نشریه علمی پژوهشی
علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۵ (۱۳۹۰)، ۱۴۴ـ ۱۳۷

وزارت علوم تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ

مقایسه اثر پلی‌سولفاید پلیمر و پلی‌سولفاید پلیمر سنتز شده از ضایعات بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های قیری

هانی یزدی ازناوه[۱]، بهزاد شیرکوند هداوند[۲*]، منصور فخری[۳]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد راه و ترابری، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران، صندوق پستی:۴۴۱۶-۱۵۸۷۵
۲- استادیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
۳- استادیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۶-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۷/۲۶ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۱/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

چکیده

قیر خالص که به عنوان پیونده مخلوط آسفالتی به کار برده می‌شود، دارای کاستی‌های زیادی در عملکرد خود می‌باشد. تلاش‌های زیادی جهت رفع این نواقص و اصلاح قیر صورت گرفته است. اصلاح کننده‌های پلیمری قیر رایج‌ترین دسته از موادی هستند که برای اصلاح قیر به کار برده می‌شوند. تحقیقات زیادی برای اصلاح قیر با انواع مختلف پلیمرها و ضایعات پلیمری صورت گرفته است تا ضمن بهبود خواص قیر بتوان هزینه تهیه آن را نیز به حداقل رساند. در این پژوهش پلی‌سولفاید پلیمر(PSP) و پلی سولفاید پلیمر بدست آمده از ضایعات پتروشیمی (wPSP) به عنوان اصلاح کننده قیر با درصدهای وزنی مختلف (۱، ۳ و ۵ درصد) با قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران مخلوط شدند و اثر آنها بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی قیر مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که پلی‌سولفاید پلیمر علاوه بر پراکندگی مناسب در قیر باعث بهبود درجه نفوذ، نقطه نرمی و شاخص نفوذپذیری قیر شد. درجه اشتعال را کاهش داد ولی در قابلیت کشش و درصد افت وزنی قیر تغییری ایجاد نکرد و باعث افزایش گرانروی آمیزه قیری شد. از دیگر نتایج مهم این تحقیق عملکرد خوب wPSP در مقایسه با PSP است که با استفاده از آن به عنوان اصلاح کننده قیر راه حل مناسبی برای رفع یکی از مشکلات زیست محیطی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: قیرهای پلیمری، اصلاح کننده‌های قیر، پلی‌سولفاید پلیمر، خواص مکانیکی، ضایعات پتروشیمی.

Comparing the Effect of Polysulfide Polymer and Polysulfide Polymer Synthesized from Waste on Physical and Mechanical Properties of Bituminous Blends

H. Yazdi Aznaveh[1], B. Shirkavand Hadavand[*2], M. Fakhri[1]

[1] Faculty of civil engineering, Khaje Nasirodin University, P.O.Box: 15875-4416, Tehran, Iran
[2] Departement of Resin and Additives, Institute for Color Science and Thecnology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 18-10-2010 Accepted: 09-02-2011 Available online: 11-09-2011

Abstract

Pure bitumen which is used as a binder for asphalt has some functional limitations. Many works have been done to resolve these problems to develop better bitumen. The polymer modifiers are the most popular substances for these kinds of transformations. Many research approaches have been pursued to improve the bitumen quality as well as production cost reduction. Polysulfide polymer (PSP) which also can be gotten by synthesizing of Petrochemical Wastes (wPSP), is used as a modifier for bitumen in this research. Different weight percentages (1, 3 and 5) of PSP were mixed with Bitumen 60/70 from Tehran Refinery and then physical and mechanical properties of the results were experimented and compared. The results were shown that PSP was dispersed homogenized and increased the penetration, the softening point and also the penetration index. It also decreased the flashing point while the ductility and weight loss percentage stayed the same. The blend viscosity increase was the other result of this research. Using wPSP as oppose to PSP not only was more efficient but also could help to save the environment better. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 137-144© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Polymeric bitumen, Bitumen modifiers, Polysulfide polymer, Mechanical properties, Petrochemical waste.

***Corresponding author: shirkavand@icrc.ac.ir**

۱ـ مقدمه

پوشش‌های آسفالت مورد استفاده در روسازی جاده‌ها اغلب دچار عوارضی می‌شوند که به صورت ترک، ناهمواری و یا ترکیبی از آن دو در سطح راه نمایان می‌شوند. استفاده از روسازی مناسب، باعث افزایش عمر و کیفیت آن می‌شود و برای تهیه این پوشش‌های آسفالتی باید همه عوامل مؤثر در ساخت مورد توجه قرار گیرد [۱،۲].

قیر به عنوان ماده چسبنده، مهم‌ترین عضو تشکیل دهنده در پوشش‌های قیری و آسفالتی می‌باشد. قیر در دمای اتاق یک ماده انعطاف‌پذیر با چگالی حدود ۱ g/cm^3 است، اما در دمای پایین شکننده و در دماهای بالا مثل یک ماده گرانرو جریان می‌یابد [۳،۴]. پلیمرها از جمله موادی هستند که به منظور رفع نواقص قیر به کار گرفته شده است [۵،۶]. پلیمرها نیز مانند اصلاح‌کننده‌های دیگر دارای مزایا و معایب خاص خود هستند و استفاده از آنها باید رفتار قیر را به رفتار ایده‌آل نزدیک کنند. بسته به نوع پلیمر، اثرات متفاوتی را بر روی خواص عملکرد دمای بالا و پایین قیر مانند مقاومت در برابر شیاردارشدن و ترک‌های حرارتی دارند. پلیمرها حساسیت حرارتی قیر، مخصوصاً در دمای بالا که قیر جاری می‌شود، را کاهش می‌دهند تا قیر دیرتر روان شود. این مواد همچنین مقاومت مخلوط‌های آسفالتی را در برابر خستگی بالا برده و چسبندگی قیر به مصالح را افزایش می‌دهند [۷].

به طور کلی پلیمرهای مورد استفاده در اصلاح قیر به سه گروه لاستیک‌ها، پلیمرهای گرمانرم و پلیمرهای گرما سخت تقسیم می‌شوند [۸-۱۰]. لاستیک‌ها فقط در درصدهای پایین قادر به اختلاط با قیر می‌باشند و در درصد های بالا ایجاد آمیزه‌ای گرانرو می‌نمایند که شرایط اختلاط را مشکل می‌سازد. لاستیک‌ها قادرند بخوبی خواص قیر را خصوصاً در دماهای پایین تغییر دهند و این از هر جهت برای مصارف راه‌سازی مناسب می‌باشد. پلیمرهای گرمانرم باعث افزایش سختی قیر و بهبود عملکرد مخلوط آسفالتی در دماهای بالا می‌گردد. از ضعف‌های این نوع پلیمرها ناتوانی در ایجاد یک مخلوط مقاوم در دمای پایین می‌باشد. این پلیمرها فقط در درصدهای بالا قادر به ایجاد یک فاز پیوسته در قیر می‌باشند. الاستومرهای گرمانرم جدیدترین و مؤثرترین پلیمرها برای تغییر خواص قیر خصوصاً برای مصارف راه‌سازی می‌باشند. مشکلات و نارسائی‌هائی که در اختلاط الاستومرها و پلیمرهای گرمانرم با قیر موجود است در این نوع از پلیمرها وجود ندارد. پلیمرهای گرمانرم در دماهای اختلاط و اجرا مشکلی نداشته و از گرانروی مناسبی برخوردار می‌باشند [۱۱-۱۳]. بر روی پلیمرهای گرما سخت تعداد محدودی کار تحقیقاتی انجام گرفته است و مقدار اندکی از قیرهای اصلاح شده با رزین‌های گرما سخت به بازار مصرف راه پیدا کرده‌اند [۱۴].

تولید ضایعات در صنایع مختلف و ایجاد مشکلات زیست محیطی سبب شده است که استفاده از ضایعات پلیمری و یا ضایعاتی که از مواد مختلف دیگر به وجود می‌آید نیز مورد توجه محققین قیر و آسفالت قرار گیرد و به عنوان افزودنی، برای اصلاح قیر به کار برده شود که در این زمینه نتایج مطلوبی نیز به دست آمده است [۱۵-۱۷]. این فعالیت‌ها علاوه بر استفاده از ضایعات پلیمری به هنگام تولید و یا مصرف، استفاده از ضایعات پتروشیمی را هم شامل شده است [۱۸،۱۹].

از جمله ضایعاتی که در صنایع پتروشیمی تولید کننده پلی‌وینیل کلرید (PVC) به وجود می‌آید ضایعاتی است که به هنگام خالص‌سازی اتیلن دی‌کلرید (EDC) تشکیل می‌شود. این ضایعات به صورت مایع سیاه‌رنگی است که کاربرد خاصی نداشته و بخش عمده آن سوزانده می‌شود که باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی جدی می‌گردد. از آنجایی که این ضایعات از ترکیبات دو و یا چند کلره تشکیل شده است امکان تهیه پلی سولفاید پلیمر از این ضایعات وجود دارد.

در پژوهش قبلی با استفاده از برش‌های مختلف این ضایعات، پلی‌سولفاید پلیمر تهیه و از آن برای اصلاح قیر استفاده شد [۱۹]. در این پژوهش از پلی‌سولفاید پلیمر به عنوان اصلاح‌کننده‌ای جدید برای قیر استفاده شده است. همچنین آمیزه‌های قیری با پلی سولفاید پلیمر سنتز شده از ضایعات نیز تهیه و اثرات آنها بر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی قیر، مطالعه و مقایسه شده است.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

در این پژوهش از قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران به عنوان قیر پایه با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ استفاده شده است. پلی‌سولفاید پلیمر (PSP) به کمک هیدروکسید سدیم، گوگرد و بیس-۲-کلرو اتیل فرمال (نوع آزمایشگاهی-شرکت مرک آلمان) تهیه شد. ضایعات سنگین واحد خالص‌سازی اتیلن دی‌کلرید به عنوان مونومر و از هیدروکسید سدیم، گوگرد (نوع صنعتی-داخلی) برای تهیه پلی سولفاید پلیمر از ضایعات پتروشیمی (wPSP) استفاده شد.

جدول ۱: مشخصات قیر پایه.

نوع قیر	شرکت سازنده	چگالی g/cm^3	درجه نفوذ 0.1 mm	نقطه نرمی °C	کشش‌پذیری cm
۶۰،۷۰	پالایشگاه تهران	۱،۰۱	۶۴	۵۲	>۱۰۰

۲ـ۲ـ روش کار

۲ـ۲ـ۱ـ تهیه قیرهای پلیمری

اختلاط قیر و اصلاح آن با استفاده از یک مخلوط‌کن با سرعت برش بالا و با استفاده از یک سیستم Polytron 6000 مجهز به همزن PT-DA 3030/2 همراه با مخلوط‌کن Polymix ساخت شرکت کینماتیکا[1] و مجهز به یک همزن چهار پره معمولی انجام گرفت. ابتدا قیر تا دمای ۱۷۰± ۵ °C در گرمخانه گرم شد و به ظرف اختلاط انتقال یافت. سپس دما را تا ۱۸۵ °C افزایش داده و اصلاح کننده با درصدهای وزنی مختلف به آن اضافه شد. عمل همزدن با دور همزن ۱۰۰۰۰ rpm و به مدت ۴۵ دقیقه ادامه یافت. بعد از اتمام عمل اختلاط، قیر پلیمری از طریق شیر تعبیه شده در انتهای ظرف اختلاط خارج شده و در ظروف نمونه‌برداری مناسب برای انجام آزمون‌های مختلف ریخته شد.

۲ـ۲ـ۲ـ آزمون‌های اندازه‌گیری

اندازه‌گیری درجه نفوذ[2] قیر مطابق استاندارد ASTM:D5، برای تعیین سختی نسبی قیر به کار برده شد. طبق تعریف، میزان نفوذ سوزن استاندارد تحت اثر بار وزنه ۱۰۰ گرمی در مدت ۵ ثانیه در قیر ۲۵ °C بر حسب دهم میلی‌متر درجه نفوذ قیر می‌باشد. درجه نفوذ کمتر، نشان دهنده قیر سخت‌تر و درجه نفوذ بیشتر، نشانه قیر نرم‌تر است.

نقطه نرمی[3] قیر توسط روشی به نام حلقه و گلوله[4] بر اساس استاندارد ASTM:D36 اندازه‌گیری شد. بر طبق این روش نقطه نرمی عبارت است از درجه حرارت دمایی که در آن گلوله‌ای با وزن مشخص از حلقه‌ای با ابعاد مشخص که با قیر مورد آزمایش پر شده بود عبور کرده و به سطح تحتانی دستگاه اندازه‌گیری به فاصله ۲۵ میلی‌متر برسد. آزمون تعیین درجه نرمی به منظور مقایسه حساسیت قیرها نسبت به تغییرات درجه حرارت انجام می‌شود. قیری که درجه نرمی آن بیشتر باشد، کمتر در مقابل تغییرات درجه حرارت حساس بوده و درجه نفوذ و یا کندروانی آن کمتر تغییر می‌کند.

آزمون افت حرارتی[5] قیر در واقع معیاری است که فراریت نسبی حلال‌های قیر را در ۱۶۳ °C (درجه حرارت اختلاط قیر و مصالح سنگی برای تهیه آسفالت) نشان می‌دهد. بر اساس استاندارد ASTM:D6 مقداری از نمونه وزن شد و به مدت ۵ ساعت بر روی یک صفحه دوار با سرعت ۵ دور در دقیقه در داخل یک گرمخانه قرار گرفت. در این حالت قیر در مجاورت هوا دچار اکسیداسیون و تغییرات شیمیایی شده و همچنین مواد فرار و روغن‌های قیر نیز تبخیر می‌شود و باعث کاهش وزن آن می‌شود، درصد کاهش وزن نمونه افت حرارتی قیر می‌باشد.

خاصیت انگمی[6] قیر برای اندازه‌گیری میزان چسبندگی قیر بر اساس خاصیت شکل‌پذیری قیر طبق استاندارد ASTM:D113 اندازه‌گیری شد. بر طبق این استاندارد خاصیت شکل‌پذیری قیر عبارت است از مقدار ازدیاد طول یک نمونه قیر قبل از پارگی آن هنگامی که دو انتهای نمونه تحت اثر یک سرعت و دمای معین کشیده شوند. برای این منظور نمونه قیر دارای سطح مقطع یک سانتی‌متر مربع تهیه شد و در دمای ۲۵ °C و با سرعت ۵ Cm/min کشیده شد و مقدار افزایش طول نمونه قیر در لحظه پاره شده بر حسب سانتی‌متر، گزارش شد.

درجه اشتعال قیر طبق استاندارد ASTM D95 انجام شد. برای این منظور قیر مذاب را داخل ظرف مخصوص آزمایش ریخته و اجازه داده شد تا سرد شود، در شروع آزمایش قیر با سرعتی حدود ۱۷-۱۲ °C در دقیقه گرم گردید و هنگامی که درجه حرارت به ۱۷۵ °C رسید سرعت گرم کردن به ۷-۵ °C کاهش داده شد تا درجه حرارت قیر مورد آزمایش به ۲۰۰ °C برسد، دراین هنگام به ازاء افزایش هر ۳ °C، یک بار حرارت شعله از روی سطح قیر عبور داده شد، درجه حرارتی که در آن بخار حاصل در سطح قیر مشتعل شود به عنوان نقطه اشتعال قیر گزارش شد.

مطالعه ریخت شناسی

ریخت شناسی قیرهای اصلاح شده به کمک میکروسکوپ پلاریزه ساخت شرکت بل[7] مدل MPL-15 انجام گرفت. برای این منظور ۵ تا ۱۰ میلی‌گرم از نمونه برروی لام قرار داده شد و به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه در گرمخانه‌ای با دمای ۱۸۰-۱۷۰ °C قرار گرفت و پس از سرد شدن لامل بر روی آن قرار داده شد.

شاخص نفوذپذیری[8] (PI)

به طور کلی حساسیت حرارتی قیر نسبت به دما که تابعی از درجه نفوذ و نقطه نرمی قیر است، شاخص نفوذپذیری قیر نامیده می‌شود. حساسیت حرارتی قیر برای قیرهای مختلف، متفاوت می‌باشد و به روش‌های مختلفی تعیین می‌شود، یکی از این روش‌ها محاسبه حساسیت حرارتی قیر به روش شاخص نفوذپذیری است که از رابطه ۱ به دست می‌آید [۱۴].

$$PI = \frac{1952 - 500 \times \log(Pen_{25}) - 20 \times SP}{50 \times \log(Pen_{25}) - SP - 120} \qquad (۱)$$

که در این رابطه Pen_{25} درجه نفوذ در دمای ۲۵ °C و SP نقطه نرمی قیر اصلاح شده می‌باشد.

1- Kinematika
2- Penetration
3- Softening point
4- Ring and ball
5- Loosen heating
6- Ductility
7- Bel
8- Penetration Index

تعیین گرانروی[1]

رفتار قیر به دما و زمان بارگذاری بستگی دارد. و از آنجاییکه دستگاه رئومتر هم اثرات زمان و هم اثرات دما را می‌تواند مورد ارزیابی قرار دهد، به همین دلیل در این تحقیق برای مطالعه خواص گرانروی آمیزه‌های قیری از رئومتر چرخشی مدل Anton Paar-MCR300 با هندسه صفحات موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله گاف ۰,۱ mm در دماهای ۷۵-۳۰ ^{o}C و بسامد ۱۰۰-۱ rad/s استفاده شد.

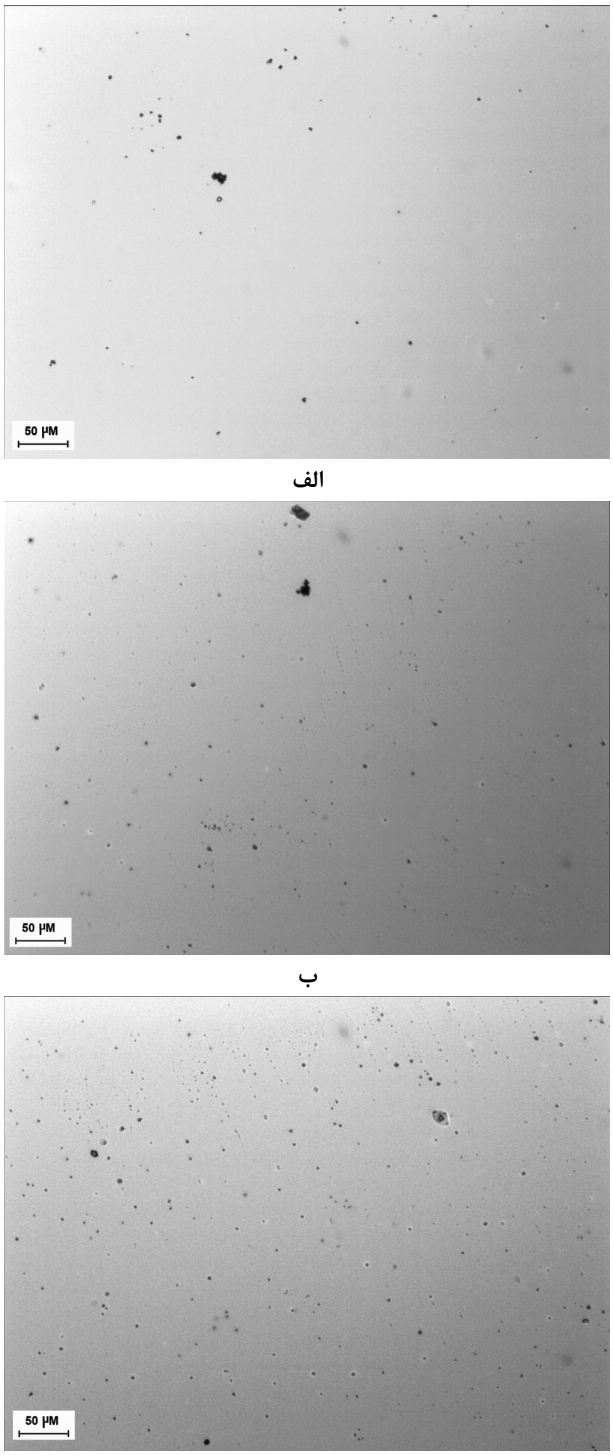
۳ـ نتایج و بحث

۳ـ۱ـ ریخت شناسی

در شکل ۱ نحوه توزیع ذرات PSP در قیر با درصدهای ۱، ۳ و ۵٪ با بزرگنمایی ۱۰۰ و در شکل ۲ حالت پخش ذرات wPSP جامد باقی‌مانده با درصدهای ۱، ۳ و ۵٪ با بزرگنمایی ۱۰۰ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ذرات پلیمری برای هر دو نوع بخوبی پخش شده‌اند و مخلوط یکنواختی را به وجود آورده‌اند و اثری از جدایی فاز پلیمری در آن مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده سازگاری پلی‌سولفاید پلیمر با قیر است. تفاوتی که در مقایسه دو شکل مشاهده می‌شود مربوط به اندازه و شکل ذرات پلیمری در آنها می‌باشد که احتمالا به منشا تهیه آنها بر می‌گردد.

۳ـ۲ـ گرانروی

از جمله عوامل دیگر تعیین کننده در عملکرد آسفالت گرانروی قیر می‌باشد. اولین تاثیر گرانروی در مخلوط‌کردن ترکیبات آسفالت است. هر چقدر گرانروی قیر در زمان اختلاط کمتر باشد آغشته کردن مصالح آسفالت به قیر راحت‌تر است و پخش آسفالت با سرعت و سهولت انجام می‌پذیرد. ازطرف دیگر حساسیت به دما برای پوشش‌های آسفالتی تهیه شده از قیری که در درجه حرارت‌های بالا گرانروی بیشتری داشته باشد کمتر است. در شکل‌های ۳ و ۴ گرانروی قیر با اصلاح کننده‌های PSP و wPSP در دمای ۱۳۵ ^{o}C (دمای اختلاط قیر) نشان داده شده است. همانطور که از نمودارها مشخص است گرانروی نمونه‌های حاوی PSP به میزان کمی افزایش داشته است و در مورد نمونه‌های حاوی wPSP این مقدار نیز کمتر از PSP می‌باشد. این نتایج حاکی از آن است که گرانروی در حد مناسبی بوده و در زمان اختلاط مشکلی را به وجود نمی‌آورد. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش پلی سولفاید پلیمر به قیر و تهیه آسفالت از آن منجر به تولید پوشش آسفالتی می‌شود که در دماهای بالا حالت خمیری به خود نمی‌گیرد و در برابر شیار جای چرخ در اثر فشار تردد و سنگینی وسایل نقلیه و همچنین قیرزدگی آسفالت مقاوم می‌باشد.



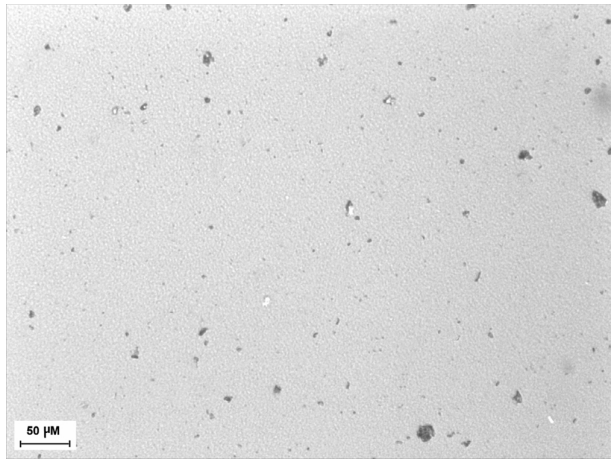
الف

ب

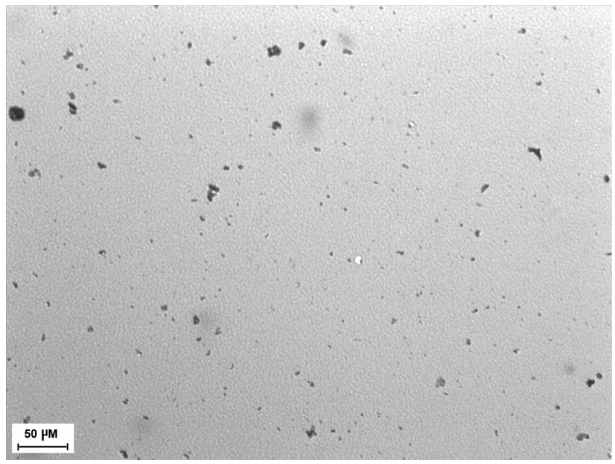
ج

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی آمیزه‌های قیری تهیه شده با پلی‌سولفاید پلیمر با بزرگنمایی ۱۰۰ و درصدهای الف: ۱٪، ب: ۳٪ و ج: ۵٪.

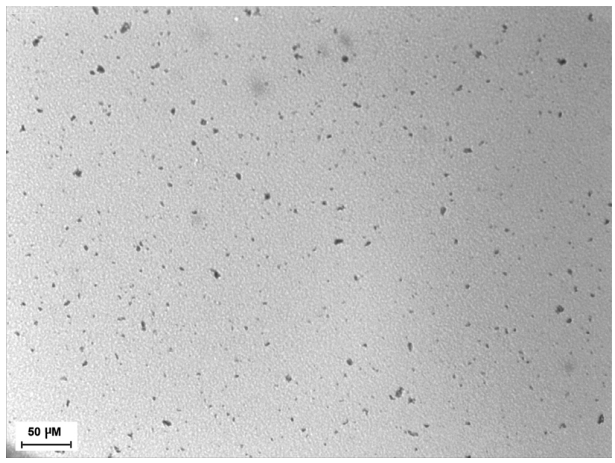
1- Viscosity



الف

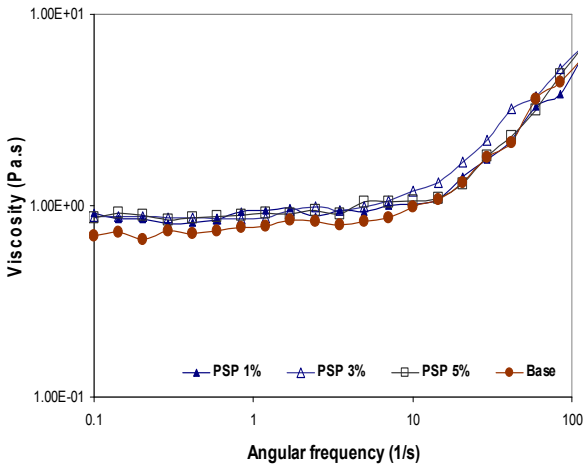


ب

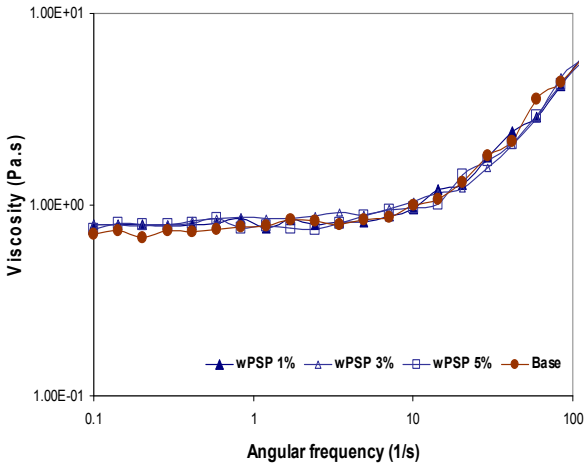


ج

شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی آمیزه‌های قیری تهیه شده با پلی سولفاید پلیمر تهیه شده از ضایعات با بزرگنمایی ۱۰۰ و درصدهای الف: ۱٪، ب: ۳٪ و ج: ۵٪.



شکل ۳: نمودار گرانروی PSP در دمای ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد.

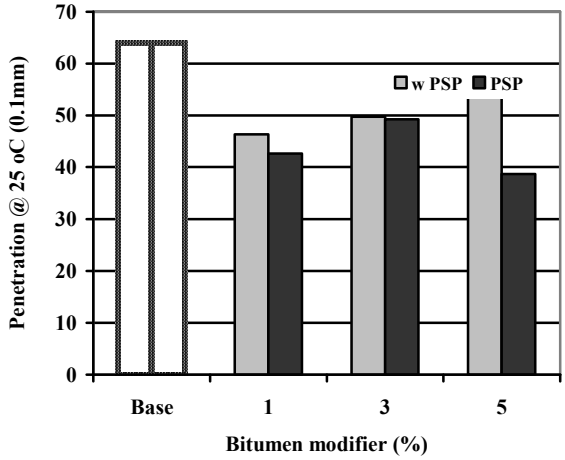


شکل ۴ : نمودار گرانروی wPSP در دمای ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد.

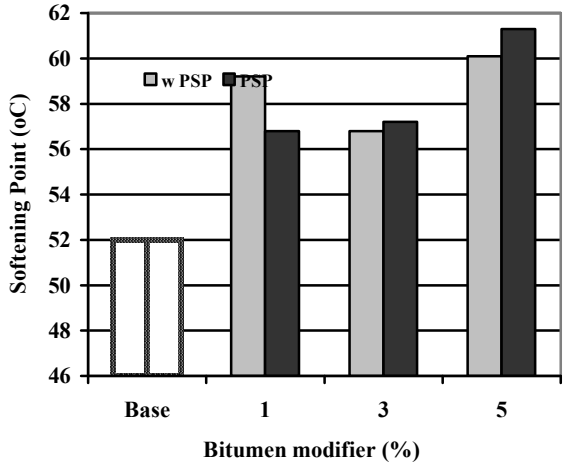
۳ـ۳ـ درجه نفوذ

همان طور که از شکل ۵ مشخص است اصلاح کننده‌های پلی‌سولفاید پلیمر با درصدهای ۱ تا ۵، درجه نفوذ قیر را در مجموع کاهش داده است.

درجه نفوذ برای آمیزه تهیه شده با wPSP با افزایش مقدار پلیمر افزایش می‌یابد که نشان دهنده کاهش گرانروی قیر و در نتیجه نفوذپذیرتر شدن آمیزه می‌باشد. علت آن را می‌توان به کاهش اتصالات شیمیایی قیر با wPSP نسبت داد که احتمالا با افزایش میزان پلیمر، احتمال اتصال زنجیرهای پلیمری به یکدیگر بیشتر شده و از میزان ارتباط آنها با قیر کاسته می‌شود. اما برای PSP در نمونه ۳٪ افزایش درجه نفوذ و با افزایش آن تا ۵٪ کاهش درجه نفوذ مشاهده می‌شود. که این روند مشابه با افزودنی‌های لاستیکی برای قیر می‌باشد که با توجه به حالت لاستیکی PSP انتظار آن نیز می‌رفت.



شکل ۵: اثر اصلاح کننده‌های پلی سولفایدی بردرجه نفوذ قیر ۶۰/۷۰.



شکل ۶: اثر اصلاح کننده‌های پلی سولفایدی برنقطه نرمی قیر ۶۰/۷۰.

اگرچه هر دو نوع پلیمر به کار برده شده از خانواده پلی سولفاید پلیمر محسوب می‌شوند ولی ترکیبات دو و یا چند کلره موجود در ضایعات سبب تولید پلی سولفاید پلیمرهایی با ساختار متفاوت با ساختار پلی‌سولفاید پلیمر معمولی می‌شود که قطعا نتایج متفاوت‌تری را سبب می‌شوند.

۳ـ۴ـ نقطه نرمی

نتایج به دست آمده از آزمون نقطه نرمی آمیزه‌های قیری نشان دهنده افزایش آن برای تمامی نمونه‌ها نسبت به قیر پایه می‌باشد (شکل ۶). این امر نشان دهنده آن است که آمیزه‌های قیری پلی سولفاید پلیمر از هر دو نوع نسبت به قیر پایه در مقابل تغییرات درجه حرارت از حساسیت کمتری برخوردار می‌باشند. کمترین حساسیت برای آمیزه‌های ۵٪ مشاهده می‌شود. نکته قابل توجه و حائز اهمیت در مورد نمونه ۱٪ از wPSP می‌باشد که با وجود درصد کم آن به طور قابل توجهی نقطه نرمی را افزایش داده است که در مورد درجه نفوذ نیز بیشترین کاهش را سبب شده است. علت این امر می‌تواند درگیر شدن اجزای قیر با اصلاح کننده با برقراری پیوندهای شیمیایی به دلیل وجود گروه‌های عاملی تیول (SH-) انتهایی در پلی سولفاید پلیمر باشد.

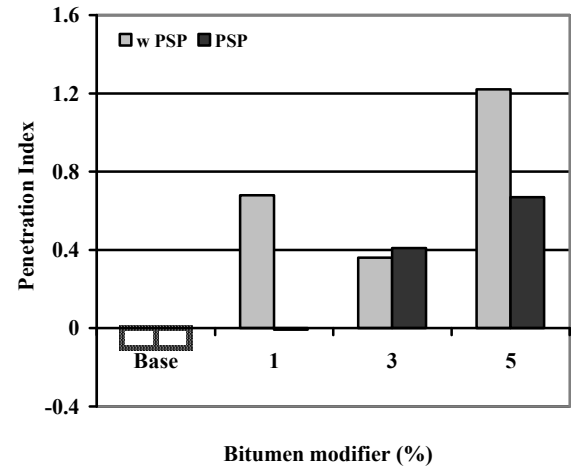
با افزایش درصدهای بیشتر wPSP احتمال به هم‌چسبیدن زنجیره‌های پلیمری به یکدیگر نیز وجود دارد که باعث درگیر شدن کمتر با اجزای قیر به طور نسبی می‌باشد. از آنجاییکه در این تحقیق مقایسه‌ای بین PSP و wPSP به عنوان اصلاح کننده قیر صورت گرفته است و هدف اصلی استفاده از wPSP در اصلاح قیر می‌باشد، لذا تغییراتی که این اصلاح کننده نسبت به قیر پایه ایجاد می‌کند بیشتر حایز اهمیت می‌باشد و امکان استفاده از ضایعات را توجیه می‌کند.

۳ـ۵ـ شاخص نفوذپذیری

شاخص نفوذپذیری که با استفاده از نتایج آزمون‌های نقطه نرمی و درجه نفوذ بدست می‌آید، برای طبقه بندی قیر مورداستفاده قرار می‌گیرد. مقدار PI می‌تواند برای سفتی قیر در هر دما و زمان بارگیری بکارگرفته شود. همچنین می‌تواند مشخص کننده نوع ذرات در آمیزه‌های قیری در حد محدودی باشد. نمونه‌های بارز PI در جدول ۲ نشان داده شده است [۲۰]. اصلاح پلیمری قیر باعث کاهش حساسیت به دما در قیر می‌شود. مقادیر کم PI مشخص‌کننده حساسیت بالای قیر به دما می‌باشد. مخلوط آسفالت متشکل از قیر با PI بالا نسبت به ترک خوردگی در دمای پایین و نسبت به تغییر شکل بیشتر مقاوم هستند[۲۱]. در شکل ۷ مقادیر شاخص نفوذ محاسبه شده، نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷ بهترین PI با مقدار ۰,۶۷ برای آمیزه با ۵ درصد پلی‌سولفاید پلیمر و ۱,۲۲ برای ۵ درصد پلی‌سولفاید پلیمر تهیه شده از ضایعات به دست آمد. مقدار PI بیشتر دلالت بر مقدار کم حساسیت حرارتی قیر دارد و بیانگر این است که قیر یاد شده می‌تواند در مناطق با اختلاف دمای زیاد خواص مطلوب‌تری از خود نشان دهد.

جدول ۲: مقادیر نوعی شاخص نفوذ[۲۰].

نوع قیر	شاخص نفوذ (PI)
قیر دمیده	>۱
قیرهای پوششی متداول	۱- تا ۱+
قیرهای حساس به درجه حرارت	<-۱



شکل ۷: اثر اصلاح کننده برشاخص نفوذپذیری قیر ۶۰/۷۰.

۳ـ۶ـ خاصیت انگمی قیر

قیرهای مورد استفاده در تهیه آسفالت باید از چسبندگی کافی برخوردار باشند تا بتوانند دانه‌های شن و ماسه را آغشته کرده و در کنار هم نگه دارند بنابراین قابلیت شکل‌پذیری که به درجه سختی قیر وابسته است از موارد مهم انتخاب قیر می‌باشد. اصلاح قیر باید به صورتی انجام پذیرد که با شرایط آب و هوایی مورد نظر مطابقت داشته باشد. قیری که خاصیت انگمی کمی داشته باشد سخت و شکننده می‌شود و قابلیت تحمل سرما را نداشته و بر روی پوشش آسفالتی تهیه شده از آن ترک ایجاد می‌شود. نتایج بدست آمده از آزمون قابلیت کشش (جدول ۳) برای بررسی خاصیت انگمی آمیزه‌های قیری حاکی از آن است که تمامی نمونه‌ها دارای قابلیت کشش بالای ۱۰۰ سانتی‌متر می‌باشند که در حد استاندارد می‌باشد مگر در نمونه ۵٪ آمیزه قیری پلی سولفاید پلیمر که ۹۰ سانتی‌متر است. نتایج به دست آمده حاکی از خاصیت لاستیکی و ایجاد ارتباط پلی سولفاید پلیمر با ترکیبات قیر بوده که باعث عدم گسستگی آمیزه در اثر کشش می‌شود. همچنین مشخص است که با افزایش مقدار اصلاح‌کننده از قابلیت کشش کاسته می‌شود و استفاده از درصدهای بالاتر مناسب نمی‌باشد.

۳ـ۷ـ افت حرارتی قیر

قیر معمولی بر اثر مرور زمان با از دست دادن مواد فرار خود سخت و شکننده می‌شود که اصطلاحا پدیده پیر شدن اتفاق می‌افتد. یک اصلاح کننده مناسب باید توانایی آنرا داشته باشد که مانع انجام این پدیده و یا باعث تاخیر آن شود. دمای پخت آسفالت که حداکثر خروج مواد فرار قیر و ایجاد پدیده سخت شدن قیر در این مرحله صورت می‌گیرد، ۱۶۳ درجه سانتی‌گراد است که با اندازه‌گیری افت حرارتی در این دما می‌توان به قابلیت اصلاح کننده در جلوگیری از خروج این ترکیبات پی‌برد. در جدول ۳ نتایج به دست آمده از آزمون افت حرارتی قیر برای آمیزه‌های تهیه شده گزارش شده است. این نتایج نشان دهنده آن است که

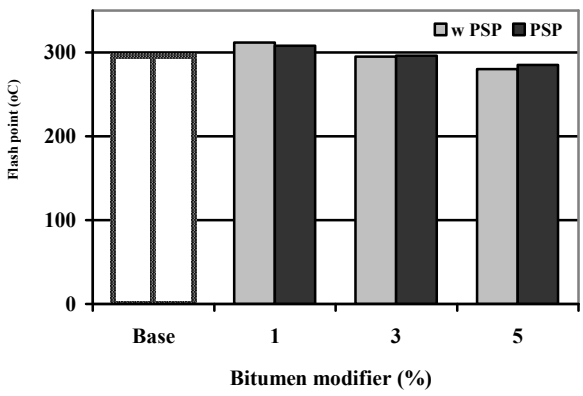
جدول ۳: اثرات اصلاح کننده پلیمری بر قابلیت کشش و افت وزنی قیر ۶۰/۷۰ .

نوع اصلاح کننده	درصد اصلاح کننده قیر	قابلیت کشش (Cm)	افت وزنی (٪)
PSP	۰ (پایه)	۱۲۳	۰,۰۲
	۱	۱۱۲	۰,۰۲
	۳	۱۰۲	۰,۰۲
	۵	۹۰	۰,۰۲۷
wPSP	۰ (پایه)	۱۲۳	۰,۰۲
	۱	۱۱۸	۰,۰۲۶
	۳	۱۱۰	۰,۰۲۷
	۵	۹۸	۰,۰۲۷

اضافه کردن پلی‌سولفاید پلیمر به قیر باعث جلوگیری از کاهش وزن قیر در اثر خروج حلال‌های قیر و در نتیجه مانع از سخت شدن قیر و از خرابی‌های رویه آسفالتی که علت آن سخت شدن تدریجی قیر است، جلوگیری می‌کند. علت این امر شاید این است که پلی سولفاید پلیمر به دلیل جذب اجزای با وزن مولکولی کم قیر، درصد مواد فرار آن را کاهش می‌دهد.

۳ـ۸ـ درجه اشتعال

درجه اشتعال قیر حداکثر دمایی است که قیر بدون خطر آتش‌سوزی می‌تواند گرم شود. همانطور که از داده‌های شکل ۸ مشخص است با اضافه شدن ۱ درصد از هر کدام از اصلاح کننده‌ها به قیر درجه اشتعال نسبت به قیر پایه افزایش یافته ولی با ۳ درصد پلیمر تغییری نداشته و با ۵ درصد پلیمر مقادیر درجه اشتعال به میزان اندکی کاهش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از هر یک از اصلاح کننده‌ها با درصدهای به کار برده شده موجب آتش گرفتن به هنگام تهیه و اختلاط نمی‌شود و از حد استاندارد (۲۳۲ $^{\circ}C$) بالاتر می‌باشند.



شکل ۸: اثر اصلاح کننده قیر بردرجه اشتعال قیر ۶۰/۷۰.

۴ـ نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشات قیر اصلاح شده با پلی‌سولفاید پلیمر و پلی سولفاید پلیمر به دست آمده از ضایعات مشخص شد که افزودن این پلیمرها، با افزایش نقطه نرمی و کاهش درجه نفوذ قیر همراه است که باعث بهبود خواص قیر در دمای بالا و در نتیجه کاهش شیاردار شدن آسفالت در مناطق گرمسیر می‌گردد. شاخص نفوذپذیری قیر با افزایش این مواد به قیر بالا می‌رود که نشان دهنده حساسیت حرارتی کم قیر به دست آمده است و نتایج گرانروی به دست آمده از قیر اصلاح شده که بیشتر از گرانروی قیر پایه است تاییدی بر عملکرد مناسب آن در گرما می‌باشد. افزودن پلی سولفاید پلیمر و پلی‌سولفاید پلیمر بدست آمده از ضایعات در قابلیت کشش قیر پایه تأثیر قابل ملاحظه‌ای را ایجاد نکرد که نشان دهنده آن است که باعث کاهش چسبندگی قیر نمی‌شوند. درجه اشتعال قیر اصلاح شده نسبت به قیر پایه افزایش یافت و یا تغییری نکرد که این امر حاکی از عدم شعله‌ور شدن آن به هنگام مخلوط کردن می‌باشد. افت وزنی قیر نیز تغییر چندانی نکرد که این امر نشان دهنده عملکرد این مواد در جلوگیری از کاهش وزن قیر و سخت شدن تدریجی قیر می‌باشد. در مجموع از نتایج به دست آمده در این تحقیق می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که از پلی‌سولفاید پلیمر می‌توان به عنوان افزودنی در اصلاح قیر استفاده نمود. همچنین با توجه به عملکرد مناسب پلی‌سولفاید پلیمر به دست آمده از ضایعات پتروشیمی کاربرد مناسبی برای این ضایعات شناسایی شد که این کاربرد می‌تواند تا حدی از سوزانده شدن آنها جلوگیری کند و کمکی به حفظ محیط زیست نماید.

تشکر و قدردانی

از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران بخاطر در اختیار گذاشتن تجهیزات و از آقای صادق احسانی برای همکاری‌های بی‌دریغشان تشکر و قدردانی می‌شود.

۵ـ مراجع

1. M. A. Taylor, N. P. Khosla, Stripping of asphalt pavements: state of the art. transportation research record 911, TRB, National Research Council, Washington (DC). 1983, 150-158.
2. S. S. Jamali, M. M. Attar, Investigation on the de-adhesion resistance of bituminous coatings. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 115-122.
3. A. Lyons A, Materials for architects and builders. 3rd Ed, Elsevier Ltd. 2006, 197-209.
4. V. Hadadi, A. A. Yousefi, R. Moeini, M. T. Ganji, M. Khosravi, Bituminous blends for different coating applications. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 7-18.
5. Y. Becker, M. P. Mendez, Y. Rodriguez, Polymer modified asphalt. *Visconsin. Technol.* 9(2001); 39–50.
6. A. H. Fawcett, T. McNally, Blends of bitumen with various polyolefins. *Polymer*. 41(2000); 5315-5326.
7. S. Tayfur, H. Ozen, A. Aksoy, Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers. *Conster. Build. Mater.* 2007;21(2):328-37.
8. A. L. Bull, W. C. Vonk, Thermoplastic rubber/bitumen blends for roof and road. Shell Chemical Technical Manual TR 8; 1984, 15.
9. G. Airey, Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. *Constr. Build. Mater.* 16(2002); 473-87.
10. G. D. Airey, Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. *J. Mater. Sci.* 39(2004); 951–959.
11. X. Lu, U. Isacsson, Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polym. Testing*, 20(2000), 77-86.
12. B. Sengoz, A. Topal, G. Isikyakar, Morphology and image analysis of polymer modified bitumens. *Constr. Build. Mater.* 23(2009) 1986-1992.
13. U. Isacsson, X. Lu, Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers. *Mater. Struct.* 28(1999); 139-159.
14. M. Çubuk, M. Gürü, M. K. Çubuk, Improvement of bitumen performance with epoxy resin. *Fuel.* 88(2009), 1324-1328.
15. M. Garcia-Morales, P. Partal, F. J. Navarro, C. Gallegos, Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen. *Fuel*. 85(2006), 936-943.
16. S. Hinislioglu, E. Agar, Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix. *Mater. Lett.* 58(2004), 267-271.
17. F. J. Navarro, P. Partal, M. García-Morales, M. J. Martín-Alfonso, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, J. C. M. Bordado, A. C. Diogo, Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis. *J. Ind. Eng. Chem.* 15(2009), 458-464.
18. A. Yousefi, A. A. Yousefi, Morphology and rheological behavior of polymer-modified bitumen from vacuum bottom and wastes of petrochemical plants. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 103-113.
19. B. Shirkavand-Hadavand, Bitumen modification with polysulphide polymer prepared from heavy end waste. *Iran. Polym. J.* 19(2010), 363-373.
20. D. Lesueur, The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv. Colloid. Interf. Sci.* 145(2009), 42-82.
21. X. Lu, U. Isacsson, Characterization of SBS polymer modified bitumen comparison of conventional methods and DMA. *J. Test. Eval.* 25(1997), 383-390.