم مانند کردن پلیمرها برای قیر هم صادق است، بنابراین می‌توان علت کاهش یک درجه‌ای نقطه شکست فراس را توجیه کرد. با افزایش جزء لاستیکی تا ۷۸ درصد در آمیخته ۴، درصد پلی استیرن کاهش یافته و نقش آن در برهم کنش با فاز آسفالتن کاهش می‌یابد. در نتیجه، خواص این آمیخته به نمونه PB خالص (آمیخته ۵) تمایل پیدا می‌کند. چرا که در نمونه PB خالص با توجه به اینکه درگیریهایی بین زنجیری سبب افزایش نقطه نرمی تا ۶۹/۵°C می‌شوند، نمی‌تواند جز با آسفالتن بخوبی ارتباط برقرار کند و بنابراین درجه نفوذ تا ۵۰ افزایش می‌یابد.

در آمیخته ۵ فقط از ۵ درصد پلی بوتادی ان استفاده شده است. این آمیخته بخوبی در قیر حل شده و باعث افزایش قابل توجه نقطه نرمی می‌شود، یعنی از ۵۵°C برای قیر شاهد به ۶۹/۵°C برای آمیخته پلی بوتادی ان می‌رسد. ولی، ملاحظه می‌شود که درجه نفوذ تغییر چندانی نکرده و از ۵۳ به ۵۰ کاهش یافته است. نقطه شکست فراس نیز به دلیل جذب روغن به وسیله فاز لاستیک، یک درجه کاهش را نشان می‌دهد. درجه کارایی برای مخلوط پلی بوتادی ان خالص در قیر سه درجه افزایش را در دمای بالا نشان می‌دهد، ولی در دمای پایین تغییری نکرده است.

مکانیسم بازیابی کشسان (elastic recovery) نقش مهمی در قیرهای اصلاح شده با مواد پلیمری دارد و تغییر شکل ایجاد شده در اثر مرور زمان بطور جزئی یا کامل بازیابی می‌شود. این مکانیسم در آمیخته دوتایی PS/PB کاملاً فعال نیست که می‌تواند ناشی از ناسازگاری این دو پلیمر باشد. بدین منظور، در مرحله بعد از لاستیک SBR به عنوان سازگارکننده استفاده شده است [۱۵، ۱۶].

آمیخته‌های ۶ و ۷ دارای ترکیب درصد فاز هم پیوسته به همراه ۱۰ درصد سازگارکننده SBR ۱۵۰۲ و SBR ۱۰۲۸ است. در این آمیخته‌ها به دلیل کاهش مقدار پلی استیرن نسبت به آمیخته ۳ و همچنین دوفازی شدن فاز لاستیکی در قیر و کاهش برهم کنشهای بین فازی در آنها،



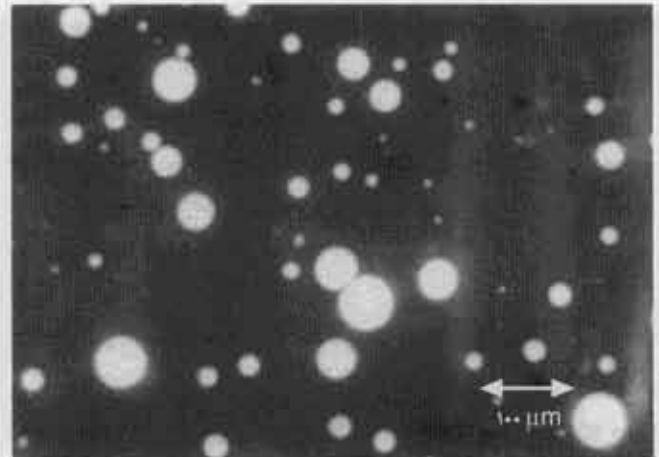
شکل ۴ - بالای لوله پایداری در آمیخته ۱ با قیر ۶۰/۷۰ پالا یسگاه تهران.



شکل ۳ - پایین لوله پایداری در آمیخته ۱ با قیر ۶۰/۷۰ پالا یسگاه تهران.



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



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



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

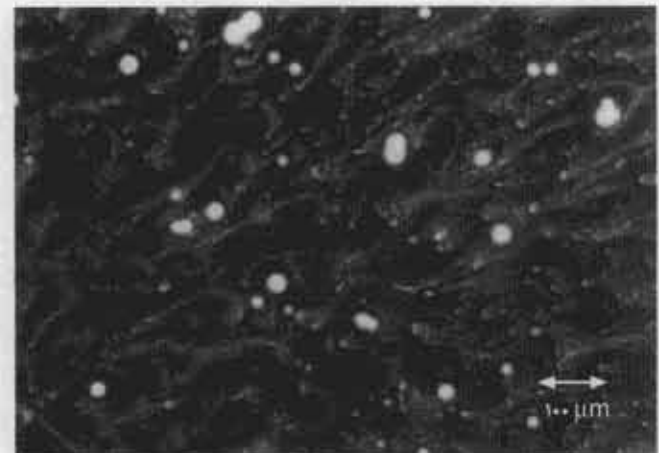


شکل ۶- پایین لوله پایداری در آمیخته ۲ با قیر ۶۰/۴۰ پالایشگاه تهران.

### 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 پالایشگاه تهران.



## مراجع

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.