



خواص مکانیکی کامپوزیت‌های الیاف نبافته پلی استر و

قیر پلیمری

وحید حدادی^۱، علی اکبر یوسفی^{۲،۳*}، تقی گنجی^۴، مرتضی خسروی^۴

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران اسلامشهر، صندوق پستی ۳۳۱۳۵/۳۶۹

۲- تهران، پژوهشکده صنایع رنگ، صندوق پستی ۱۶۷۶۵/۶۵۴

۳- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۴- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، صندوق پستی ۱۹۵۸۵/۹۳۶

دریافت: ۸۶/۳/۹، پذیرش: ۸۶/۵/۲۷

چکیده

در این پژوهش، قیر دمیده ۱۱۰/۱۰ با درصد‌های مختلفی از برش نفتی heavy vacuum slops، قیر ۶۰/۷۰ و پلی پروپیلن تک نظم (iPP) بازیافتی مخلوط شد. از رزین‌های حاصل با الیاف پلی استر کامپوزیت‌های مختلف تهیه شد. مدول و درجه نفوذ رزین‌های قیری و کامپوزیت‌های به دست آمده معین شد. با بررسی نتایج مشخص شد که مدول رزین اثر بسیار زیادی بر مدول کامپوزیت‌هایی دارد که الیاف آنها مانند پلی استر مدول یانگ کمی دارند. در نتیجه، برهم کنش‌های بین رزین و پلی استر مانند افزایش طول همبستگی آسفالتن‌ها در غیاب iPP، ساختار واسطه به هم پیوسته درهم نفوذی و در حضور iPP شبکه مجزای آسفالتنی، مدول کامپوزیت را از حالت خطی خارج می‌کند. وجود و عدم وجود iPP مقدار چقرمگی رزین و برهم کنش‌های آن با الیاف و در نتیجه تغییر در گرانروی رفتار مدول کامپوزیت را کنترل می‌کند. مقایسه مقادیر تجربی مدول کامپوزیت با نتایج مدول محاسباتی (نظری) نشان می‌دهد که مدل Takayanagi به خوبی رفتارهای این کامپوزیت‌ها را پیش بینی می‌کند. ضرایب تنظیم تجربی این مدل نیز به عنوان نمادی از برهم کنش بین رزین - الیاف گزارش شده‌اند. همچنین، مشخص شد که مدول الیاف با تغییر گرانروی رزین تغییر می‌کند و iPP موجود در رزین قیری بیشترین اثر را روی آن دارد.

واژه‌های کلیدی

الیاف پلی استر، کامپوزیت، قیر پلیمری، مدول، به هم پیوستگی درهم نفوذی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.yousefi@ippi.ac.ir

Mechanical Properties of Non-Woven Polyester Fibers and Polymer-Modified Bitumen Composites

V. Hadadi¹, A. A. Yousefi^{2,3*}, T. Ganji⁴ and M. Khosravi⁴

1. Islamshahr Azad University, P.O. Box: 33135/369, Tehran, Iran

2. Institute for Colorants, Paint and Coating (ICPC), P.O. Box: 16765/654, Tehran, Iran

3. Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box: 14965/115, Tehran, Iran

4. Tehran-North Azad University, P.O. Box: 19585/936, Tehran, Iran

Abstract

Blown bitumen (110/10) was mixed with heavy vacuum slops (H.V.S), 60/70 penetration grade bitumen and recycled isotactic polypropylene (iPP) at different levels. The resulting resins were used to impregnate non-woven poly(ethylene terephthalate) fibers to form composites. The modulus and penetration grade of the resulting bituminous resins were determined. It was found that these bituminous resins drastically affect the modulus of the composites formed by low-Young's modulus fibers such as polyesters. Consequently, interactions between resin and fibers and the correlation length of asphaltenes (in absence of iPP) and interdiffused coalescence and segregated network of asphaltenes (in presence of iPP) result in a non-linear behavior of composite's modulus. The behavior of the composites with or without iPP is controlled by resin toughness and resin interactions with the fiber through the viscosity. Comparison of the experimental composite modulus data with the theoretical modulus data revealed that the Takayanagi's model best predicts the behavior of these composites. The adjustment factors of this model were reported and proposed as an indication of fiber-resin interaction. It was also found that the modulus of fibers is affected by toughness, viscosity and the iPP content of the bituminous resin.

Key Words

polyester fibers, composite, polymer-modified bitumen, modulus, coalescence interdiffusion

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.yousefi@ippi.ac.ir

مقدمه

دلایل استفاده از عایق های رطوبتی، ضد آب کردن تأسیسات و تجهیزات مورد نظر به ویژه آنهایی است که در معرض رطوبت قرار دارند. در میان این عایق ها، عایق های پایه قیری به دلیل سهولت تهیه و خواص چسبندگی خوب کاربرد وسیع تری از سایرین دارند. عایق های پایه قیری بسته به کاربرد و شرایط محیطی به کاربرده شده از قیرهایی با نقطه نرمی و درجه نفوذ متفاوت ساخته می شوند [۱].

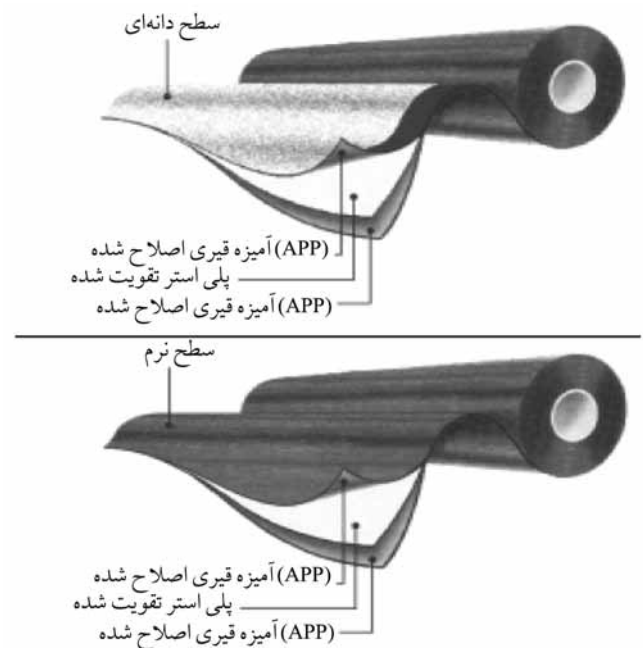
عایق رطوبتی شامل رزین قیر - پلیمر و الیاف است. لایه الیاف آب گریز ابتدا در حمام قیر - پلیمر از رزین آغشته می شود و پس از خروج از حمام، الیاف در بین دو لایه رزین قرار می گیرد و برای حفظ شرایط ایجاد شده به سرعت به وسیله آب سرد می شود (شکل ۱).

قیرهای به کاربرده شده اثر بسیار زیادی بر کیفیت این نوع عایق ها دارند [۱، ۲]. حدادی و همکاران با بررسی خواص فیزیکی مخلوط قیرهای دمیده ۱۱۰/۱۰ و ۸۵/۱۰۰ با برش نفتی (H.V.S) [۳] رفتار نقطه نرمی و درجه نفوذ را در هر یک از این مخلوط ها مطالعه کرده اند. نتایج نشان می دهد که نقطه نرمی با کاهش درصد آسفالتن های قیر دمیده ۱۱۰/۱۰ به طور خطی کاهش می یابد. در حالی که در همین شرایط تغییرات درجه نفوذ رفتاری نمایی دارد. این موضوع یکی از معایب بزرگ عایق های پایه قیری است. این مشاهدات نشان دهنده تغییرات شدید گرانروی و کاهش نیروهای بین مولکولی در نتیجه افزایش مقدار اندکی روان کننده است.

برای بهبود شرایط یاد شده و اصلاح انعطاف پذیری عایق ها در برابر سرما، قیر را با اصلاح کننده هایی همچون پلیمرهای SBS (کوپلیمر استیرن - بوتادی ان - استیرن) و PP (پلی پروپیلن) در دمای $180-200^{\circ}\text{C}$ مخلوط می کنند [۴]. هر یک از این اصلاح کننده ها با نفوذ در بین ترکیبات آسفالتنی و برهم کنش با آنها معایب قیر را برطرف می کنند [۴، ۵]. اختلاط چند پلیمر مختلف در راستای بهره گیری از مشخصات هر یک از پلیمرها نیز مطالعه شده است [۶]. اما، با بررسی این رفتارها فقط می توان خواص فیزیکی عایق ها را مطالعه و بهینه کرد و در نتیجه مقاومت این عایق ها را در برابر گرما و نفوذ اجسام به داخل آنها بهبود بخشید. اما، ویژگی های یک عایق مناسب فقط به خواص فیزیکی آن مرتبط نیست، بلکه عایق ها بسته به نوع کاربرد هنگامی که روی سطوح یا سامانه های مختلف اعمال می شوند، مورد تنش و کشش های مختلفی قرار می گیرند که می توانند موجب تضعیف یا حتی پارگی آنها شوند [۷]. خواص مکانیکی مخلوط قیرهای ۱۱۰/۱۰ و ۶۰/۷۰ با برش نفتی H.V.S و پلی پروپیلن تک نظم بازیافتی (iPP) توسط حدادی و همکاران بررسی شد [۵]. آنها نشان دادند که بستر قیری عایق رفتار ضعیفی در برابر تنش دارد و به سرعت گسسته می شود، حتی زمانی که iPP به بستر قیری افزوده می شود با وجود افزایش نسبی مدول، مقاومت کمی در برابر کشش نشان می دهد [۵]. به همین دلیل بستر قیری عایق را با الیافی که بتواند در مقابل کشش مقاومت کند، همراه می سازند. به طور کلی، عایق ها را می توان کامپوزیتی متشکل از رزین قیری و الیاف مختلف پلیمری همچون پلی استر نایافته (پلی اتیلن ترفتالات گرمانرم) در نظر گرفت (شکل ۱) و رفتار آنها را همانند کامپوزیت مطالعه کرد [۸].

کامپوزیت ها از دو جزء تشکیل می شوند، به طوری که هر یک از اجزا خواص فیزیکی خود را حفظ کند و در یکدیگر انحلال پذیر نباشند، به عبارت دیگر ترکیب شیمیایی جدیدی تولید نشود. یکی از اجزا تقویت کننده نامیده می شود و جزئی که تقویت کننده را می پوشاند، زمینه (matrix) نام دارد. الیاف دارای مقاومت کششی و سختی زیادی هستند، ولی برای کارایی بهتر آنها را به رزین (زمینه) آغشته می کنند. رزین ها انتقال دهنده نیرو به الیاف و شکل دهنده آن هستند. کامپوزیت های هیبریدی، کامپوزیت های پیشرفته ای هستند که از چند لایه الیاف با ضخامت کم یا از مخلوطی از چند رزین پلیمری تشکیل می شوند [۹].

عایق های رطوبتی (roofing membranes) نیز مانند کامپوزیت های هیبریدی پیشرفته شامل مخلوطی از رزین پلیمری و الیاف اند و حتی نحوه تولید این عایق ها کاملاً شبیه تهیه کامپوزیت هاست [۱۰]. از طرفی، نوع الیاف در اصلاح خواص مکانیکی عایق اثر بسیار زیادی دارد [۱۱]. از جمله الیافی که مقاومت کششی مناسبی دارد الیاف نایافته پلی استر است



شکل ۱- تشریح ساختار کامپوزیتی لایه عایق رطوبتی قیر - پلیمر.

کامپوزیت‌ها را با استفاده از معادله (۱) (مدل Voigt)، معادله (۲) (مدل Reuss) و معادله (۳) می‌توان برآورد کرد [۲۱]:

$$E_c = E_f \phi_f + E_m \phi_m \quad (1)$$

$$E_c = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{\phi_m}{E_m} \quad (2)$$

$$E_c = [(\lambda - 1)E_m] + \frac{\lambda}{[(\phi_m/E_m) + (\phi_f/E_f)]} \quad (3)$$

اما، مدول کامپوزیت‌های الیافی که در جهت مختلف مقاومت کششی متفاوتی نشان می‌دهند، از معادله Halpin-Tsai قابل محاسبه است [۲۲]:

$$E = \frac{E_m[E_f + \xi(\phi_f E_f + \phi_m E_m)]}{\phi_f E_m + \phi_m + \xi E_m} \quad (4)$$

در این معادله‌ها E_c ، E_f و E_m به ترتیب مدول کامپوزیت، الیاف و رزین و ϕ_m و ϕ_f به ترتیب کسر حجمی الیاف و رزین هستند. ضرایب λ و ξ نیز ضرایب تنظیم کامپوزیت‌اند که در مطالعه زیست کامپوزیت‌های لیگنوسلولوزی ضریب λ در معادله (۳) برابر ۴/۴۵ انتخاب شد [۲۱]. این ضرایب را می‌توان به عنوان نمادی از مقدار برهم‌کنش بین رزین و الیاف در نظر گرفت.

متأسفانه تاکنون خواص مکانیکی عایق‌های رطوبتی پیش ساخته به طور مدون مطالعه نشده است. در این مقاله، با بررسی مدول کامپوزیت‌های قیری عایق‌ها اولین قدم در تعیین اهمیت خاصیت مکانیکی مدول برداشته شد، تا با بررسی‌های بعدی، اثر رزین‌های قیری بر مدول الیاف مختلف عایق‌ها بهتر مشخص شود. افزون بر این با استفاده از مدل‌های مکانیکی، خواص کامپوزیت حاصل از آغشته‌سازی الیاف پلی‌استر با رزین‌های قیری و مقدار برهم‌کنش بین رزین و الیاف برآورد می‌شود. همچنین، با توجه به تغییرات ساختاری رزین‌ها در حین افزایش قیر دمیده و iPP سعی شد با توجه به ساختار فیزیکی داخلی قیر و وجود و عدم وجود iPP نفوذ رزین به داخل الیاف و رفتار کامپوزیت توجیه شوند.

تجربی

مواد

مشخصات مواد مورد استفاده در جدول ۱ گزارش شده است. پلی‌پروپیلن بازیافتی استفاده شده از ضایعات دوک‌های نخ‌ریسی و از نوع تک‌نظم

که علاوه بر قابلیت خوب جذب قیر، در برابر کشش نیز مقاومت مناسبی را نشان می‌دهد. الیاف پلی‌استر الیاف پلیمری هستند که از پلیمرهایی با جرم مولکولی زیاد تشکیل شده‌اند و شامل حداقل ۸۵ درصد وزنی استر اتیلن گلیکول و ترفتالیک اسید هستند. این زنجیرهای خطی اکثراً به شکل مسطح‌اند و نیروهای واندروالسی زنجیرهای مجاور را کنار یکدیگر نگه می‌دارند [۱۲]. الیاف پلی‌استر نیمه بلوری یا کاملاً بی‌شکل‌اند که درصد بلور و جهت‌یابی زنجیرها مقاومت کششی آنها را معین می‌کند [۱۳]. یکی از مزیت‌های عمده پلی‌استرها خاصیت آبگریزی آنهاست که مواد روغنی را به خوبی جذب کرده و در خود نگه می‌دارند [۱۴]. از طرف دیگر، مقدار جذب رطوبت کمی دارند (۷۰-۲/۰ درصد) و دمای ذوب آنها در حدود ۲۵۰-۳۰۰°C است [۱۵]. خواص مکانیکی پلی‌استرها مانند مقاومت کششی و مدول یانگ بسته به درصد بلورینگی و جهت‌یابی زنجیرها در امتداد کشش متفاوت است. افزایش جرم مولکولی الیاف خواص مکانیکی آن را افزایش می‌دهد [۱۶]. الیافی که در دو جهت متفاوت مقاومت کششی مختلفی نشان می‌دهند را الیاف ناهمسانگرد می‌نامند [۱۷]. الیاف پلی‌استر از انواع الیاف ناهمسانگرد هستند. رفتار کششی الیاف پلی‌استر نبافته با سایر الیاف کمی تفاوت دارد. در ابتدا مدول یانگ آنها بسیار کم است و بعد از مقدار مشخصی تغییر شکل، ناگهان مقاومت کششی آنها افزایش می‌یابد و در نهایت الیاف گسسته می‌شوند [۱۸].

مدول یانگ یک کامپوزیت یا ترکیب پلیمری، قابلیت مقاومت در برابر تغییر شکل آن را نشان می‌دهد. در محدوده‌ای که مدول یانگ اندازه‌گیری می‌شود، رابطه خطی بین تنش و کرنش وجود دارد. در این ناحیه ساختار درونی ماده مورد آزمایش حفظ شده و تغییر شکل‌های حاصل برگشت پذیر هستند. از این رو، مدول یانگ مشخص کننده اندازه وسعت و سرعت بازیافت شکل اولیه نمونه پس از رفع تنش است. به عبارت دیگر، مدول یانگ خاصیتی مکانیکی است که میزان مقاومت مواد را قبل از تغییر آرایش‌های آنها در اثر اعمال تنش نشان می‌دهد [۱۹، ۲۰]. با این توضیحات مقاومت کششی عایق بسیار مهم است، افزون بر آن، مقاومت و بازگشت آن به حالت اولیه نیز اهمیت زیادی دارد. عایق‌های پیش ساخته بام در طول زمان کاربری به طور مستمر مورد تنش و تحت تأثیر نیروهای مختلف قرار می‌گیرند. اعمال نیرو روی این عایق ممکن است موجب پارگی آن نشود (مقاومت کششی زیاد)، ولی عایق پس از اعمال نیرو به حالت اولیه بازنگردد (مدول کم) در اثر اعمال نیروی مجدد در همان ناحیه عایق مورد نظر به مرور زمان ضعیف شده و کارایی خود را از دست می‌دهد.

تلاش‌های بسیار زیادی برای پیش‌بینی رفتار کامپوزیت‌های مختلف انجام شده است. در این راستا مدل‌های ساده‌ای نیز ارائه شده‌اند. مدول

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه استفاده شده.

نتایج و بحث

در تمام نمونه های تهیه شده مدول نمونه های طولی برابر مدول نمونه های عرضی بود. این نتیجه ثابت می کند که اثر مدول رزین در تمام فرمول بندی ها بسیار بیشتر از اثر مدول الیاف است. از طرفی، مشخص می کند که الیاف پلی استر در جهت طول و عرض به یک مقدار کامپوزیت را تقویت می کنند. اگر چه در تغییر شکل بیشتر نمونه های عرضی مقاومت بیشتری از نمونه های طولی نشان می دهند. به همین دلیل در این پژوهش، مدول کامپوزیت هم در جهت طولی (machine direction, MD) و هم در جهت عرضی (transverse direction, TD) گزارش شده است. مشاهدات مزبور ممکن است این دیدگاه نادرست را در ذهن ایجاد کند که الیاف پلی استر هیچ اثری بر مدول کامپوزیت ندارد. اما، از مقایسه مدول این کامپوزیت ها با مدول رزین ها [۵] ملاحظه می شود که مدول کامپوزیت بزرگتر از مدول رزین به تنهایی است. این مطلب نشان می دهد که نفوذ رزین در بین منافذ الیاف پلی استر، باعث مقاومت زودرس الیاف در مقابل کشش می شود. با این توضیحات، منطقی به نظر می رسد که هر چه برهم کنش های بین الیاف و رزین قوی تر باشند یا هر چه استحکام رزین بیشتر باشد، کامپوزیت زودتر مقاوم شده و مدول افزایش می یابد. ایجاد برهم کنش های قوی بین رزین و الیاف مستلزم نفوذ مناسب رزین در بین منافذ الیاف است. در این شرایط بیشترین تماس و پیوندهای سطحی ایجاد می شود. بر این اساس به سادگی رفتار کامپوزیت های حاصل را می توان توجیه کرد. در واقع، پدیده نفوذ رزین در منافذ الیاف پلی استر و استحکام رزین مهم ترین عوامل کنترل کننده مدول کامپوزیت هستند.

در شکل ۳ دیده می شود که با افزایش برش H.V.S (کاهش درصد قیر دمیده) تغییرات مدول کامپوزیت حاصل خطی نیست. با توجه به برهم کنش های بین تجمع های آسفالتنی و پلی استر می توان رفتار کامپوزیت را توجیه کرد. شکل ۳ را می توان به سه بخش زیر دسته بندی که در این نواحی مدول با ناحیه قبل تفاوت محسوسی دارد:

۱- ناحیه ۱۰۰-۹۰ درصد قیر دمیده

۲- ناحیه ۹۰-۸۰ درصد قیر دمیده

۳- ناحیه ۸۰-۶۰ درصد قیر دمیده

حدادی و همکاران تغییرات مدول مخلوط های یاد شده را بدون وجود الیاف بررسی کرده اند [۵]. در این شرایط نیز سه ناحیه مختلف مشاهده شد که این موضوع به تغییرات نیروهای واندروالسی بین آسفالتن ها و طول همبستگی آنها نسبت داده شد. هنگام استفاده از الیاف نیاخته پلی استر شرایط تا اندازه ای متفاوت است. در کامپوزیت حاصل نیروهای واندروالسی بین آسفالتن ها به طور مستقیم بر مدول اثر ندارند،

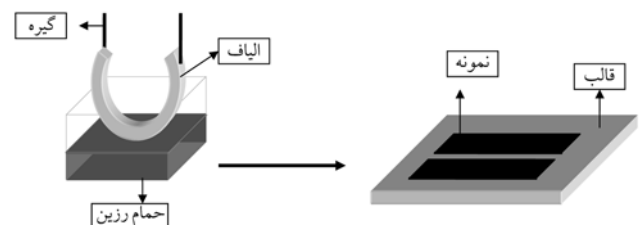
خواص	مواد	قیر ۶۰/۷۰	قیر دمیده ۱۱۰/۱۰	H.V.S
نقطه نرمی		۵۰	۱۱۰	--
نفوذ در ۲۵°C (۰/۱ mm)		۶۵	۷	--
شکل پذیری در ۲۵°C (cm)		۷۵+	۰/۵	--
دمای اشتعال (°C)		۳۳۰	۳۳۹	۲۴۸
انحلال پذیری در تری کلرو اتان (wt%)		۹۹/۹۹	۹۹/۹۱	--
گرانروی در ۱۰۰°C (cSt)		--	--	۱۹

است. در این پژوهش از پلی استر 115 g/m^2 با مدول یانگ 0.02 kg/mm^2 محصول شرکت مهرورز (ایران) استفاده شده است.

دستگاه ها و روش ها

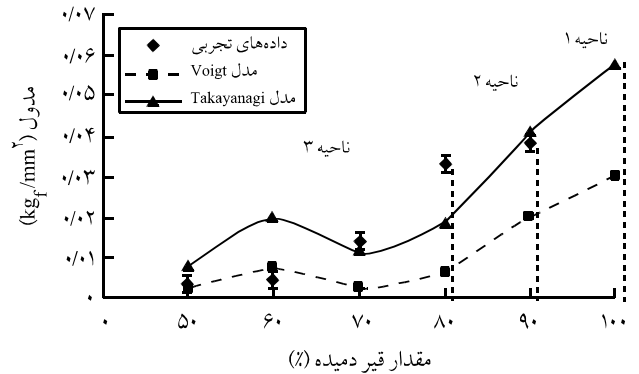
اختلاط مواد قیری در ۵ حالت و با درصد های مختلف از مواد اولیه انجام شد و نمونه هایی از پلی استر در جهت ماشین (MD) به طول ۳۰ cm و عرض ماشین (TD) ۵ cm تهیه شد (شکل ۲). سپس برای هر یک از حالت های آزمایش، ۵ نمونه تهیه شد. اختلاط با استفاده از مخلوط کن آزمایشگاهی در دمای ۱۸۰°C و زمان اختلاط ۴ h انجام شد. پس از تهیه رزین قیری، الیاف پلی استر در حمام کوچک در دمای ۱۸۰°C به رزین آغشته شد و ضخامت لایه کامپوزیت به وسیله قالب و کاردک کنترل شد.

منحنی های تنش - کرنش لایه های کامپوزیتی به وسیله دستگاه کشش مجهز به Load cell مدل ۳۸۳ با ظرفیت ۲۰۰ kg ساخت شرکت Revers آمریکا مطابق استاندارد ۳۸۸۲ ملی ایران تهیه شده است. علاوه بر این، برای توجیه بهتر رفتار عایق ها درجه نفوذ هر یک از نمونه ها مطابق روش استاندارد ASTM D۵ معین شد. برای محاسبه مدول نظری از نتایج مرجع [۵] و معادله های (۱) و (۲) استفاده شد.



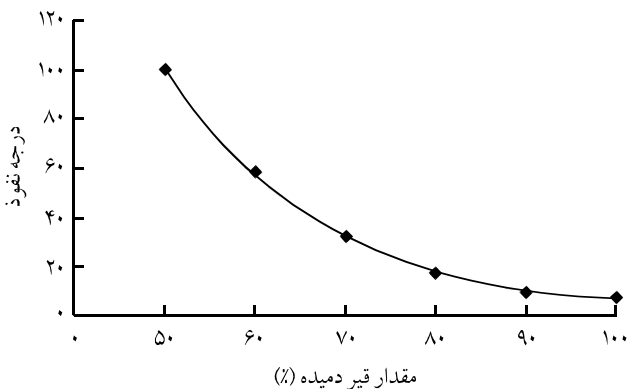
شکل ۲- نحوه تهیه عایق های رطوبتی کامپوزیت قیری در مقیاس آزمایشگاهی.

افزایش ۲۰ درصد H.V.S تغییرات درجه نفوذ با کاهش قیر دمیده به طور خطی و با شیب بسیار کم انجام می‌شود. پس از آن تغییرات یاد شده شکل نمایی به خود می‌گیرد. تغییرات خطی درجه نفوذ نشان‌دهنده این واقعیت است که افزایش H.V.S تا ۱۰ درصد اثر زیادی بر گرانشی برش آمیخته ایجاد نمی‌کند. زمانی که پلی‌استر با رزینی حاوی ۱۰ درصد برش H.V.S آغشته می‌شود، مخلوط حاصل از نظر نفوذ به پلی‌استر در مقایسه با قیر دمیده ۱۱۰/۱۰ تغییری نکرده است. در نتیجه، هنوز سهم زیادی از مدول کامپوزیت مربوط به مدول رزین است و اثر مدول پلی‌استر در مدول کامپوزیت هم چنان کم است. ولی، به دلیل افزایش H.V.S مدول رزین کاهش می‌یابد (افزایش ۱۰ درصد H.V.S موجب کاهش شدید مدول رزین از ۰/۳۴ به ۰/۲۲ kg/mm² می‌شود [۵]). مدول کامپوزیت نیز کاهش می‌یابد، اما در نواحی ۸۰-۹۰ درصد از قیر ۱۱۰/۱۰ تغییرات مدول ناچیز و ثابت است. در این ناحیه رزین تهیه شده به ناحیه انحلال در H.V.S نزدیک شده است. در شکل ۴ نیز مشاهده می‌شود که در این ناحیه میزان درجه نفوذ به طور نمایی افزایش می‌یابد. این تغییر نمایی نشان می‌دهد که گرانشی رزین قیری در این ناحیه کاهش می‌یابد [۳]. در نتیجه، رزین بهتر می‌تواند در فضای خالی بین الیاف نفوذ کند و در نهایت موجب بهتر آغشته شدن پلی‌استر در رزین می‌شود. همانند گذشته افزایش نفوذ رزین در فضای خالی بین الیاف موجب افزایش برهم‌کنش‌های رزین - الیاف می‌شود. به عبارت دیگر، رزین بین الیاف، زنجیرها را محکم‌تر در کنار یکدیگر نگه می‌دارد و نیروی اعمال شده را بهتر به آنها منتقل می‌کند. انتظار می‌رود در این ناحیه مدول کامپوزیت افزایش یابد، ولی کاهش مدول رزین با افزایش مقدار H.V.S را نباید نادیده گرفت. در این حالت، مدول رزین با افزایش H.V.S کاهش می‌یابد [۵]. در این ناحیه از یک طرف افزایش نفوذ رزین در فضای خالی الیاف و از طرف دیگر افزایش مدول با کاهش مدول

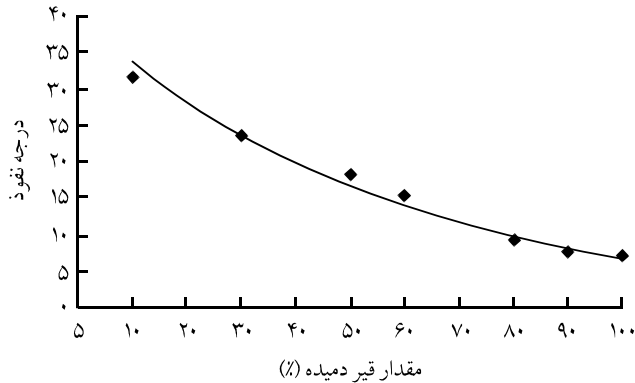


شکل ۳- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰ و H.V.S (نقاط داده‌های تجربی و خط پیش‌بینی مدل را نشان می‌دهد).

بلکه تجمع این آسفالتن‌ها به کمک نیروهای واندروالسی و جلوگیری از نفوذ مناسب رزین به داخل منافذ بین الیاف، مسیر تغییرات مدول رزین را هدایت می‌کند. به همین دلیل سه ناحیه یاد شده در درصدهای متفاوتی از قیر دمیده در مقایسه با مرجع [۵] ظاهر می‌شوند. در ناحیه ۹۰-۱۰۰ درصد قیر دمیده کاهش شدیدی در مدول با کاهش درصد قیر دمیده ۱۱۰/۱۰ مشاهده می‌شود. در ابتدا که فقط پلی‌استر با قیر ۱۱۰/۱۰ آغشته می‌شود به علت گرانشی زیاد قیر ۱۱۰/۱۰ پلی‌استر به طور کامل به قیر آغشته نمی‌شود. به عبارت دیگر، تجمع‌های بزرگ مولکول‌های آسفالتن به دلیل افزایش طول همبستگی (پهنای یک گروه آسفالتنی که از لخته شدن چند مونومر آسفالتن به وجود آمده است) [۲۳] بین آنها و افزایش گرانشی، قابلیت نفوذ را به داخل فضاهای خالی بین الیاف پلی‌استر ندارند. همان‌طور که قبلاً بیان شد، در درصدهای زیاد قیر دمیده برهم‌کنش‌های قوی واندروالسی بین آسفالتن‌ها وجود دارد. از آنجا که علاوه بر پدیده نفوذ، استحکام رزین هم نقش بسیار مهمی در افزایش مدول کامپوزیت دارد، نیروهای واندروالسی نسبتاً قوی بین آسفالتن‌ها، الیاف پلی‌استر را هنگام کشش وادار به عکس‌العمل می‌کنند. در نتیجه کامپوزیت به دلیل استحکام زیاد رزین مقاومت خوبی نشان می‌دهد. در این حالت مدول تا ۰/۵۸ kg/mm² افزایش می‌یابد. در حالی که مدول محاسباتی قیر ۱۱۰/۱۰ معادل ۰/۳۴ kg/mm² است [۵]. در این حالت قیر ۱۱۰/۱۰ سهم بیشتری در مدول کامپوزیت حاصل دارد. با افزایش برش H.V.S تا ۱۰ درصد و کاهش قیر ۱۱۰/۱۰ شرایط تغییر کرده و مدول کامپوزیت با شیب زیادی کاهش می‌یابد. با توجه به تغییرات درجه نفوذ در شکل ۴ شروع به انحلال قیر دمیده (کاهش طول همبستگی) و کاهش گرانشی در مقابل افزایش برش H.V.S با افزایش بیش از ۲۰ درصد وزنی نسبت به H.V.S آغاز می‌شود. زیرا، تا قبل از

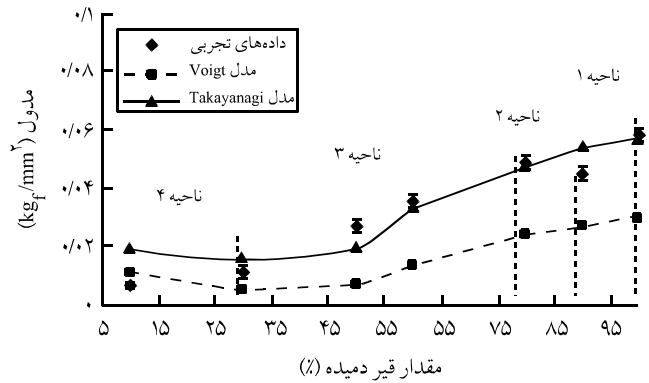


شکل ۴- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰ و H.V.S.



شکل ۶- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰ و قیر ۶۰/۷۰.

حسب درصد قیر ۱۱۰/۱۰ رسم شده است. تغییرات درجه نفوذ و گرانیوی آمیخته با وجود ۹۰ تا ۱۰۰ درصد قیر دمیده ناچیز است. این در حالی است که انرژی هم چسبی بین آسفالتن‌ها کمی کاهش می‌یابد [۵]. عدم نفوذ مناسب رزین به داخل پلی‌استر موجب عدم وابستگی مدول کامپوزیت به برهم‌کنش‌های رزین - الیاف می‌شود. در نتیجه، در این ناحیه تنها عامل کنترل‌کننده مدول کامپوزیت، تغییرات مدول رزین است. زیرا با افزایش قیر ۶۰/۷۰، مدول رزین [۵] و کامپوزیت کاهش می‌یابند. اما ناحیه دوم در شکل ۵ با ناحیه دوم در شکل ۴ تفاوت دارد. زیرا مدول با افزایش قیر ۶۰/۷۰ (کاهش قیر دمیده) بر خلاف انتظار افزایش جزئی می‌یابد. افزایش قیر ۶۰/۷۰ تا ۱۰ درصد به دلیل عدم کاهش مناسب گرانیوی و نفوذ رزین به داخل پلی‌استر، مدول کامپوزیت را کاهش می‌دهد. با افزایش قیر ۶۰/۷۰ تا ۲۰ درصد، میزان نفوذ رزین به داخل الیاف شروع به افزایش می‌کند. در نتیجه، برهم‌کنش‌های رزین - الیاف اهمیت می‌یابد و مدول کامپوزیت در این ناحیه علاوه بر مدول رزین تحت تأثیر مقدار نفوذ در الیاف نیز قرار می‌گیرد. از آنجا که تغییرات مدول رزین در این ناحیه جزئی است [۵] تغییرات مدول کامپوزیت تقریباً فقط به وسیله نفوذ رزین در الیاف کنترل می‌شود. افزایش مقدار نفوذ رزین موجب افزایش مدول کامپوزیت شده و کاهش مدول رزین را خنثی می‌کند. در نتیجه، مدول کامپوزیت به دلیل مشارکت بیشتر پلی‌استر در برابر تنش افزایش می‌یابد. از آنجا که افزایش قیر ۶۰/۷۰ کاهش زیادی در مدول رزین (زیرا قیر ۶۰/۷۰ بر خلاف برش H.V.S دارای ذرات آسفالتنی با طول همبستگی کم است) ایجاد نمی‌کند، افزایش سهم مدول پلی‌استر نسبت به شکل ۳ خود را بهتر نشان داده و موجب افزایش جزئی مدول تا ۸۰ درصد قیر ۱۱۰/۱۰ می‌شود. در این شرایط دو عامل نفوذ رزین به داخل پلی‌استر و کاهش مقاومت



شکل ۵- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰ و قیر ۶۰/۷۰.

رزین به تنهایی در اثر افزایش H.V.S، با یکدیگر مقابله کرده و یکدیگر را خنثی می‌کنند. در این ناحیه نفوذ مناسب رزین در بین الیاف سهم مدول الیاف را در مدول کامپوزیت افزایش می‌دهد. افزایش سهم مدول الیاف، کاهش مدول رزین را جبران کرده و در نهایت مدول در این ناحیه تغییر چندانی نمی‌کند. در غلظت ۸۰ درصد قیر ۱۱۰/۱۰ اثر مدول پلی‌استر به دلیل نفوذ کامل رزین در بین منافذ الیاف به بیشترین مقدار می‌رسد. در این نقطه مقدار نفوذ رزین به داخل پلی‌استر و کاهش مدول رزین به بهترین شرایط رسیده و این نقطه بهینه مدول تلقی می‌شود. در ناحیه سوم (۶۰ تا ۸۰ درصد) از قیر دمیده، با افزایش برش H.V.S نفوذ رزین به داخل پلی‌استر به طور کامل در تمام مراحل انجام می‌شود. از این رو، در این ناحیه مدول رزین مستقل از مقدار نفوذ رزین به داخل پلی‌استر است. در نتیجه، تنها عامل کنترل‌کننده تغییرات مدول کامپوزیت تغییرات مدول رزین است و با نرم‌تر شدن رزین مدول کامپوزیت نیز با سرعت زیادی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، در این ناحیه عامل میزان نفوذ رزین به داخل پلی‌استر اهمیت خود را از دست می‌دهد.

شکل ۵ توجیه قبل را تأیید می‌کند. در این آزمایش چهار ناحیه مجزا کاملاً قابل تشخیص هستند:

- ۱- ناحیه ۱۰۰-۹۰ درصد قیر دمیده
- ۲- ناحیه ۹۰-۸۰ درصد قیر دمیده
- ۳- ناحیه ۸۰-۳۰ درصد قیر دمیده
- ۴- ناحیه ۳۰-۱۰ درصد قیر دمیده

در ابتدا مانند قبل با افزایش قیر ۶۰/۷۰ تا ۱۰ درصد هنوز فاز حاکم فاز آسفالتن‌های قیر ۱۱۰/۱۰ است و قیر ۶۰/۷۰ قابلیت کاهش گرانیوی رزین را دارد. در شکل ۶ تغییرات درجه نفوذ مخلوط قیر دمیده و قیر ۶۰/۷۰ بر

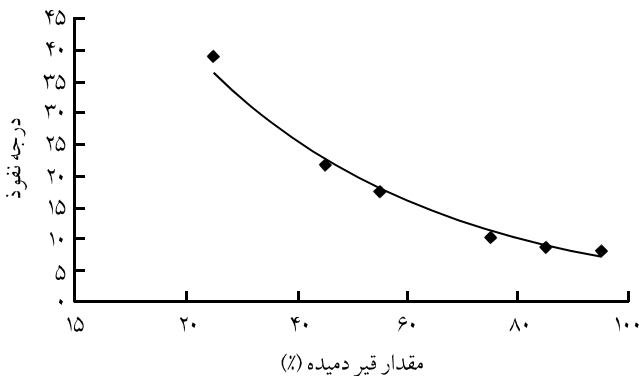
مسئله موجب عدم ایجاد کمینه‌ای در مدول کامپوزیت شده و مطابق شکل ۷ کاهش مدول رزین با نفوذ رزین درون الیاف و همراهی بهتر پلی‌استر همراه است. در این ناحیه مدول کامپوزیت در کنترل هر دو عامل میزان نفوذ رزین به داخل الیاف و مدول رزین است. افزایش نفوذ در این ناحیه را می‌توان در شکل ۸ مشاهده کرد.

تقابل این دو اثر موجب ثابت ماندن مدول در محدوده ۱۰ تا ۲۰ درصد قیر ۶۰/۷۰ می‌شود. در غلظت ۷۵ درصد قیر ۱۱۰/۱۰ مشارکت پلی‌استر به دلیل افزایش نفوذ رزین به درون آن در مدول کامپوزیت به حداکثر می‌رسد. پس از آن (ناحیه ۳) مدول کامپوزیت کاهش می‌یابد. زیرا مدول کامپوزیت در این ناحیه مجدداً مستقل از نفوذ رزین شده و کاملاً تحت تأثیر تغییرات مدول رزین قرار می‌گیرد.

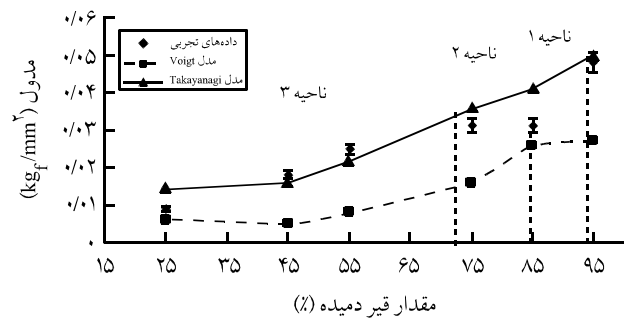
شکل ۹ ادعاهای یاد شده را تأیید می‌کند. ناحیه اول همانند سه آزمایش قبل مجدداً تکرار شده است، با این تفاوت که به علت وجود ۱۰ درصد برش H.V.S در قیر دمیده نفوذ در پلی‌استر بیشتر شده است. این واقعیت را می‌توان با در نظر گرفتن مقدار درجه نفوذ رزین در شکل ۱۰ مشاهده کرد. در ناحیه دوم بین ۷۰ تا ۸۰ درصد قیر دمیده مدول کامپوزیت دیگر ثابت نیست و با شیب بسیار کمی کاهش می‌یابد. همان‌طور که گفته شد، وجود ۱۰ درصد برش H.V.S مقدار نفوذ رزین درون پلی‌استر را سریع‌تر و ساده‌تر می‌کند. در نتیجه، برهم‌کنش بین پلی‌استر و رزین ساده‌تر انجام شده و مدول پلی‌استر به طور نسبی از ابتدای افزایش قیر ۶۰/۷۰ با مدول رزین همراه می‌شود. بنابراین، هر دو عامل نفوذ رزین در الیاف و کاهش مدول رزین از آغاز بر مدول کامپوزیت مؤثرند. به عبارت دیگر، مدول کامپوزیت از ابتدا برابر مجموع مدول الیاف و رزین است. به همین دلیل، از ابتدای ناحیه دوم با شیب بسیار کم مدول کامپوزیت این حالت‌گذار را سپری کرده و کاهش می‌یابد. پس از آن مدول کامپوزیت به دلیل افت مدول رزین و مستقل

کششی رزین به نقطه بهینه می‌رسند. از این رو، پس از این ناحیه مدول کامپوزیت مجدداً مستقل از پدیده نفوذ رزین می‌شود. زیرا، به دلیل کاهش گرانش رزین، در تمام مراحل نفوذ به طور کامل انجام می‌شود. در نتیجه با کاهش مدول رزین مدول کامپوزیت کاهش می‌یابد. این کاهش تا رسیدن غلظت قیر ۶۰/۷۰ به ۷۰ درصد (۳۰ درصد قیر ۱۱۰/۱۰) ادامه می‌یابد. در نهایت، با ورود به ناحیه ۴ (کاهش قیر ۱۱۰/۱۰ تا ۱۰ درصد) دیده می‌شود که تغییرات مدول کاهش یافته و با شیب کمتری این ناحیه را طی می‌کند. با توجه به شکل ۶ دیده می‌شود که در این ناحیه درجه نفوذ با سرعت بیشتری نسبت به نواحی قبل افزایش می‌یابد. این ناحیه انحلال‌پذیری قیر ۱۱۰/۱۰ در قیر ۶۰/۷۰ نامیده می‌شود. در این ناحیه فاز حاکم قیر ۶۰/۷۰ است [۴]. این پدیده‌ها همگی مؤید کاهش گرانشی آمیخته‌اند. از طرفی، این ناحیه عبور از حالت‌گذار است که در آن با توجه به یافته‌های پیشین مدول آمیخته قیری به طور جزئی افزایش می‌یابد [۵]. کاهش گرانشی رزین و لغزش پلی‌استر از میان آن از یک طرف موجب کاهش مدول کامپوزیت شده ولی از طرف دیگر افزایش مدول مخلوط به دلیل عبور از حالت‌گذار این کاهش را تا حدی جبران می‌کند. تا جایی که این دو پدیده موجب می‌شوند شیب تغییرات مدول کامپوزیت کاهش یابد.

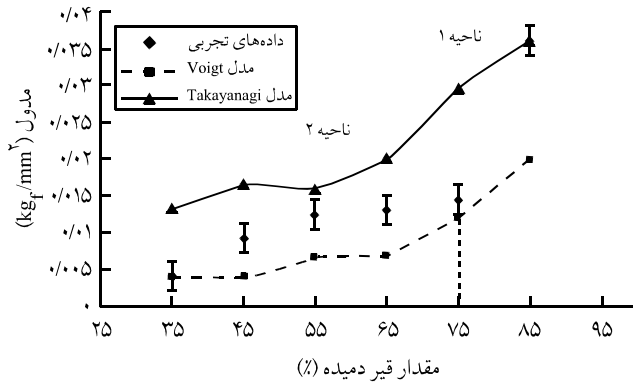
در شکل ۷ قیر ۶۰/۷۰ در مقدار ثابت ۵ درصد از برش H.V.S به قیر ۱۱۰/۱۰ اضافه شده است. سه ناحیه با کمی اختلاف قابل تشخیص هستند. در ناحیه اول (بین ۹۵-۸۵ درصد قیر ۱۱۰/۱۰) دوباره مدول کامپوزیت به دلیل عدم نفوذ مناسب رزین در الیاف و افت مدول رزین کاهش می‌یابد. ولی در ناحیه دوم (از ۸۵-۷۵ درصد قیر ۱۱۰/۱۰) تغییرات مدول کامپوزیت مانند شکل ۵ افزایش نمی‌یابد. زیرا با وجود ۵ درصد برش H.V.S در قیر دمیده، نفوذ رزین درون الیاف مقداری افزایش می‌یابد. پس رزین بهتر و سریع‌تر درون پلی‌استر نفوذ می‌کند. در نتیجه برهم‌کنش‌های بین رزین و پلی‌استر راحت‌تر انجام می‌شوند. این



شکل ۸- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، ۶۰/۷۰ و مقدار ثابت ۵ درصد H.V.S.



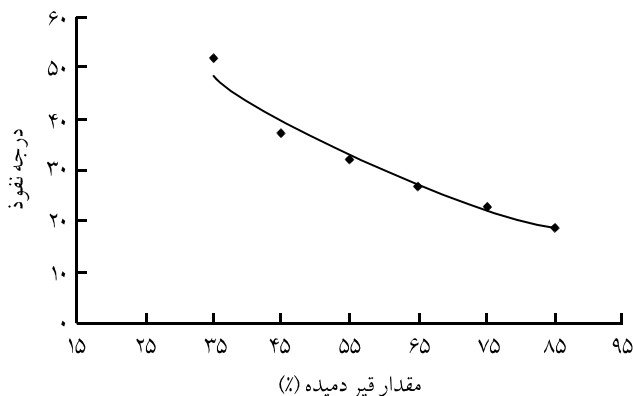
شکل ۷- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، ۶۰/۷۰ و مقدار ثابت ۵ درصد H.V.S.



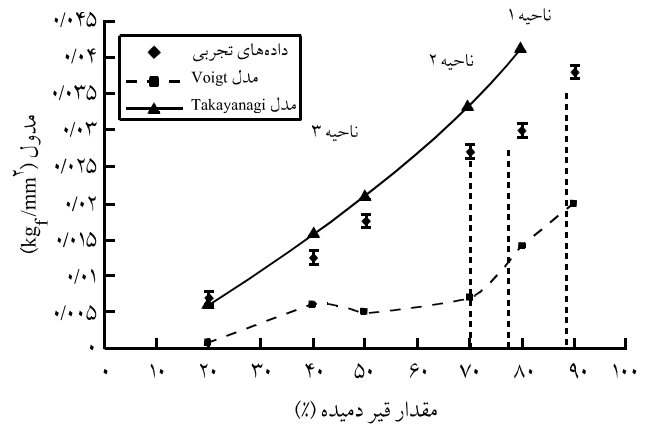
شکل ۱۱- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، قیر ۶۰/۷۰ و مقدار ثابت ۱۵ درصد H.V.S.

می‌دهد. در این شکل، روندی مشابه قبل مشاهده می‌شود. با توجه به شکل ۳ مخلوط ۱۵ درصد H.V.S با قیر ۱۱۰/۱۰ در انتهای ناحیه دوم قرار می‌گیرد. با افزایش قیر ۶۰/۷۰ در شکل ۱۱ این تغییرات برجسته‌تر هستند. این در حالی است که با توجه به شکل ۱۲ تغییرات درجه نفوذ از ابتدای افزایش قیر ۶۰/۷۰ به شکل نمایی تغییر می‌کند. رزین از ابتدا شروع به نفوذ در پلی‌استر می‌کند. مدول کامپوزیت به دلیل وجود رزین در درون الیاف پلی‌استر و افت مدول رزین کاهش ناگهانی داشته و به سرعت به مقدار ثابتی می‌رسد.

با افزایش مقدار ثابت ۲ درصد iPP به مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰ و برش H.V.S و آغشته کردن پلی‌استر با این رزین (شکل ۱۳) دیده می‌شود که تغییرات مدول با کاهش درصد قیر دمیده به طور تقریبی از دو خط با شیب‌های مختلف به وجود آمده است. مقایسه این نتایج با شکل ۳ نشان می‌دهد که وجود ۲ درصد iPP در مخلوط رزین روی برهم‌کنش‌های



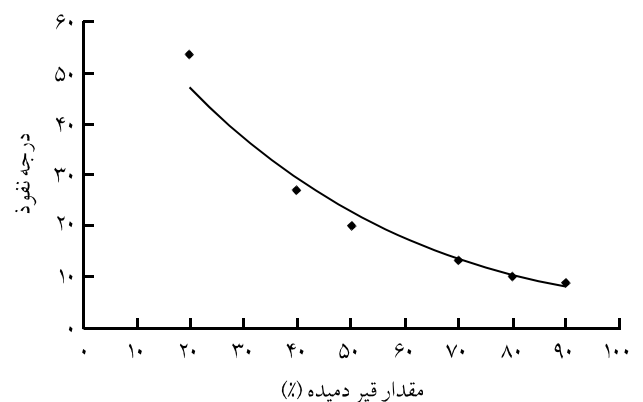
شکل ۱۲- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، قیر ۶۰/۷۰ و مقدار ثابت ۱۵ درصد H.V.S.



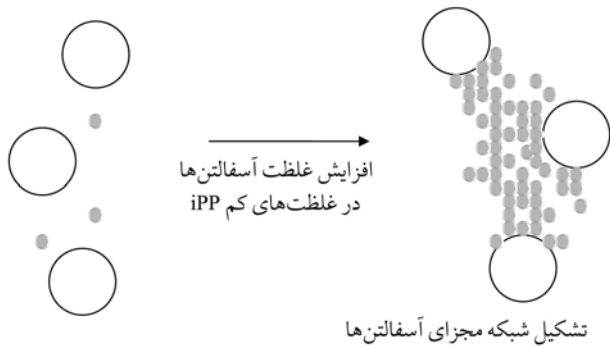
شکل ۹- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، قیر ۶۰/۷۰ و مقدار ثابت ۱۰ درصد H.V.S.

شدن مدول کامپوزیت از نفوذ رزین، با شیب زیادی تا ۵۰ درصد نسبت به قیر ۱۱۰/۱۰ کاهش می‌یابد (نیمه ناحیه ۳). در ۴۰ تا ۵۰ درصد از قیر دمیده، رزین در حال عبور از حالت گذار است و مدول آن در این ناحیه افزایش می‌یابد. این افزایش با کاهش مدول پلی‌استر به دلیل کاهش استحکام رزین نفوذ کرده در بین منافذ الیاف مقابله می‌کند و شیب تغییرات مدول در این ناحیه کمتر از قبل می‌شود. در انتهای این ناحیه دوباره مدول با شیب زیاد کاهش می‌یابد. تغییر فاز پیوسته از قیر ۱۱۰/۱۰ به قیر ۶۰/۷۰ موجب نرم شدن رزین و کاهش نیروهای بین‌آسفالتن‌ها شده است. این پدیده باعث کاهش مدول رزین و تغییرات شدید مدول می‌شود.

شکل ۱۱ تغییرات مدول کامپوزیت را با افزایش قیر ۶۰/۷۰ به مخلوطی که شامل مقدار ثابت ۱۵ درصد برش H.V.S و قیر ۱۱۰/۱۰ است، نشان



شکل ۱۰- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، قیر ۶۰/۷۰ و مقدار ثابت ۱۰ درصد H.V.S.

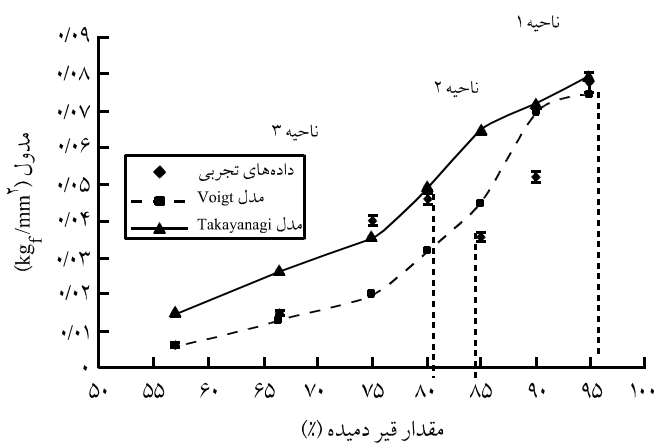


شکل ۱۵- تغییر ساختار مستقیم ژل ذرات iPP به شبکه مجزای آسفالتنی در غلظت‌های کم iPP.

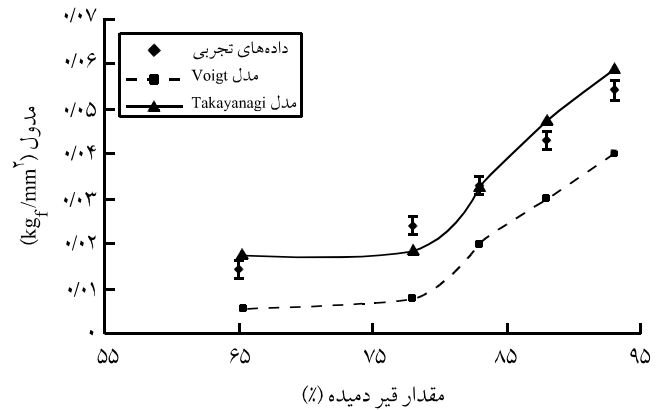
خطی با شیب کم بوده و پس از آن درجه نفوذ به شکل نمایی افزایش پیدا می‌کند. جالب‌تر از همه این که با وجودی که گرانیروی رزین افزایش می‌یابد، مدول رزین و استحکام آن افزایش نمی‌یابد. به همین دلیل مدول کامپوزیت بر خلاف شکل ۳ در این ناحیه ثابت مانده و کاهش می‌یابد.

از آنجا که iPP زنجیرهای پلی‌اولفینی دارد، می‌تواند از یک طرف با بخش‌های غیرآروماتیک آسفالتن‌ها پیوندهای سطحی ایجاد کند و از طرف دیگر با بخش غیرآروماتیک مالتن‌ها و رزین‌ها نیز تعامل ضعیفی را برقرار کند. این مسئله موجب جمع کردن این دو گروه (مالتن‌ها و آسفالتن‌ها) در کنار یکدیگر شده و قدرت پیوندهای بین مولکولی را افزایش می‌دهد.

شاید بتوان اثر افزایش غلظت iPP را بر مدول رزین قیری این طور

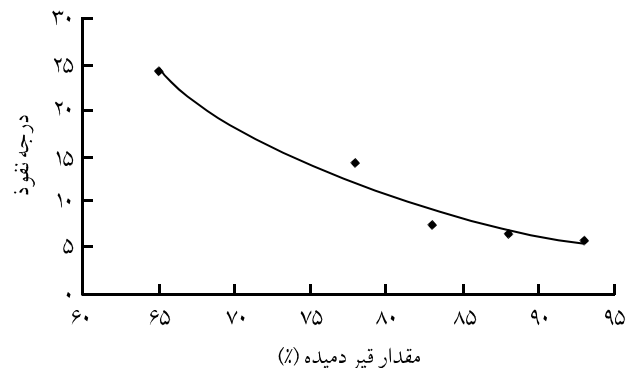


شکل ۱۶- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۵ درصد iPP.

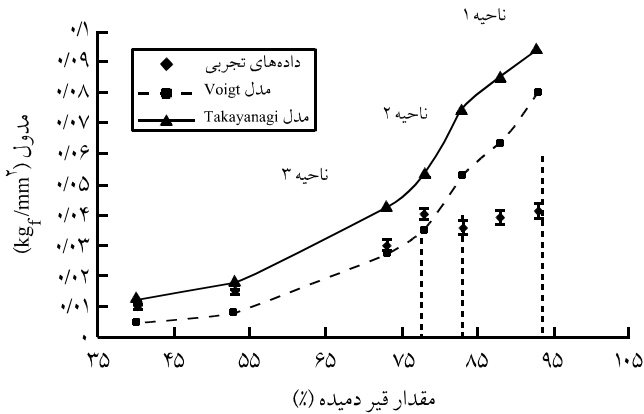


شکل ۱۳- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۲ درصد iPP.

رزین و پلی‌استر اثر کمی دارد و روند تغییرات را کمی متعادل تر می‌کند. همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، در این بخش هم سه ناحیه با کمی تغییر نسبت به شکل ۳ تکرار می‌شود. در میان نواحی مختلف این نمودار، ناحیه دوم نسبت به ناحیه مشابه در شکل ۳ کمی تغییر کرده است که منشأ این تغییر وجود مقدار هر چند اندک iPP در آمیخته است. افزون بر این، مشاهده می‌شود که وجود ۲ درصد iPP ناحیه دوم را به سمت درصدهای کمتری از قیر ۱۱۰/۱۰ جابه‌جا می‌کند. به عنوان مثال، ناحیه دوم در شکل ۳ بین ۸۰ تا ۹۰ درصد نسبت به قیر دمیده ظاهر می‌شود، در حالی که همین ناحیه در شکل ۱۳ در بین ۷۸ تا ۸۳ درصد قیر ۱۱۰/۱۰ ظاهر می‌شود. این مشاهدات نشان می‌دهد که وجود ۲ درصد iPP مخلوط را گرانیورتر کرده و مانع از نفوذ رزین به داخل منافذ الیاف می‌شود. به همین دلیل در درصدهای کمتری از آسفالتن‌ها ممانعت از نفوذ به وجود می‌آید. این ادعا با توجه به شکل ۱۴ نمایان می‌شود که در این منحنی تغییرات درجه نفوذ تا ۸۳ درصد نسبت به قیر دمیده به طور



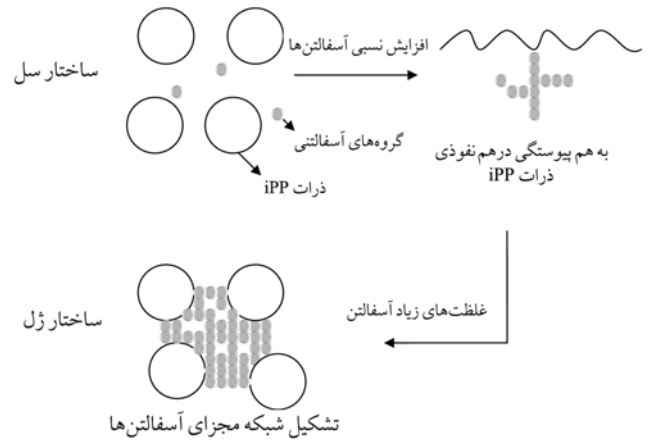
شکل ۱۴- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۲ درصد iPP.



شکل ۱۹- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد قیر دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۷ درصد iPP.

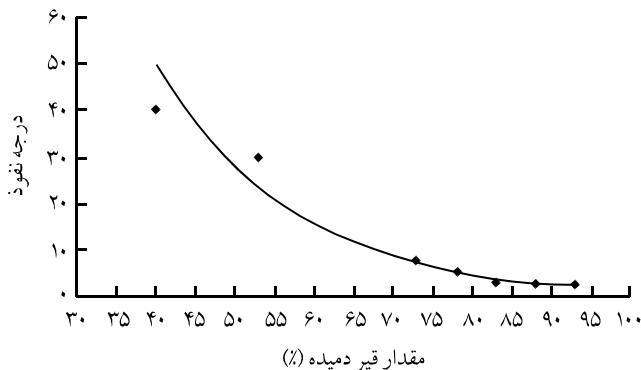
کمتر است، تشکیل شبکه مجزای آسفالتن‌ها در مخلوط موجب افزایش شدید مدول می‌شود. اما، زمانی که فقط ۲ درصد iPP به مخلوط قیر دمیده و برش H.V.S اضافه می‌شود، به دلیل کم بودن غلظت iPP با افزایش آسفالتن‌ها (قیر دمیده) ساختار سل به سرعت جای خود را به شبکه مجزای آسفالتنی می‌دهد و هیچ ساختار واسطه‌ای تشکیل نمی‌شود. به همین دلیل تغییرات مدول فقط دو ناحیه را با افزایش مقدار قیر دمیده نشان می‌دهد.

افزایش مقدار ثابت iPP تا ۵ درصد (شکل ۱۶) این روند را تغییر می‌دهد و سه ناحیه مجزا در آن مشاهده می‌شود. زمانی که غلظت iPP در مخلوط زیاد می‌شود، با افزایش غلظت آسفالتن‌ها پس از ساختار سل مخلوط ساختار واسطه‌ای ایجاد می‌کند که به هم پیوستگی در هم نفوذی (interdiffusion coalescence) نام دارد. در این ساختار در غلظت‌های کم آسفالتن‌ها، ذرات iPP به یکدیگر نزدیک شده و به داخل یکدیگر نفوذ می‌کنند. در نتیجه، مقاومت بیشتری در برابر کشش نشان داده و

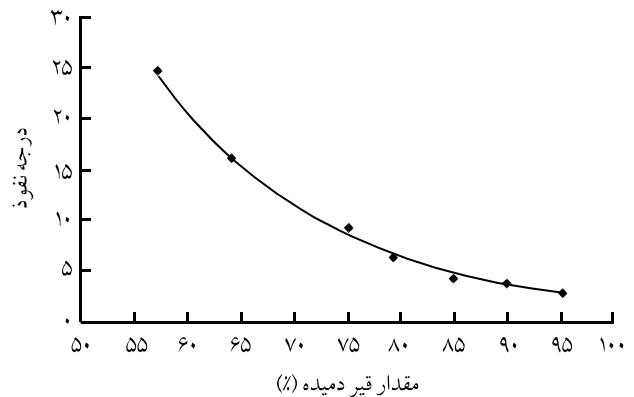


شکل ۱۷- تشکیل ساختار واسطه به هم پیوسته در هم نفوذی در غلظت‌های زیاد iPP.

بیان کرد که هرگاه از غلظت‌های کم iPP استفاده شود، ذرات iPP در داخل رزین قیر و برش H.V.S پراکنده شده و از یکدیگر فاصله زیادی می‌گیرند. افزایش غلظت آسفالتن‌ها با افزایش درصد قیر دمیده تنها پیوندهای بین آسفالتن‌ها را قوی‌تر می‌کند و اثر زیادی روی واکنش‌های سطحی iPP و آسفالتن‌ها ندارد. در نتیجه، با افزایش آسفالتن‌ها بدون ایجاد هیچ حد واسطی مخلوط از حالت زل به سرعت به ساختار شبکه مجزای آسفالتن‌ها (segregated-network) تبدیل می‌شود. در این ساختار طول همبستگی آسفالتن‌ها در اثر ازدیاد غلظت افزایش یافته و با یکدیگر پیوندهای واندروالسی ایجاد می‌کنند. در نهایت شبکه‌ای ایجاد می‌شود که ذرات iPP در بین این شبکه در فاصله زیاد از هم قرار می‌گیرند (شکل ۱۵) [۲۴]. زمانی که درصد آسفالتن‌ها



شکل ۲۰- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۷ درصد iPP.

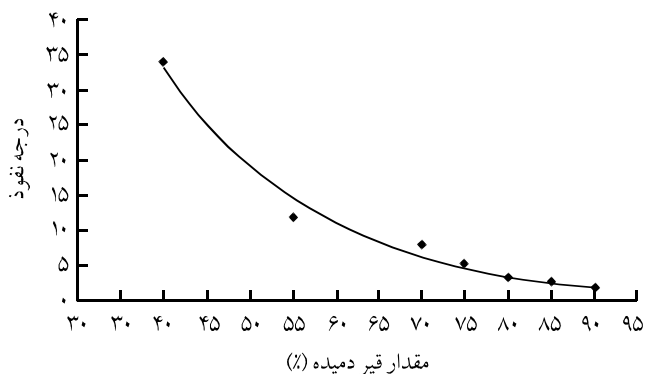


شکل ۱۸- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۵ درصد iPP.

پیوسته درهم نفوذی) در این ناحیه، به دلیل افزایش نفوذ رزین در الیاف با کاهش درصد قیر دمیده مدول کامپوزیت افزایش می‌یابد.

در ناحیه سوم (۵۷ تا ۸۵ درصد) با افزایش برش H.V.S مدول کامپوزیت به شدت افت کرده است. مدول کامپوزیت در این ناحیه مستقل از مقدار نفوذ رزین به داخل الیاف پلی‌استر است. زیرا، با توجه به شکل ۱۸ مشاهده می‌شود که گرانروی رزین در این ناحیه به شدت کاهش یافته و درجه نفوذ حالت نمایی به خود می‌گیرد. در نتیجه، در تمام مراحل این ناحیه پدیده نفوذ رزین به داخل الیاف به خوبی انجام می‌شود و تغییرات مدول رزین تنها عامل کنترل‌کننده مدول کامپوزیت است. با توجه به شکل ۱۶ دیده می‌شود که در این ناحیه مدول رزین و کامپوزیت به شدت کاهش می‌یابد.

افزایش مقدار iPP موجب افزایش گرانروی و کمتر شدن نفوذ رزین به داخل پلی‌استر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۹ مشاهده می‌شود، منحنی تغییرات مدول کامپوزیت در افزایش برش H.V.S به قیر دمیده در مقدار ثابت ۷ درصد iPP مشابه شکل ۱۶ است. با این تفاوت که ناحیه دوم به علت گرانروی بیشتر رزین و تشکیل سریع‌تر ساختار به هم پیوسته درهم نفوذی دیرتر ظاهر می‌شود. افزون بر این، نقطه پیک در ۷۸ درصد نسبت به قیر دمیده ظاهر می‌شود در حالی که با وجود ۵ درصد iPP نقطه پیک در ۸۰ درصد ظاهر می‌شود. دلیل این تفاوت‌ها را می‌توان در مقدار گرانروی رزین جست و جو کرد. با توجه به شکل ۲۰ مشاهده می‌شود که درجه نفوذ از ۸۳ درصد نسبت به قیر دمیده به طور نمایی افزایش می‌یابد که به دلیل گرانروی بودن رزین نسبت به شکل ۱۶، این افزایش بیشتر نمایان می‌شود. علاوه بر این که در درصدهای کمتری از قیر دمیده پیک ظاهر می‌شود، مدول به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. پس از این ناحیه، در ناحیه سوم با افزایش برش H.V.S با توجه به مطالب ذکر شده مدول کاهش می‌یابد.

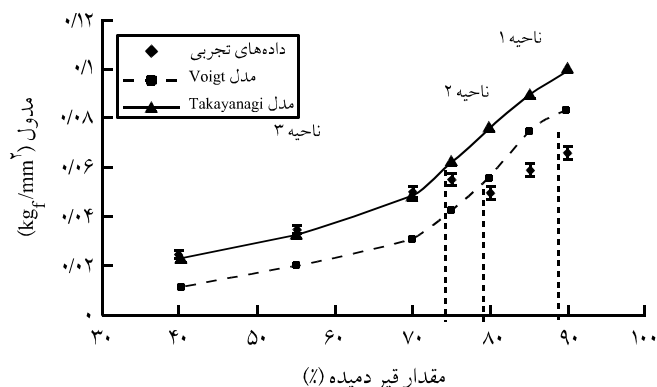


شکل ۲۲- تغییرات درجه نفوذ بر حسب کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۱۰ درصد iPP.

مدول رزین را افزایش می‌دهند [۴]. این افزایش مدول با ازدیاد گرانروی مخلوط نیز همراه است. با توجه به مطالب گفته شده هرچه غلظت iPP بیشتر باشد، این ساختار واسطه و افزایش گرانروی مخلوط بیشتر نمایان می‌شود. با افزایش آسفالتن‌ها، ذرات آسفالتن در بین ذرات iPP قرار گرفته و مانع از به هم پیوستگی درهم نفوذی آنها می‌شوند. با افزایش آسفالتن‌ها ساختار مخلوط تبدیل به ساختار شبکه مجزای آسفالتنی می‌شود که گرانروی بیشتری دارد (شکل ۱۷).

در ناحیه اول (۸۵ تا ۹۵ درصد) مدول با شیب زیادی کاهش می‌یابد. با توجه به پدیده‌های یاد شده و درجه نفوذ رزین (شکل ۱۸) در این ناحیه مشاهده می‌شود که گرانروی رزین هنوز به اندازه کاهش نیافته است و پدیده شبکه مجزای آسفالتنی مانع از نفوذ مناسب رزین قیری در بین منافذ الیاف می‌شود. در نتیجه، گرانروی زیاد رزین موجب عدم ایجاد نیروهای مناسب رزین - الیاف می‌شود. از طرفی، مدول رزین به تنهایی در این ناحیه با شیب متوسطی کاهش می‌یابد [۴]. این عوامل در کنار یکدیگر مدول کامپوزیت را کاهش می‌دهند. به همین دلیل در این ناحیه مدول کامپوزیت با شیب زیادی کاهش پیدا می‌کند.

در ناحیه دوم (۸۰ تا ۸۵ درصد) دیده می‌شود که مقدار مدول به طور نسبی افزایش می‌یابد. با مطالعه درجه نفوذ رزین قیری (شکل ۱۸) مشخص می‌شود که در این ناحیه گرانروی رزین افزایش نسبی دارد. زیرا، ساختار شبکه مجزای آسفالتنی در این ناحیه کم کم جای خود را به ساختار واسطه به هم پیوسته درهم نفوذی می‌دهد و تا قبل از تشکیل کامل ساختار جدید گرانروی به طور نسبی کاهش می‌یابد. این کاهش نسبی امکان نفوذ رزین قیری را به داخل الیاف فراهم می‌کند. این مسئله موجب مشارکت بیشتر الیاف در لحظه مقاومت کششی می‌شود. در واقع، مدول کامپوزیت در این ناحیه برابر مجموع مدول الیاف و رزین است. با وجود کاهش اندک مدول رزین (در نتیجه تشکیل ساختار به هم



شکل ۲۱- تغییرات مدول کامپوزیت بر حسب کاهش درصد دمیده در مخلوط قیر ۱۱۰/۱۰، H.V.S و مقدار ثابت ۱۰ درصد iPP.

رفتار الیاف ذره‌ای دارند. بنابراین، برای پیش‌بینی رفتار این کامپوزیت‌ها باید از مدل‌های مربوط به کامپوزیت‌های الیاف ذره‌ای استفاده کرد. از طرفی مدل Takayanagi (معادله ۴) تخمین مناسبی از رفتار کامپوزیت‌های ذره‌ای به دست می‌دهد [۲۵]. این مدل تخمین تقریباً خوبی را از رفتار مدول کامپوزیت‌های الیاف ناپیوسته ارائه می‌دهد [۲۴].

مدل Takayanagi با استفاده از ضریب تنظیم ۲ در مورد آمیخته‌های H.V.S با قیر دمیده یا با iPP و ضریب تنظیم ۲/۲۵ در مورد آمیخته‌های قیر ۶۰/۷۰ با قیر دمیده، برش H.V.S پیش‌بینی مناسبی را از رفتار مدول کامپوزیت‌ها با الیاف پلی استر به دست می‌دهد. اختلاف در ضرایب تنظیم در مورد رزین‌های قیری مختلف را می‌توان به عنوان نمادی از برهم‌کنش‌های رزین - الیاف در نظر گرفت. هرچه این ضریب بزرگتر باشد نشان‌دهنده کوچکتر بودن این برهم‌کنش‌هاست. نتایج این محاسبات در شکل‌های ۳ تا ۲۱ در مقایسه با پیش‌بینی‌های مدل Voigt و مدول تجربی گزارش شده است. مشاهده می‌شود که مدل Takayanagi بهتر از مدل Voigt برای تخمین مدول رزین‌های قیری با الیاف پلی استر عمل می‌کند. اما، این رابطه در غلظت‌های زیاد برش H.V.S مناسب نیست (شکل ۱۱). زیرا در این حالت مدول رزین آن قدر کاهش یافته است که با وجود نفوذ مناسب در بین الیاف قابلیت انتقال تنش را به الیاف و تقویت کامپوزیت ندارد. افزون بر آن، با افزایش iPP و تشکیل شبکه‌های مجزای آسفالتنی مقدار نفوذ رزین در منافذ الیاف کاهش می‌یابد. در نتیجه، در غلظت‌های زیاد آسفالتن مدول تجربی از مدول نظری کوچک‌تر می‌شود. این پدیده را می‌توان در شکل‌های ۱۶ تا ۲۱ مشاهده کرد. پس در واقع وجود ترکیباتی که گرانش‌های رزین قیری را به شدت افزایش یا کاهش دهند، مانند برش H.V.S و iPP موجب عدم پیش‌بینی مناسب مدول می‌شوند. با این حال، این مدل هنگام استفاده از iPP با افزایش ۷۵ تا ۸۰ درصد قیر دمیده پیش‌بینی مناسبی را از تغییرات مدول ارائه می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مشخص شد که ارتباط مستقیمی بین مدول‌های رزین و کامپوزیت وجود دارد. به طوری که تغییرات مدول رزین به تنهایی اثر مستقیم و زیادی روی مدول کامپوزیتی دارد که مدول الیاف آن بسیار کم است. نقاط بحرانی به دست آمده در پژوهش‌های پیشین مجدداً تکرار شدند [۵]. از طرفی، مشاهده می‌شود که مدول الیاف پلی استر بسیار کم است، ولی هنگامی که با رزین قیری آغشته می‌شود مدول افزایش یافته

شکل ۲۱ (۱۰ درصد iPP) ادعاهای فوق را بیشتر اثبات می‌کند. ناحیه دوم نسبت به دو شکل قبل با شیب بیشتر تغییر می‌کند. همچنین، نقطه پیک در ۷۵ درصد نسبت به قیر دمیده پدیدار می‌شود. دلیل این تغییرات را این طور می‌توان توجیه کرد که وجود مقدار ثابت ۱۰ درصد iPP باعث افزایش زیاد گرانش‌های رزین می‌شود. تا زمانی که رزین به خوبی به داخل الیاف پلی استر نفوذ نکند و شبکه مجزای آسفالتنی شکسته یا تضعیف نشود، مدول با کاهش درصد قیر ۱۱۰/۱۰ کاهش می‌یابد. با توجه به درجه نفوذ مخلوط رزین (شکل ۲۲) دیده می‌شود که با کاهش درصد قیر تا ۷۵ درصد تغییرات درجه نفوذ بسیار کم است و پس از آن به طور نسبی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش نفوذ رزین در قیر است. در این ناحیه با افزایش نفوذ رزین همراهی مدول پلی استر با مدول رزین افزایش یافته و در نهایت مدول کامپوزیت زیاد می‌شود. ادامه افزایش برش H.V.S موجب کاهش مدول رزین شده و از آن جا که تغییرات مدول کامپوزیت مستقل از نفوذ رزین می‌شود با کاهش مدول رزین مدول کامپوزیت نیز کاهش می‌یابد.

مدول محاسباتی

با بررسی مدول تمام کامپوزیت‌های تهیه شده با الیاف پلی استر مشخص می‌شود که پاسخ مدول الیاف کاملاً وابسته به مشخصات مکانیکی و شیمیایی رزین است و با تغییر نوع رزین نوع پاسخ و به عبارتی سهم مشارکت مدول الیاف در مدول کامپوزیت تغییر زیادی می‌کند. پس نمی‌توان گفت که مدول الیاف در تمام کامپوزیت‌های تهیه شده ثابت و برابر ۰/۰۰۲ است، بلکه با تغییر نوع رزین مدول الیاف هم در حال تغییر است، به طوری که افزایش مدول رزین موجب افزایش مدول الیاف هم می‌شود. در واقع افزایش مدول رزین، مدول کامپوزیت را از دو جهت افزایش می‌دهد، یکی با افزایش مدول رزین و دیگری با افزایش مدول الیاف. از این رو، نمی‌توان با استناد به مدل Voigt پیش‌بینی مناسبی از تغییرات مدول این نوع کامپوزیت‌ها داشت. برای اثبات این مطلب به وسیله مدل Voigt مدول کامپوزیت‌های بررسی شده محاسبه شد که نتایج در مقایسه با مدول تجربی در شکل‌های ۳ تا ۲۱ با خطوط پیوسته گزارش شده است. همان طور که از مقایسه مدول تجربی با مدول مدل Voigt دیده می‌شود، نتایج مناسبی از آن قابل استخراج نیست و همواره مدول محاسباتی از طریق مدل Voigt کمتر از مدول تجربی است. با توجه به این نتایج و رفتار الیاف پلی استر مشخص است هنگامی که از این نوع الیاف‌ها به عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت استفاده می‌شود نمی‌توان گفت که رفتار الیاف مانند رفتار الیاف پیوسته است. زیرا رفتار مدول آنها به شدت تحت تأثیر رزین قیری آن است و رفتاری مشابه

مشخص شد که با بررسی هم زمان خواص فیزیکی و مکانیکی مربوط می‌توان تغییرات و نواحی مختلفی را، که در مدول کامپوزیت ایجاد می‌شود، توجیه کرد و از طریق آن می‌توان تغییرات مدول کامپوزیت‌ها را مدل‌سازی و رفتار آنها را در شرایط مختلف پیش‌بینی کرد.

با توجه به رفتار مدول کامپوزیت در زمانی که اصلاح‌کننده‌ای مانند iPP به آن اضافه می‌شود تغییرات بسیار شبیه تغییرات کامپوزیت‌های ساخته شده از قیرهای بدون اصلاح‌کننده است. به کمک این نمودارها می‌توان مقدار درصد اصلاح‌کننده را برای دست‌یابی به خواص مکانیکی مورد نظر با در نظر گرفتن مقدار گرانیوی قابل‌کاربرد محاسبه کرد. همچنین، مشاهده شد که بهترین مدل برای پیش‌بینی مدول این کامپوزیت‌ها مدل Takayanagi است و با ادامه و شبیه‌سازی این رفتارها برای مدل‌سازی رفتار کامپوزیت‌های قیری در مقابل کشش اگر ضریب تنظیم در هر فرمول‌بندی مشخص شود می‌توان سرعت برهم‌کنش رزین-الیاف و رفتار عایق‌های کامپوزیتی را با چنین الیافی تخمین زد.

و حتی از مدول رزین نیز بیشتر می‌شود. این موضوع نشان‌دهنده اثر متقابل الیاف و رزین در کامپوزیت‌های قیری است. با افزایش نفوذ رزین به منافذ الیاف، انتقال نیرو به الیاف بهتر انجام می‌شود و الیاف بهتر در تحمل تنش شرکت می‌کنند. پس برای کارایی بهتر کامپوزیت در مقابل کشش باید فرمول‌بندی را به نحوی در نظر گرفت که مقدار نفوذ رزین به داخل الیاف بیشتری مقدار باشد. با توجه به نتایج حاصل مقدار بیشتر از ۸۰ درصد قیر ۱۱۰/۱۰ موجب عدم نفوذ مناسب رزین به داخل الیاف و کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود.

با وجود پلیمرهایی همچون iPP این مسئله بیشتر نمایان شده و انتخاب مناسب رزین به بهبود خواص مکانیکی کمک زیادی می‌کند. همان‌طور که در شکل‌های ۱۶ تا ۲۱ مشاهده می‌شود افزایش گرانیوی مخلوط با افزایش آسفالتن‌ها، به ویژه در درصد‌های زیاد iPP مانع از نفوذ رزین در بین الیاف می‌شود. این افزایش گرانیوی که تشکیل ساختارهای به هم پیوسته درهم‌نفوذی و شبکه مجزای آسفالتنی علت پدید آمدن آنها هستند، مانع از نفوذ مناسب رزین در بین الیاف شده و برهم‌کنش‌های بین آنها را کاهش می‌دهند. افزون بر آن، در این تحقیق

مراجع

- Griffin C.W. and Fricklas R.L., *The Manual of Low-slope Roof System*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, Chap. 11, 280-300, 1982.
- The Shell Bitumen Handbook*, Shell Oil Co., Chap. 2, 1989.
- Hadadi V., Yousefi A.A., Moeini A.R., Ganji T. and Khosravi M., Bituminous Blends for Different Applications, Accepted for *J. Color. Sci. Technol.*, **1**, 7-19, 2007.
- Jolitz R., Pierce H.H., Daniel S. and Donoho D., An Analysis of Load-strain Properties of SBS-modified Bitumen Roofing, *Proceeding of the Fourth International Symposium on Technology*, Gaithersburg, 278-284, 1996.
- Hadadi V., Yousefi A.A., Ganji T. and Khosravi M., Study of Mechanical Properties of Blends of Recycled Polypropylene with Blown and Soft Bitumens, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **20**, 2007, In Press.
- Yousefi A.A. and Jalali S.M., Conforming Roofing Membrane Bitumen Properties with ISIRI 3885 (levels A and S) Using Domestic Polymers, *Proceedings of the 1st National Conference on Polymer-Modified Bitumens and their Applications*, Tehran, Iran, 191-197, Dec.16-17, 2002.
- Stam M.J., Key C. and Bouw K.D., Glassmat as a Base for Bituminous Roofing Membranes, *Symposium on Roofing Technology*, Maassluis, Holland, **14**, 96-104, Sept. 21-23, 1977.
- Brodland G.W., Dell M.J. and Burnett E.F.P., Finite Element Modeling of Reinforced Bitumen Membranes, *Third International Symposium on Roofing Technology*, Montreal, Canada, University of Waterloo, 21-25, April 17-19, 1991.
- Xia C., *Mechanics and Design of Composite Materials*, McGraw-Hill, New York, Chap. 1 and 2, 40-100, 1998.
- Gerstle F.P., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, Chap. 2-5, 1991.
- Jones P.M. and Garden G.K., Properties of Bituminous Membranes, NRC-IRC(National Research Council Canada, Institute for Research in Construction), Feb.1966.
- Hollen N. and Saddler J., *Textiles*, 3rd ed., Macmillan, Canada, Chap. 4, 243, 1968.
- Farrow G. and Ward I.M., *Polymer*, Robinson B. and Taylor C.A. (Eds.), Butterworth Scientific, Chap. 1-4, 1-330, 1960.
- Majory L.J., *Introductory Textiles Science*, 3rd ed., John Wiley, Winston, Chap. 2-4, 1977.

15. Tortora G.P., *Understanding Textiles*, Macmillan, New York, Chap. 1-5, 1978.
16. Burr G.S. and Hindman H., *Textile Industry*, United Nations, Chap. 3-10, 71-789, 1960.
17. Roylance D., *Introduction to Composite Materials*, Department of Materials Science & Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, March 24, 2000.
18. Hearle J.W.S., Lomas B., Cooke W.D. and Duerden I.J., *Fiber Failure and Wear of Materials*, Ellis Horwood, Chichester, Chap. 3-5, 45-180, 1989.
19. Steffe F.J., *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2nd ed., Freeman, East Lansing, USA, Chap.1, 8-13, 1996.
20. Ward I. M. and Hadley D.W., *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley and Sons, New York, Chap. 2, 112-130, 1996.
21. Averous L. and Le Digabel F., Properties of Biocomposites Based on Lignocellulosic Fillers, *Carbohydr. Polym.*, **66**, 480-493, 2006.
22. Halpin C.F.J.C. and Kardos J.L., *Polymer Engineering and Science*, Society of Plastic Engineers, **16**, Chap. 12, 344-325, 1976.
23. Gawrys K.L., *How Asphaltenes Aggregate: Role of Chemistry and Solvent*, PhD Dissertation, North Carolina State University, 2005.
24. Harris J., Electrically Conductive Latex-Based Composites, TiiMS 3rd Annual Review and Conference, North Carolina A&T State University, August 2-3, 2005.
25. Nielsen L.E. and Landel R.F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, Chap. 3-6, 1994.