



مطالعه مورفولوژی و رفتار رئولوژیکی قیر پلیمری حاصل از پسمانده خلاء و ضایعات پتروشیمی

اعظم یوسفی^۱، علی اکبر یوسفی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۸۷۶۱۱۳۵

۲- دانشیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۶/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۶/۲۸

چکیده

در این تحقیق، آمیخته‌های پسمانده پالایش نفت در خلاء با ضایعات پلی‌اتیلن و لاستیک استایرن- بوتادین تهیه شد و رفتار رئولوژیکی و مورفولوژی آنها مطالعه گردید. از آنجایی که قیر ماده پوششی سطوح آسفالتی است و نیروهای اعمال شده بر آن نیز از نوع دینامیک می‌باشد، رفتار دینامیک مکانیکی آن اهمیت زیادی دارد. جهت تعیین مقاومت قیر در برابر شیاردار شدن از داده‌های رئولوژیکی $G^*/\sin\delta$ در فرکانس 10 rad/s استفاده شد. نتایج نشان داد که توابع رئولوژیکی مانند مدول‌های اتلافی، ذخیره و مختلط و گرانیروی مختلط آمیخته‌های حاصله در محدوده مناسبی قرار دارند که نشان دهنده کاهش احتمال ترک در دمای پایین و شیاردار شدن در دمای بالا می‌باشد. نتایج تصاویر مورفولوژی توزیع مناسب ذرات ضایعاتی را در بستر پسمانده تقطیر در خلاء نشان می‌دهد و با توجه به نتایج رئولوژیکی به دست آمده، کاربرد جدیدی برای ضایعات پلیمری مطرح می‌شود.

واژه‌های کلیدی: قیر پلیمری، رئولوژی، مورفولوژی، ضایعات پلیمری، پسمانده خلاء.

Morphology and Rheological Behavior of Polymer-Modified Bitumen from Vacuum Bottom and Wastes of Petrochemical Plants

A. Yousefi, A. A. Yousefi*

¹ Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, South of Tehran Branch, P.O.Box: 1418761135, Tehran, Iran

² Department of Resin and Additives, Institute for Colorants, Paint and Coatings, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

Blends of vacuum bottom residue with wastes of polyethylene and styrene-butadiene rubber were prepared and their morphology and rheological properties were studied. Since the applied stresses on bitumen in asphaltic pavements are dynamic, the dynamic mechanical behavior of bitumen is of a prime importance. Thus the ratio of $G^*/\sin\delta$ at 10 rad/s was used to estimate the resistance of bitumen to rutting. It was found that the values of this ratio and other rheological functions such as loss, storage and complex module are in such a magnitude that cracking at low temperatures and rutting at high temperatures are avoided. The morphological studies showed that the wastes particles had homogeneous dispersion in vacuum residue. Concerning these rheological properties of bitumen it is concluded that a proper application is found for recycling the considered wastes. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 103-113. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Polymer-modified bitumen, Rheology, Morphology, Polymeric wastes, Vacuum bottom.

۱- مقدمه

قیر یکی از مشتقاتی است که از تقطیر نفت خام به دست می‌آید. باقیمانده یا ته‌مانده برج خلاء به عنوان خوراک در ساخت ۲۰ نوع قیر با درجات کارآیی مختلف به کار می‌رود و گرانیوی ته‌مانده برج به نوع نفت خام، دما و فشار برج خلاء در هنگام فرآیند بستگی دارد [۱]. قیر در یک ماده چسبنده و بایندر مناسب برای مصالح جاده است. قیر در دمای اتاق، یک ماده انعطاف‌پذیر با چگالی حدود 1 g/cm^3 می‌باشد، اما در دمای پایین شکننده و در دماهای بالا مثل یک مایع گرانیوی جریان می‌یابد. خواص فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی قیر مستقیماً به ساختار کلونیدی و ترکیبات شیمیایی آن یعنی آسفالتن و مالتن بستگی دارد. آسفالتن‌ها ترکیبات قطبی با وزن مولکولی ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ می‌باشند (بسته به حلال مورد استفاده) که در نرمال هپتان نامحلول هستند و بین ۲۵-۵٪ قیر را تشکیل می‌دهند. از طرف دیگر، مالتن‌ها شامل آروماتیک‌ها، رزین‌ها و ترکیبات اشباع هستند که در هپتان نرمال محلول می‌باشند و وزن مولکولی کمتری دارند [۲-۴].

انواع پلیمر در اصلاح خواص قیر به کار رفته‌اند. همانند اصلاح‌کننده‌های دیگر، پلیمرها نیز دارای مزایا و معایب خاص خود هستند و باید رفتار قیر را به رفتار ایده‌آل نزدیک کنند. پلیمرها به گروه گرمانرم، گرماسخت و لاستیک‌ها تقسیم می‌شوند. پلیمرهای گرماسخت مانند رزین‌های اپوکسی و پلی‌بورتان بندرت در اصلاح قیر به کار رفته‌اند. تعداد محدودی کار تحقیقاتی در این زمینه و تعداد اندکی از قیرهای اصلاح شده با رزین‌های گرماسخت به بازار مصرف راه پیدا کرده‌اند [۵].

در مورد پلیمرهای گرمانرم و لاستیک‌ها، حلالیت پلیمر در قیر و وزن مولکولی پلیمر نقش عمده‌ای در تعیین وسعت اثر پلیمر روی خواص قیر دارند [۶]. پلیمرهای مختلف می‌توانند در قیر محلول و یا نامحلول باشند. عامل حلالیت، سازگاری دو فاز قیر - پلیمر را تعیین می‌کند. با افزایش وزن مولکولی پلیمر، کارآیی [۷] مخلوط قیر- پلیمر افزایش می‌یابد ولی سازگاری دو فاز کاهش می‌یابد و احتمال جدایی فاز افزایش می‌یابد. علاوه بر این، به دلیل پیچیدگی سیستم چندفازی قیر، افزایش پلیمر ساختار درونی این سیستم پیچیده (سیستم کلونیدی) را بر هم می‌زند و باعث رسوب آسفالتن می‌شود. علاوه بر این مسایل و برخی مسایل اقتصادی، برای آنکه یک قیر اصلاح شده با پلیمر بتواند وارد بازار مصرف شود باید شرایط زیر را نیز برآورده سازد [۸]: مخلوط قیر-پلیمر باید حداقل ۷-۵ روز در دماهای بالا پایدار باشد، پلیمر نیز باید در این مدت از نظر حرارتی پایدار باشد و زمان اختلاط طولانی یا دمای اختلاط خیلی بالا، لازم نباشد. تاکنون هیچ پلیمری نتوانسته است تمامی شرایط گفته شده را برآورده سازد. در طی سال‌های متمادی کاربرد پلیمر در قیر فرآیندهای مختلفی بسته به نوع پلیمر، برای افزایش پلیمر به قیر ابداع شده است. برای مثال،

قیرهای اصلاح شده با پلیمرهای ناپایدار حرارتی سریعاً بعد از اختلاط مصرف می‌شوند و یا قیر-پلیمرهایی که تمایل شدید به جدایی فاز دارند قبل از اختلاط با مصالح به طور مداوم هم زده می‌شوند. در صنعت قیر و راهسازی ترجیح داده می‌شود قیر از قبل اصلاح شود و در شکلی که خیلی با قیر معمولی تفاوت نداشته باشد (در دمای اختلاط با مصالح، ویژگی یک سیال نیوتنی و گرانیوی پایینی داشته باشد) به کارخانه آسفالت‌سازی تحویل شود. این یک مزیت فنی است که در تهیه و ابداع مخلوط‌های قیر-پلیمر باید در نظر گرفته شود [۲،۶،۸].

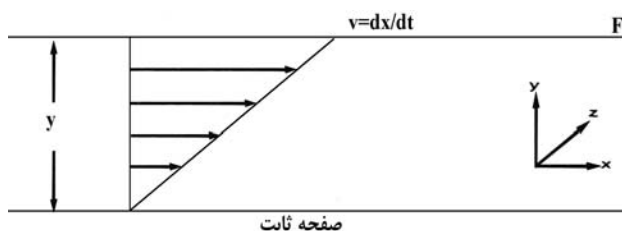
فرکانس و دما از مهمترین عوامل مؤثر بر گرانیوی و مدول مختلط آمیخته‌های قیری هستند. از آنجا که پلیمرها می‌توانند اجزای با گرانیوی کمتر قیر مانند روغن‌های سیر شده را جذب کنند، به آسانی با افزودن اصلاح‌کننده‌های پلیمری می‌توان گرانیوی قیر را افزایش داد. بنابراین، قیرهای اصلاح شده با پلیمر در برابر شیاردار شدن مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهند، ولی در دمای پایین، مقاومت در برابر ترک خوردن آنها نسبتاً کم است. از آنجا که مقاومت در برابر ترک خوردن در دمای پایین و شیاردار شدن در دمای بالا، رابطه نزدیکی با ریزساختار میکروسکوپی و تنش-کرنش دارد [۹،۱۰].

قانون گرانیوی نیوتن به صورت زیر مطرح می‌شود (شکل ۱):

$$\tau = \mu \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{و} \quad \tau = \frac{F}{A}$$

مطابق شکل ۱ در این قانون μ گرانیوی (مقاومت سیالات در برابر تغییر شکل) است. در سیال نیوتنی رابطه بین تنش برشی و نرخ تغییر شکل خطی است (μ ثابت) ولی در سیال غیر نیوتنی رابطه بین تنش برشی و نرخ تغییر شکل غیر خطی است (μ متغیر) [۱۱].

قیرها عموماً سیالاتی غیر نیوتنی هستند که در صنعت، پیوسته تحت تنش‌های گوناگون می‌باشند. در مواقع قالب‌ریزی، گرمایش، سرمایش، انجماد، کشش، برش و غیره بر آنها تنش اعمال می‌شود و آگاهی از تغییرات در خواص آنها الزامی است. قیرها محلول‌هایی کلونیدی هستند که در آن آسفالتن‌ها به کمک رزین‌ها در داخل روغن‌ها شناور می‌باشند. میزان و نحوه پخش آسفالتن در تعیین رفتار رئولوژیکی قیرها مؤثر می‌باشد [۱۲].



شکل ۱: تغییر شکل ناشی از اعمال نیروی برشی ثابت [۱۱].

کاهش می‌دهد. همچنین مشتقات دیگر وینیل استات و همین‌طور جرم مولکولی LDPE روی پایداری و ذخیره‌سازی قیر پلیمری مؤثر است و قیر اصلاح شده با EVA حساسیت کمتری به دما نسبت به قیر اصلاح شده با LDPE دارد [۱۵].

گنزالز و همکاران نیز در تحقیقی رئولوژی و پایداری مخلوط قیر-EVA را بررسی کرده و نشان دادند که پارامترهای رئولوژیکی شامل خواص ویسکوالاستیک قیرهایی با درجه نفوذ ۶۰/۷۰ (قیری با درجه نفوذ بین ۶۰-۷۰) با افزودن EVA نو یا ضایعاتی و یا کولپیمرها مشابه وینیل استات بهبود می‌یابد و احتمال شکستن در دمای پایین و شیاردار شدن در دمای بالا کاهش می‌یابد. خواص ویسکوالاستیک قیر اصلاح شده با ضایعات EVA (اتیلن وینیل استات) نسبت به EVA نو بهتر است. شاید به این دلیل که کربن بلاک موجود در ضایعات مثل یک ماده پرکننده عمل می‌کند. آزمایشات پایداری (دما ۱۶۵°C و به مدت ۲۴ ساعت) و نتایج میکروسکوپی مخلوط‌ها فقط با غلظت ۳٪ پلیمر قابل قبول هستند اما در غلظت ۱٪ مخلوط‌ها برای چهار روز پایدار هستند. نتایج مشخص می‌کند که کارایی این قیرها با غلظت ۱٪ EVA نو و یا بازیابی شده به عنوان بایندر پوشش جاده مناسب هستند [۴].

طبق آزمایشات SHRP^۸، دمایی که در آن $G^*/\sin\delta = 1 \text{ kPa}$ می‌باشد، بیشترین دمایی است که یک بایندر کارایی ویسکوالاستیک را دارد. در اروپای جنوبی بالاترین دمای جاده نزدیک ۶۰°C می‌باشد که ممکن است تأثیرات شیاردار شدن مشاهده بشود و تمام نمونه‌های تولیدی توسط آنان مقدار بسیار بالایی برای $G^*/\sin\delta$ دارند. برای نمونه‌های گنزالز، این دما، بالای ۶۰°C می‌باشد [۴].

جی-ژانگ و همکاران در تحقیقی خواص قیر اصلاح شده با زغال سنگ هوازده و مخلوطی از SBR-زغال سنگ هوازده را بررسی کرده‌اند. مشخص شده است که پایداری ذخیره‌سازی قیر اصلاح شده با زغال هوازده به وسیله افزودن SBR بهبود می‌یابد. زغال سنگ هوازده روی نقطه نرمی و SBR روی خواص قیر در دماهای پایین مؤثر هستند. شکل‌های میکروسکوپی نمونه‌های آنان نیز حاکی از توزیع مناسب زغال هوازده در قیر می‌باشد و آزمایش FTIR نیز یک پیک جدید را در قیر اصلاح شده نشان می‌دهد [۱۶].

اسکار-گنزالز در تحقیقی خواص رئولوژیکی قیر اصلاح شده با انواع PE را بررسی کرده است، نتایج وی حاکی از این است که در تمام دماها و تمامی نمونه‌های قیر-پلیمر، مدول اتلافی بیشتر از مدول ذخیره می‌باشد یعنی $G' > G''$ و برای مایعات پلیمری همگن نیز اثبات شده است که $G'' \propto \omega$ و $G' \propto \omega^2$ در دمای ۷۰-۳۰°C مشخص می‌کند که پاسخ گرانرو ($G' > G''$) برای تمام نمونه‌ها برقرار است. گرانروی مختلط و مدول ذخیره با افزودن پلیمر،

همان‌طور که اشاره شد فرکانس و دما از مهمترین عوامل مؤثر بر گرانروی و مدول مختلط آمیخته‌های قیری هستند. مطابق اصل بولتزمن می‌توان فرکانس بالا را مانند دمای پایین و برعکس در نظر گرفت. در نتیجه، اثر افزایش فرکانس در مدول، مشابه کاهش دما عمل می‌کند و باعث افزایش مدول مختلط قیر پلیمری می‌شود [۱۰].

رفتار ویسکوالاستیک قیر و آمیخته‌های قیر و پلی‌اتیلن بازیافتی محدوده وسیعی از فرکانس مورد مطالعه قرار گرفته است. بر اساس مشاهدات میکروسکوپی ذرات پلی‌اتیلن در قیر معلق‌اند و توزیع شعاع ذرات در قیر ۲۵-۵ میکرومتر است. افزون بر این مشاهده شده است که ذرات در قیر کاملاً متورم هستند. این شکل‌شناسی به برهمکنش‌های فیزیکی نسبت داده شده است. همچنین، مشاهده شده که با افزودن تنها یک درصد پلی‌اتیلن، رفتار ویسکوالاستیک قیر به شدت تغییر می‌کند [۱۰]. در تحقیقی، اثر انواع پلی‌اتیلن (LDPE, LLDPE, HDPE) و SBR و لاستیک پلی‌بوتادین PBR را بر خواص قیر بررسی کرده است. نتایج نشان داده است که مخلوط‌های SBR با قیر بهترین بازیابی کشسان را دارند و آمیخته‌های SBR و PE مؤثرترین آمیخته برای بهبود خواص قیر هستند [۷].

ناوارو و همکاران به دلیل قیمت بالای مواد پلیمری و از طرفی مناسب بودن این مواد برای اصلاح قیر، از ضایعات پلیمری برای اصلاح قیر استفاده کرده‌اند و این کار را از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی مناسب می‌دانند. آنان در تحقیق خود تأثیر شرایط فرایندی مخصوصاً دما را بر رفتار رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده با خرده لاستیک بررسی کرده و بهترین شرایط دمایی را ۲۱۰°C تعیین کرده‌اند [۳].

از ضایعات لوله‌های PVC به عنوان پرکننده‌های نرم (تقریباً ۱۱٪) محصولات قیری برای کاربردهای پوششی استفاده شده است. این ضایعات به صورت ریزساختار در قیر مذاب به طور یکنواخت و همگن پراکنده می‌شوند. در این تحقیق خواص ویسکوالاستیک قیر پایه و مخلوط‌های قیری مثل مدول ذخیره^۱، مدول اتلافی^۲ و گرانروی دینامیکی مطالعه شد. نتایج نشان داده‌اند که ضایعات PVC این عوامل را در مورد مخلوط‌های قیری بهبود می‌بخشد [۱۳].

گارسیا مورالس و همکاران در تحقیقی با ضایعات مواد پلیمری به این نتیجه رسیده‌اند که قیرهای پلیمری کارایی پوشش‌ها را در دماهای بالا و پایین بهتر می‌کنند و به دلیل قیمت بالای پلیمرها استفاده از پلیمرهای بازیابی توصیه شده است [۱۴].

حسین و همکاران تأثیر جرم مولکولی LDPE و EVA بر خواص رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده با پلیمر را بررسی کرده و نشان دادند که پلیمرها خواص رئولوژیکی قیر پایه را بهبود می‌بخشند و LDPE انرژی فعال‌سازی جریان (Ea)^۳ را افزایش، ولی EVA این انرژی را

- 1- Storage modulus
- 2- Loss modulus
- 3-Flow activation energy

4- Strategic highway research program

(PE-Waste) از واحد HDPE پتروشیمی بندر امام می‌باشد، این ماده ضایعاتی پلیمری، با وزن مولکولی کم و واکسی مانند در واحد شستشو با هگزان ایجاد می‌شود. در جدول ۱ برخی خواص مواد اولیه مورد استفاده ارائه شده است.

همچنین از دستگاه‌های دیسپرسر مدل پلی‌ترون ۶۰۰۰، همزن PT-DA 3030/2، مخلوط کن پلی میکس، رنومتر چرخشی مدل Anton Paar-MCR300 و برای مطالعه تصاویر مورفولوژی از میکروسکوپ نوری مدل Jenapol استفاده شد.

۲-۲- روش کار

عملیات اختلاط با نمونه‌های ضایعات پلیمری و پسمانده تقطیر در خلاء با درصدهای مختلف مطابق جدول ۲ با استفاده از مخلوط‌کن آزمایشگاهی، دیسپرسر مجهز به همزن همراه با مخلوط کن مجهز به یک همزن چهار پره، در مدت زمان اختلاط ۴۵ دقیقه و دمای 180°C و با سرعت 12000 دور بر دقیقه انجام گرفت، همین‌طور برای مطالعه خواص ویسکوالاستیک مخلوط‌های حاصله از رنومتر چرخشی استفاده شد.

مخصوصاً در مورد پلیمرهای HDPE / EPDM و HDPE افزایش پیدا می‌کند. مدول مختلط پلیمرها در دماهای پایین کمتر از مدول مختلط قیر می‌باشند، توابع دینامیکی مخلوط‌ها نیز به ترتیب زیر مشاهده شده‌اند [۱۷].

HDPE/Bitumen > HDPE-EPDM / Bitumen > LDPE-EPDM / Bitumen > EPDM / Bitumen > LDPE / Bitumen
با توجه به اینکه تحقیقاتی در زمینه استفاده از ضایعات تولید پلیمرها و پسمانده خلاء انتشار داده نشده است، در این تحقیق، ابتدا خواص ویسکوالاستیک آمیخته‌های پسمانده خلاء، ضایعات خطوط تولید پلی‌اتیلن و لاستیک استایرن - بوتادین بررسی و سپس پایداری آمیخته‌ها و مورفولوژی آنها مطالعه شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

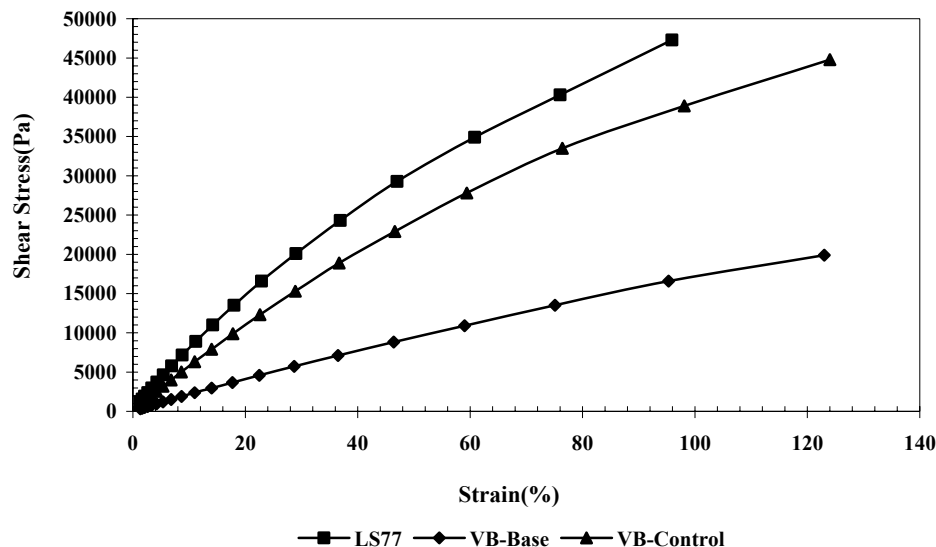
در واحد تولید SBR مجتمع پتروشیمی بندر امام دو ماده ضایعاتی تولید می‌شود که در SBR-waste، ذرات ریز SBR ضایعاتی وجود دارد، دومین ماده، باقیمانده برج خالص‌سازی با n- متیل پیرولیدون (NMP-waste) می‌باشد. این ترکیب، مخلوطی از اجزا شیمیایی مختلف و درصد کمی ذرات ریز SBR می‌باشد. سومین ماده ضایعاتی

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه مورد اختلاط.

نمونه	گرانروی مونی (ML 1+4)	درجه نفوذ (25°C)	نقطه نرمی ($^{\circ}\text{C}$)	گرانروی مختلط (Pa.s)(170°C)	نقطه شکست فراس ($^{\circ}\text{C}$)
VB	-	$400 \leq$	۴۲٫۸	-	-۱۶
PE-Waste	-	-	۱۰٫۶	۱۰٫۴	-
SBR-Waste	۳۶	-	-	-	-
NMP-Waste	-	$400 \leq$	۷	-	-
قیر ۶۰/۷۰	-	۵۳	۵۵	-	-۱۲

جدول ۲: ترکیب درصد مخلوط‌ها.

نمونه	VB (%)	PE-waste (%)	SBR-waste (%)	NMP-waste (%)
پسمانده پایه و شاهد	۱۰۰	۰	۰	۰
LS7	۸۸	۵	۷	۰
L7S	۸۸	۷	۵	۰
LS77	۸۶	۷	۷	۰
LN5	۸۸	۷	۰	۵
N10	۹۰	۰	۰	۱۰
S10	۹۰	۰	۱۰	۰
L10	۹۰	۱۰	۰	۰



شکل ۲: رابطه تنش - کرنش در ۳۰ °C.

با افزایش مواد پلیمری به دلیل جذب روغن‌های موجود در قیر، گرانیوی قیرها افزایش می‌یابد [۱]. با بررسی نمودارهای شکل ۳ همین رفتار برای پسمانده خلاء تأیید می‌شود، گرانیوی نمونه LS77 نسبت به پسمانده خلاء پایه و شاهد افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد (از حدود ۳۰۰-۳۰۰ Pa.s به ۸۰۰۰ Pa.s افزایش یافته است). این گرانیوی در ۳۰ °C عدد بسیار بالایی می‌باشد. البته نمونه S10 دارای گرانیوی بالاتری (حدود ۹۰۰۰ Pa.s) است، که مطلوب‌تر می‌باشد ولی از جهت بررسی خواص فیزیکی، نمونه LS77 دارای کارایی بالاتری می‌باشد [۱، ۱۸]. نمونه N10 شامل ۱۰٪ از ماده ضایعاتی NMP می‌باشد. با توجه به نحوه توزیع ذرات (مورفولوژی) و طیف FTIR مشخص می‌شود که NMP یک ترکیب بسیار پیچیده از مواد آلی و معدنی مختلف می‌باشد [۱۸] و دارای گرانیوی کمی (حدود ۷۰ Pa.s در ۳۰ °C) می‌باشد.

شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند که با افزایش ضایعات پلیمری به پسمانده خلاء مدول‌های اتلافی، ذخیره و مختلط افزایش می‌یابد و در مورد نمونه‌های LS77 و S10 این افزایش از بقیه نمونه‌ها بیشتر می‌باشد. افزایش مدول به معنی افزایش کارایی پسمانده خلاء می‌باشد. در این شکل‌ها مشاهده می‌شود که نمونه N10 باعث کاهش مدول‌ها شده است، یعنی کارایی را کم کرده است و می‌توان نتیجه گرفت که از ماده ضایعاتی NMP نمی‌توان به تنهایی به عنوان اصلاح کننده پسمانده خلاء استفاده کرد. در ضمن، در تمامی نمونه‌ها مدول اتلافی بیشتر از مدول ذخیره آنها می‌باشد. این نتیجه در مورد قیر ۶۰/۷۰ و پسمانده خلاء پایه و شاهد نیز مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد خاصیت گرانیوی نمونه‌ها بیشتر از خاصیت الاستیک و کشسانی آنها می‌باشد.

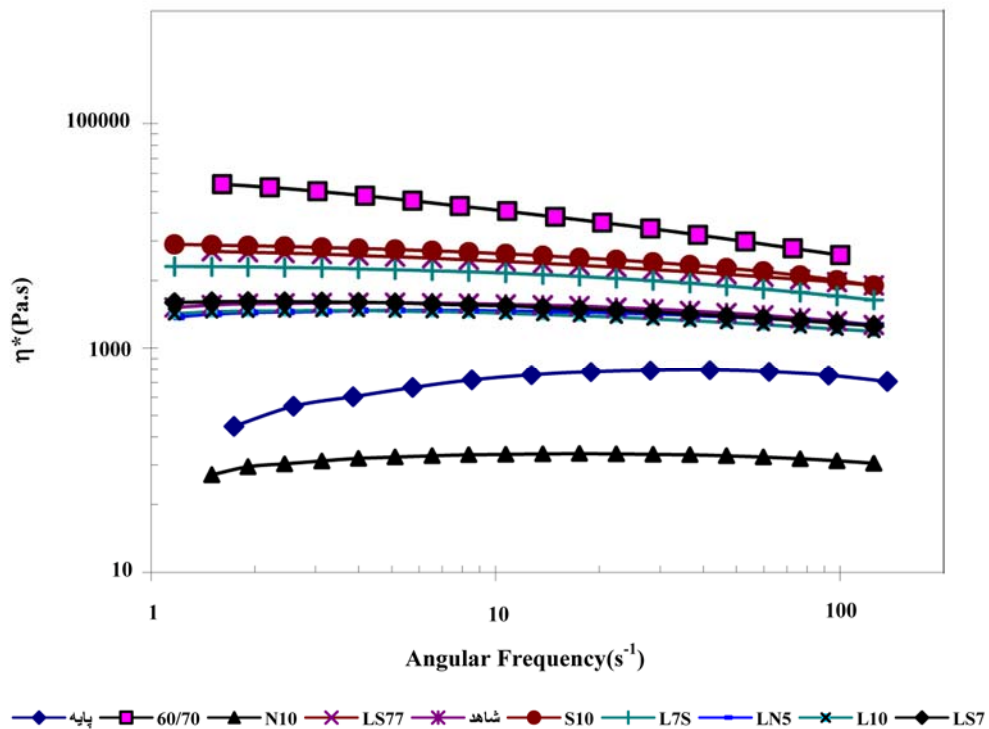
اندازه‌گیری‌های دینامیک - مکانیکی روی نمونه‌های پسمانده خلاء پایه (نمونه‌ای از پسمانده خلاء، که هیچ کدام از مراحل اختلاط را طی نکرده است)، شاهد (نمونه‌ای از پسمانده خلاء، که بدون افزودن ضایعات، تمامی مراحل اختلاط را طی کرده است) و مخلوط‌های اصلاح شده به وسیله ضایعات پلیمری با استفاده از این رئومتر و هندسه صفحات موازی با قطر ۲۵ mm و گاف ۱ mm در ۳۰ °C و فرکانس ۱-۱۰ rad/s انجام شد. پیش از آزمایش روبش فرکانس، با انجام آزمایش روبش تنش^۱، اطمینان حاصل شد که تنش اعمال شده در محدوده ویسکوالاستیک خطی است.

۲- نتایج و بحث

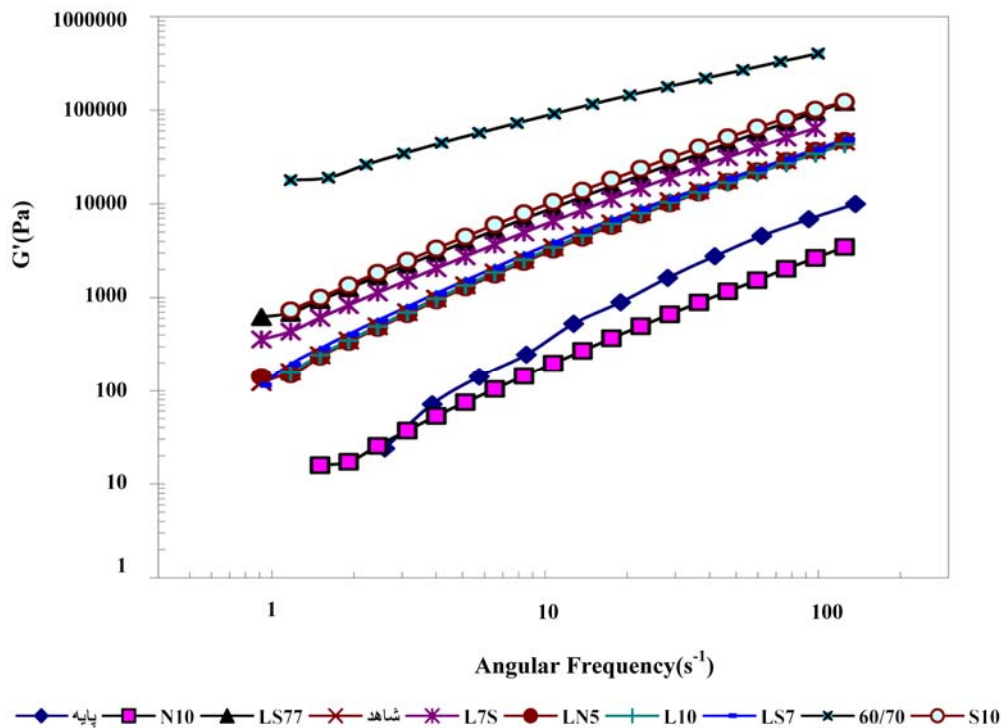
از آنجا که تغییرات شیمیایی پسمانده خلاء در اثر اختلاط و افزودن ضایعات پلیمری باید از یکدیگر متمایز باشند، از پسمانده خلاء پایه و شاهد نیز استفاده شد. خواص ویسکوالاستیک پسمانده خلاء پایه، شاهد، مخلوط‌های ضایعات پلیمری و قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران مانند مدول ذخیره، مدول اتلافی و گرانیوی در دمای ۳۰ °C مطالعه شد.

با توجه به شکل ۲ (رابطه تنش-کرنش در نمونه‌های پسمانده خلاء پایه، شاهد و نمونه LS77 در ۳۰ °C) و مقایسه آن با نمودار تنش-کرنش [۱] مشخص می‌شود که در این دما رفتار نمونه LS77 و نمونه‌های پسمانده خلاء یک رفتار غیرنیوتنی است و سیالیت نمونه‌ها مانند یک سیال تیکسوتروپیک می‌باشد.

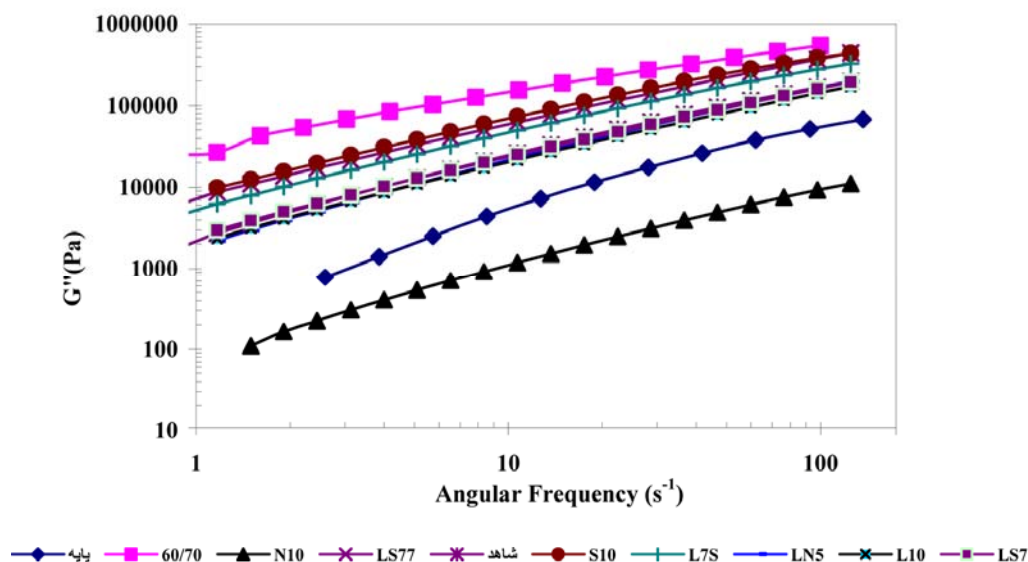
1- Stress sweep



شکل ۳: گرانروی مختلط نمونه‌ها در ۳۰ °C.



شکل ۴: مدول ذخیره نمونه‌ها در ۳۰ °C.



شکل ۵: مدول اتلافی نمونه‌ها در ۳۰ °C.

می‌شود که با افزایش فرکانس یعنی کاهش دما مقادیر G' و G'' در نتیجه G^* افزایش می‌یابند و اثر افزایش فرکانس در مدول مشابه کاهش دما بوده، باعث افزایش مدول مختلط و در نتیجه افزایش نسبت $G^*/\sin\delta$ مخلوط‌های پسمانده خلاء و ضایعات پلیمری می‌شود.

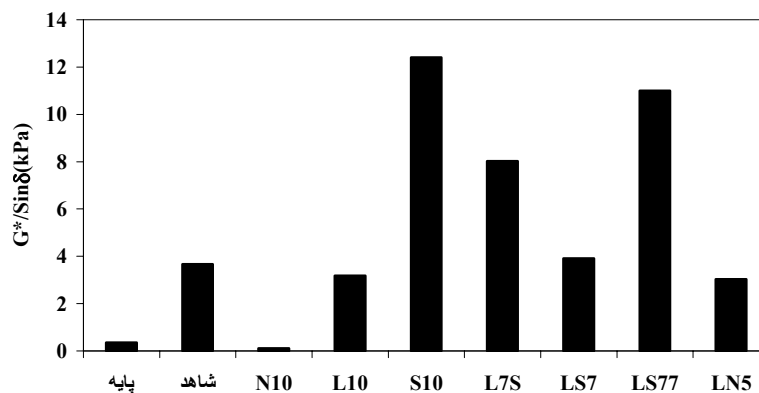
توابع دینامیکی (مدول ذخیره، مدول اتلافی و گرانروی) مخلوط‌ها نیز به ترتیب زیر مشاهده شده‌اند:

$$S10 > LS77 > L7S > Control > LS7 > L10 > Base > N10$$

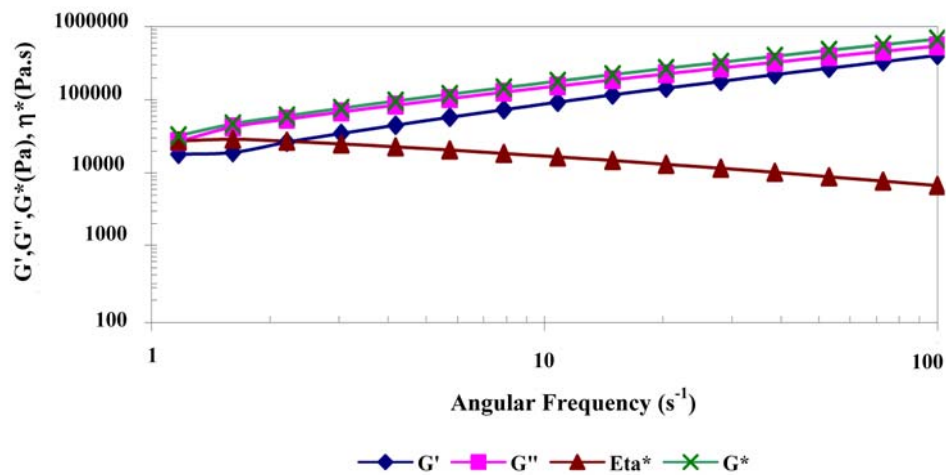
در نتیجه بهترین آمیخته از نظر رئولوژیکی آمیخته S10 می‌باشد زیرا هر چه G^* بیشتر باشد، مقاومت قیر در برابر بروز تغییر شکل دائمی افزایش می‌یابد، اما با توجه به دامنه کارایی بالاتر نمونه LS77 ($PG=106-22$)، این نمونه به عنوان بهترین نمونه در نظر گرفته می‌شود [۱،۱۸].

تحقیقات جدید نسبت مدول مختلط بر سینوس زاویه فاز به دست آمده از رئومترهای چرخشی را جایگزین دو آزمون قدیمی (نقطه نرمی و درجه نفوذ) کرده‌اند و از آن در تعیین کارایی قیر در دماهای بالا و متوسط استفاده می‌کنند [۱۸،۱۹،۲۱]. هر چه G^* افزایش یابد و $\sin\delta$ کاهش پیدا کند، میزان عامل $G^*/\sin\delta$ افزایش می‌یابد و در نتیجه مقاومت قیر در برابر تغییر شکل دائمی زیاد می‌شود [۱،۱۹]. با بررسی شکل ۶ مشخص می‌شود که تمام نمونه‌های تهیه شده به جز نمونه N10 مقدار بسیار بالاتر از یک برای نسبت $G^*/\sin\delta$ در دمای ۳۰ °C نشان می‌دهند. نمونه‌های S10 و LS77 بیشترین مقدار $G^*/\sin\delta$ را در بین دیگر نمونه‌ها دارند. با افزودن ضایعات پلیمری NMP به پسمانده خلاء نسبت $G^*/\sin\delta$ کاهش یافته است.

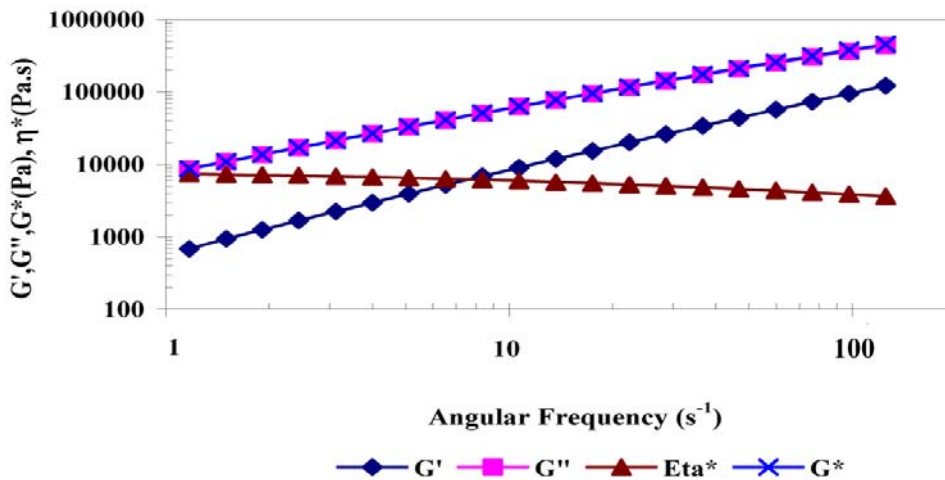
در شکل‌های ۷ و ۸ برای قیر ۶۰/۷۰ و نمونه LS77 مشاهده



شکل ۶: نسبت $G^*/\sin\delta$ نمونه‌ها در ۳۰ °C.



شکل ۷: توابع رئولوژیکی قیر ۶۰/۷۰ در ۳۰ °C.



شکل ۸: توابع رئولوژیکی نمونه LS77 در ۳۰ °C.

می‌کاهد و اثرات مثبتی روی پایداری قیرهای پلیمری در خلال دوره نگهداری در دمای بالا دارد و دیگر اینکه کاهش اندازه ذرات پلیمر، چسبندگی قیر به مصالح را بهبود می‌بخشد و به تر شدن بهتر مصالح توسط قیر و کاهش برهنگی مصالح منجر می‌شود و عمر پوشش را افزایش می‌دهد.

ضخامت لایه قیر موجود در بین مصالح ۱۰-۵ میکرون است. بنابراین، ذرات پلیمر با قطر بیشتر از ۱۰ میکرون اثر منفی روی چسبندگی قیر به مصالح خواهد داشت و ذرات کوچکتر در بین فیلم قیر باقی می‌مانند و فیلم را تقویت می‌کنند. در نتیجه مقاومت قیر را در برابر تنش‌های مکانیکی و حرارتی در طی عمر پوشش افزایش می‌دهند [۱].

با بررسی تصویر مورفولوژی پسمانده تقطیر در خلاء (شکل ۹-الف) مشخص می‌شود که اندازه ذرات کک و آسفالتن موجود در پسمانده تقطیر در خلاء حدود ۱۰ میکرون است. در آمیخته‌های پسمانده تقطیر در خلاء و ضایعات پلی‌اتیلن (شکل ۹-ج) پلی‌اتیلن خیلی خوب در پسمانده تقطیر در خلاء پخش و حل شده است و این می‌تواند به دلیل نزدیک بودن عامل حلالیت پلی‌اتیلن و اجزاء پسمانده تقطیر در خلاء به یکدیگر باشد. پراکندگی مناسب و اندازه ذرات کوچک این ضایعات در بستر پسمانده تقطیر در خلاء می‌تواند دلیل دیگری بر توانایی بیشتر پلی‌اتیلن در جذب روغن فاز مالتن باشد. پراکندگی مناسب ذرات پلی‌اتیلن و اندازه کوچک آنها مزایای مهمی را در پی دارد، اول اینکه کاهش اندازه ذرات از نیروی شناوری روی ذرات



ب



الف



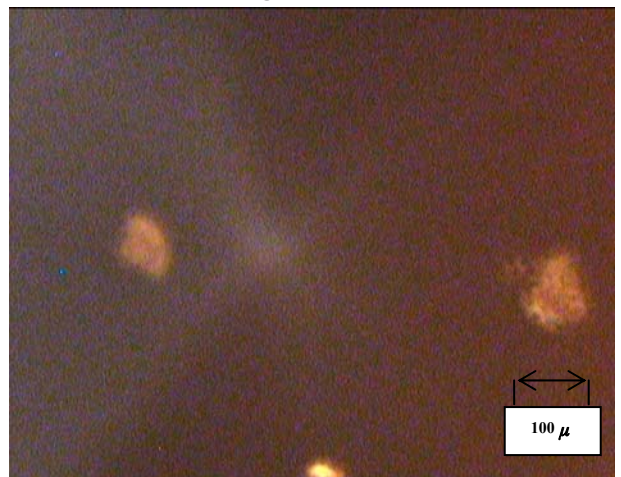
د



ج

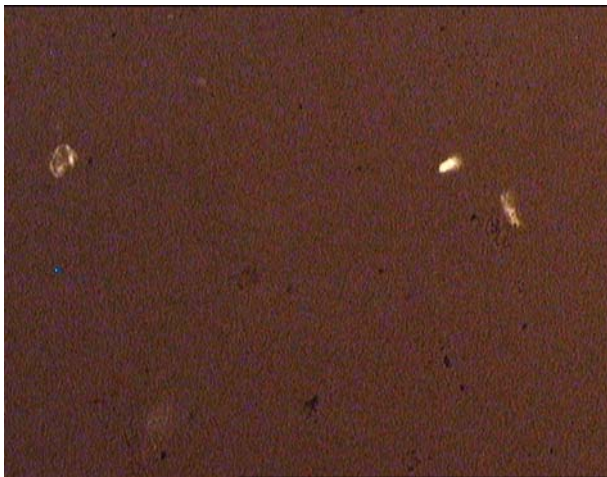


و

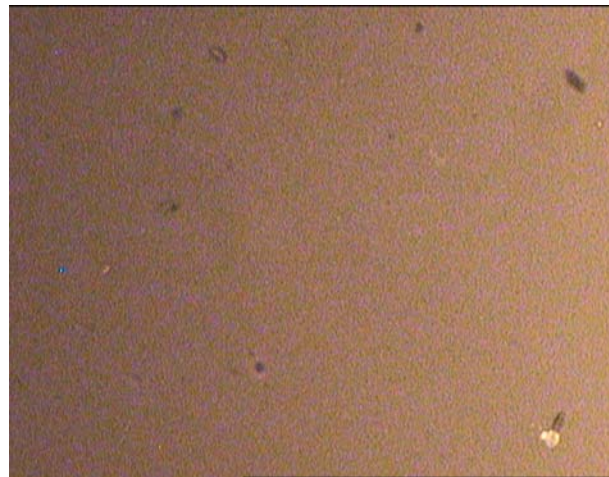


هـ

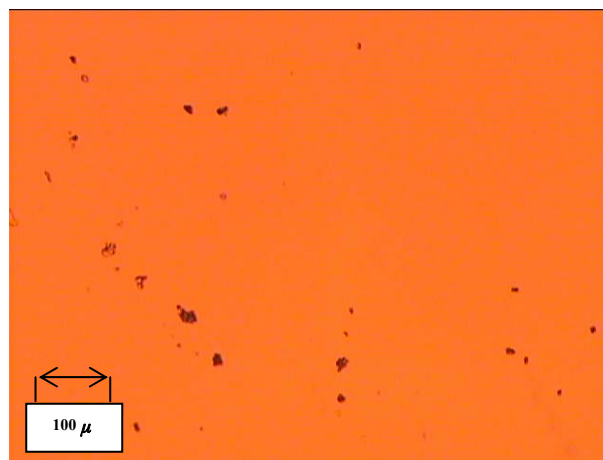
شکل ۹: تصاویر میکروسکوپی پسمانده تقطیر در خلاء (الف) VB (ب) LS77 (ج) L10 (د) N10 (هـ) S10 (و) LN5.



ح



ز



ط

شکل ۹ (ادامه): تصاویر میکروسکوپی پسمانده تقطیر در خلاء (ز: LS7 ح: L7S ط) قیر ۶۰/۷۰.

مقابل ذرات یکسانی است که در ضایعات SBR و NMP وجود دارد. آمیخته‌ها ترکیبی از ضایعات پلی اتیلن و SBR (LS7 و L7S) دارای توزیع یکنواخت و اندازه ذرات کوچک زیادی هستند. در نمونه قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران مطابق شکل ۹-ط، ذرات ریز کک و آسفالتن با اندازه ۱۵-۱۰ میکرون به خوبی مشخص هستند. در شکل ۹-ب، تصویر میکروسکوپی نمونه LS77 وجود ذرات ضایعاتی را با همین حدود اندازه، نشان می‌دهند یعنی از نظر اندازه ذرات و مورفولوژی نمونه LS77 بسیار شبیه به قیر ۶۰/۷۰ است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که عوامل رئولوژیکی شامل خواص ویسکوالاستیکی پسمانده خلاء به وسیله افزودن ضایعات PE و SBR بهبود پیدا کرده و احتمال شکستن در دمای پایین و شیاردار شدن در دمای بالا بویژه برای نمونه‌های S10 و LS77 هر دو کاهش می‌یابد.

در غلظت پایین ضایعات لاستیک استایرن - بوتادین، توزیع یکنواخت و ریز در حدود ۸-۷ میکرون از ذرات وجود دارد ولی در غلظت‌های بالای ضایعات لاستیک استایرن - بوتادین اندازه ذرات درشت‌تر می‌شود (شکل ۹-ه) و زمان اختلاط ۴۵ دقیقه کافی به نظر نمی‌رسد و می‌توان برای داشتن ذرات ریزتر زمان اختلاط را افزایش داد. اندازه ذرات ضایعات NMP خیلی کوچکتر از اندازه ذرات آمیخته‌های تولیدی با ضایعات SBR است (شکل ۹-د). با افزایش درصد ضایعات NMP به دلیل برخورد بیشتر ذرات با یکدیگر، اندازه ذرات نیز بزرگ‌تر شده است ولی در درصدهای پایین تعداد ذراتی که اندازه کمتر از ۱۰ میکرون دارند بسیار زیاد است.

تصاویر مورفولوژی آمیخته‌های مرکب در شکل‌های ۹-و تا ۹-ح نشان می‌دهد وقتی که ذرات NMP همراه ضایعات پلی اتیلن هستند دارای اندازه کوچک‌تر (۳۰ میکرون در نمونه LN5) می‌باشند، نسبت به زمانی که همراه ضایعات SBR هستند. این پدیده به دلیل تأثیر

مناسب نمونه‌ها می‌باشد و این نتیجه نشان دهنده توزیع مناسب ذرات ضایعاتی پلیمری در ماتریس پسمانده خلاء است. با این تحقیق حجم زیادی از ضایعات پتروشیمی جمع‌آوری شده و کاربرد مناسبی برای تولید قیر پلیمری پیدا کردند. در این تحقیق به جای پلیمرهای نو از ضایعات پلیمری استفاده شد که از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر می‌باشد. با حذف فرآیند هوادهی و استفاده از عملیات اختلاط در مصرف انرژی نیز صرفه‌جویی می‌شود.

تمامی عوامل رئولوژیکی محاسبه شده برای نمونه N10 کمتر از مقدار آنها برای نمونه پسمانده خلاء می‌باشد و این به دلیل ترکیبات مختلفی است که در ضایعات NMP وجود دارد. پس می‌توان نتیجه گرفت که کاربرد NMP به تنهایی در تولید قیر پلیمری و بهبود خواص رئولوژیکی پسمانده خلاء صحیح نمی‌باشد. بلکه ضایعات NMP را حتماً باید همراه با ضایعات پلی‌اتیلن و لاستیک استایرن-بوتادین در تولید قیر پلیمری به کار برد. بررسی‌های مورفولوژیکی حاکی از پایداری

۵- مراجع

1. A. Yousefi, Production polymer-modified bitumen from vacuum bottom, PE, SBR and NMP wastes. MSc. Thesis, Depart. Chem. Eng. Islamic Azad University, South of Tehran Branch, (2008)
2. A. A. Yousefi, Ph.D Dissertation. Dept. Chem. Eng. Laval University, Quebec, Canada, (1999).
3. F. J. Navarro, Influence of processing conditions on the rheological behavior of crumb tire rubber-modified bitumen. *J. Appl. Polym. Sci.* 104(2007), 1683-1691
4. O. Gonzalez, M. E. Munoz, A. Santaamaria, M. Garcia-Morales, F. J. Navarro, P. Partal, Rheology and stability of bitumen/EVA blends. *Eur. Polym. J.* 40(2004), 2365-2372.
5. A. A. Yousefi, N. Ramazani, Polymeric Asphalt. Proceedings of the 2nd Iranian Bitumen and Asphalt Conference, Tehran University, (2005), 76.
6. E. J. Barth, Asphalt science and technology. Gordon and Breach Science Publisher, NewYork. (1962).
7. A. A. Yousefi, Rubber-polyethylene modified bitumens. *Iran. Polym. J.* 12(2004), 101-112.
8. A. A. Yousefi, A Yousefi Report of Project no 31713103. Iran Polymer and Petrochemical Institute(2007).
9. O. C. Mullin, E. Y. Sheu, A. Hammami and A. G. Marshall, Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. Springer, NewYork, (2007).
10. A. E. Langroudi, A. A. Yousefi, Study of viscoelastic behavior of bitumen-polyethylene blends. *Iran. Polym. J.* 16(2003), 293-301.
11. A. Babapour, R. Roosta Azad, Fluid mechanics. Sanjesh Publisher, Tehran, (2005).
12. M. R. Barzegari, Preparation and characterization of PS/PB thermoplastic elastomers as bitumen modifier. MSc. Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, (2003).
13. M. A-Halim Abdel-Goad, Waste Polyvinyl chloride-modified bitumen. *J. Appl. Polym. Sci.* 101(2006), 1501-1505.
14. M. G. Morales, P. Partal, F. J. Navarro, F. J. Martinez-Boza, C. Gallegos, Processing, rheology, and storage stability of recycled EVA/LDPE modified bitumen. *Polym. Eng. Sci.* 47(2007), 181-191
15. A. Hussein, M. H. Iqbal, H. I. Al-Abdul Wahhab, Influence of Mw of LDPE and vinyl acetate content of EVA on the rheology of polymer modified asphalt. *Rheologica Acta.* 45(2005), 92-104.
16. J. Zhang, Y. Wul, J. Wang, Y. Wange, Improved properties of weathered coal and SBR/weathered coal compound modified asphalt. *Iran. Polym. J.* 16(2007), 251-259.
17. O. G. Uranga, Rheological properties of bitumen modified with polyethylene and polyethylene based blends. (2002), (http://www.rheofuture.de/papers2002/190902_es_01.pdf)
18. A. Yousefi, A. A. Yousefi, Polymer-modified bitumen using vacuum bottom and wastes of PE and SBR Plants. *Iran. Polym. J.* 21(2008), 235-241.
19. A. A. Yousefi, Rotational rheometers and their applications. *Iran. Polym. J.* 14(2001), 83-92.
20. S. S. Sandyani, Physical classification of Iran's bitumen based on SHRP method. MSc. Thesis, Dept. Civil Eng. Tehran University, (1997).
21. A. A. Yousefi, A. Yousefi, Report of Project no 31713103. Iran Polymer and Petrochemical Institute, (2007)