

مطالعه رفتار ویسکوالاستیک آمیخته‌های قیر-پلی‌اتیلن

Study of Viscoelastic Behavior of Bitumen-Polyethylene Blends

امیر ارشاد لنگرودی^{*}، علی اکبر یوسفی

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

دریافت: ۱۰/۱۲/۸۱، پذیرش: ۱۵/۷/۸۲

چکیده

رفتار ویسکوالاستیک قیر و آمیخته‌های قیر و پلی‌اتیلن بازیافته در محدوده وسیعی از فرکانس مورد مطالعه قرار گرفت. براساس مشاهدات میکروسکوپی ذرات پلی‌اتیلن در قیر مغلق آند و توزیع شعاع ذرات در قیر ۵-۲۵ μm است. افزون بر این مشاهده شد ذرات در قیر کاملاً متورم هستند. این شکل‌شناسی به برهمنکشهای فیزیکی (تشکیل تجمع، جاذبهای دو قطبی - دو قطبی و غیره) نسبت دارد می‌شود. محلوت پلی‌اتیلن در قیر به شکل دو فازی ظاهر می‌شود. براساس مطالعات انجام شده روی نمونه‌های قیر اصلاح شده با پلی‌اتیلن بازیافته، ریز ساختار این مواد به شکل کامپوزیتی دو فازی است که در آن ذرات پلیمر در ماتریس قیر پخش شده‌اند. همچنین، مشاهده شد که با افزودن تنها یک درصد پلی‌اتیلن رفتار ویسکوالاستیک قیر بشدت تغییر می‌کند. از آنجاکه تغییرات شیمیایی قیر در اثر اختلاط و افزودن پلیمر باید از یکدیگر متمایز باشند، از این‌رو برای درنظر گرفتن تغییر خواص قیر در اثر فرایند اختلاط، از قیر شاهد استفاده شد. برای مطالعات ویسکوالاستیک، ابتدا مدول مختلط در محدوده وسیعی از فرکانس اندازه‌گیری و منحنی آن رسم شد. سپس، برای شبیه سازی نتایج تجربی، نقاط این منحنی در معادله‌های درجه چهارم برآورد شد. از این معادله‌های برای بدست آوردن شکل پیوسته داردهای تجربی استفاده شد. مدل مکانیکی سه فازی (فازهای پراکنده، پیوسته و بین فازی) کریستنسن و لو برای ارزیابی رفتار ویسکوالاستیک آمیخته‌های قیر و پلی‌اتیلن بازیافته مورد استفاده قرار گرفت. براساس نتایج شبیه‌سازی و آزمایش‌های تجربی، خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل نه تنها تابع مقدار نسبی و توزیع فاز پرکننده است، بلکه تا حد زیادی به تغییر خواص قیر طی فرایند آمیختن نیز بستگی دارد. با استفاده از این مدل می‌توان خواص قیرهای پلیمری را در محدوده وسیعی از فرکانس بطور قابل قبول و کاربردی پیش‌بینی کرد.

واژه‌های کلیدی

خواص ویسکوالاستیک،
شبیه سازی، قیر،
پلی‌اتیلن، زمان‌مندی

مقدمه

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

درصد از پلی‌اولفینها ساخته شده‌اند. پلی‌اتیلن از جمله پلیمرهایی است که در حجم زیاد و با قیمت ارزان تولید می‌شود. از این‌رو، پلی‌اتیلن بازیافته مناسبترین پلیمری است که می‌تواند در مقیاس صنعتی برای اصلاح خواص قیر استفاده شود. مطالعات زیادی روی قابلیتها و کاراییهای

Key Words

viscoelastic properties,
simulation, bitumen,
polyethylene, aging

کامپوزیتی معادل بینهایت قرار گرفته‌اند. مزیت مدل کریستننس و لو در این است که تداخل بین ذرات مختلف را نیز در نظر می‌گیرد. پیش‌بینی رفتار مکانیکی کامپوزیتهای دوفازی مثل قیرهای اصلاح شده با پلی‌اتیلن بازیافتی می‌تواند با کمک مدل کریستننس و لو انجام شود. این مدل بر اساس خودسازگاری است. براساس شکل شناسی آمیخته‌های قیر-پلی‌اتیلن، در این مدل المان حجمی معرف برای آمیخته‌های به شکل دو کره هم مرکز در نظر گرفته می‌شود که با یک محیط همگن معادل احاطه شده است. کامپوزیت با فرض اینکه تقویت کننده در یک محیط بینهایت قرار گرفته است و مشخصات الاستیکی زمینه‌اش را دارد مدل‌سازی می‌شود [۷].

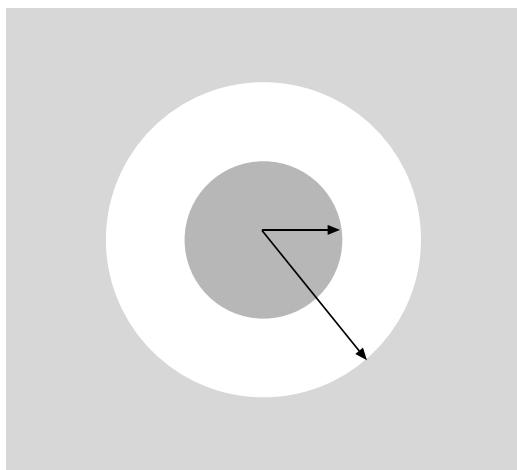
شکل ۱ المان حجمی معرف (REV) در نظر گرفته شده را برای قیر اصلاح شده با پلی‌اتیلن بازیافتی (RPE) نشان می‌دهد. چنان‌که در شکل ۱ مشاهده می‌شود کره اولی شامل ذرات پلی‌اتیلن است، که با کره هم محور دومی یعنی لایه قیر، پوشیده شده و در یک محیط همگن معادل قرار گرفته است.

در این مدل شعاع ذرات پلی‌اتیلن (R_f) تابعی از کسر حجمی ذرات (V_f) است. بنابراین، کسر حجمی ذرات پلی‌اتیلن و قیر در ماتریس (V_m) به شکل زیر بیان می‌شود:

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

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

شکل کلی مدل کریستننس و لو به حالت زیر است که با آن شبیه‌سازی



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

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

از آنجا که پلیمرها می‌توانند اجزای با گرانزوی کمتر قیر (نظیر روغنهای سیر شده) را جذب کنند، به آسانی با افزودن اصلاح کننده‌های پلیمری می‌توان گرانزوی قیر را افزایش داد. بنابراین، قیرهای اصلاح شده با پلیمر در برابر شیاردار شدن مقاومت خوبی نشان می‌دهند، ولی در دمای پایین، مقاومت در برابر ترک خوردن آنها نسبتاً کم است. از این‌رو، تحقیقات بیشتری روی خواص ویسکوالاستیک قیرهای پلیمری مورد نیاز است [۶-۱۰]. از آنجا که مقاومت در برابر ترک خوردن در دمای پایین و شیاردار شدن در دمای بالا، رابطه نزدیکی با ریزساختار و شرایط میکروسکوپی تنفس - کرنش دارد، یک راه حل برای مطالعه این مسئله، مدل کردن خواص ویسکوالاستیک قیرهای پلیمری در حد میکروسکوپی است. طبق تصاویر میکروسکوپی، قیر پلیمری کامپوزیتی دوفازی است [۱۱] و پلیمر در محدوده ۱-۷ درصد وزنی از آن، به شکل ذرات ریز در قیر پخش می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که کسر حجمی پلیمر می‌تواند تا چندین برابر کسر حجمی اولیه آن افزایش یابد. این پدیده به دلیل جذب روغن (rogue) سیر شده، آرماتیک و رزینها) به بوسیله ذرات پلیمر از زمینه قیر اتفاق می‌افتد [۷]. از این‌رو، قیر اصلاح شده با پلیمر نوعی کامپوزیت دو فازی با درصد حجمی زیاد در نظر گرفته می‌شود. مدل تک ذره‌ای (single-inclusion model) که برای مواد کامپوزیتی با ذرات پرشده در حد رقیق مناسب است، برای قیرهای پلیمری اصلاح شده مناسب نیست [۱۵-۲۱].

ساختار دوفازی قیرهای پلیمری مشابه مواد کامپوزیتی پرشده ویژه است که معمولاً در سرامیکها، فلزات و مواد کامپوزیتی پلیمری با آن مواجه می‌شویم. در نتیجه، راه حل‌های نظری که برای این مواد کامپوزیتی پرشده ویژه ارائه می‌شود، برای قیر پلیمری نیز کاربرد دارد. طی چهل سال گذشته بر اساس نظریه کشسانی، مدل‌های زیادی برای پیش‌بینی رفتار الاستیک مواد کامپوزیتی پرشده توسعه یافته‌اند [۱۶]. در علم مواد، معمولاً از مدل وایت یا قانون محدوده مخلوطها، استفاده می‌شود [۱۷]. محدودیت مدل مذبور در این است که اندازه ذرات و توزیع آنها در نظر گرفته نمی‌شود، بنابراین برای قیرهای اصلاح شده پلیمری مناسب نیست [۱۸]. مدل کرنر جزو اولین مدل‌ها برای مواد کامپوزیت دارای ذرات کروی براساس نظریه کشسانی است [۱۹]. کریستننس و لو به خطایی که در معادله کرنر وجود داشت، اشاره کردند و مدل کروی سه‌فازی را توسعه دادند [۲۰]. این مدل براساس ذرات پرشده کروی است که در آن ذرات با لایه‌ای از ماتریس پوشیده شده و در یک محیط

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

بررسی شکل شناسی

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

اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی

اندازه‌گیریهای دینامیکی - مکانیکی روی قیر پایه، شاهد و اصلاح شده پلیمری با استفاده از طیف‌سنج مکانیکی و به کمک هندسه صفحات موازی با قطرهای ۱۵، ۲۰ و ۴۰ mm بسته به دمای آزمایش انجام شد. آزمایشها در محدوده دمای ۱۵-۹۰°C و فرکانس ۰/۰۰۲ rad/s تا ۱۲۵ rad/s انجام شد. پیش از آزمایش روبش فرکانس، با انجام آزمایش روبش تنفس، اطمینان حاصل شد که تنفس اعمال شده در محدوده ویسکوالاستیک خطی است. سپس، داده‌های رئولوژیکی دماهای مختلف در دمای ۳۰°C برای رسم منحنی مادر استفاده شدند. چون اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی RPE در دمای ۳۰°C با این رئومتر مقدور نبود، مدولهای دینامیکی خمثی (E', E'') پلی اتیلن بازیافتنی با تغییر فرکانس در محدوده ۰/۰۱-۵۰ Hz و دمای ۳۰°C با استفاده از دستگاه DMTA اندازه‌گیری شد. با استفاده از معادله ۴ مدول برشی پلی اتیلن بازیافتنی از روی مدول خمثی آن محاسبه شد. که در این معادله G مدول برشی، ۷ ضریب پواسون و E مدول خمثی است:

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

نتایج و بحث

بررسی شکل شناسی

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

توابع رئولوژیکی مواد ویسکوالاستیک امکان پذیر است:

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

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

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

تجربی

مواد

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

دستگاهها

در این پژوهش، از مخلوط کن داخلی هکه، میکروسکوپ نوری زایس JSM-III و دستگاه طیف‌سنج مکانیکی بوهلین مدل CVO استفاده شده است. همچنین، دستگاه تجزیه گرمایی دینامیکی - مکانیکی (DMTA) ساخت پلیمر لاب برای اندازه‌گیری مدولهای دینامیکی خمثی بکار گرفته شده است.

روشها

آمیخته سازی

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

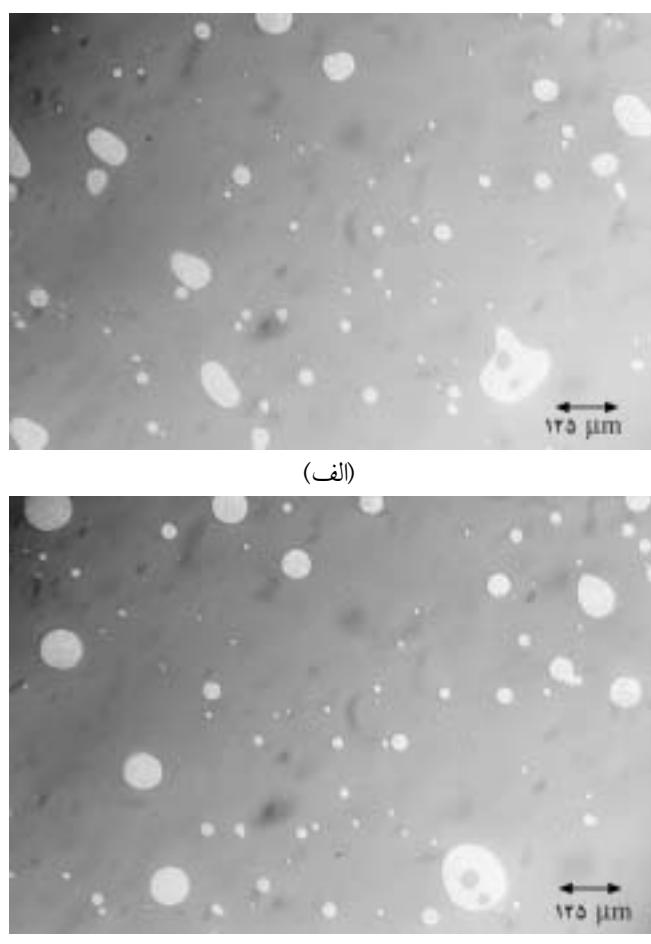
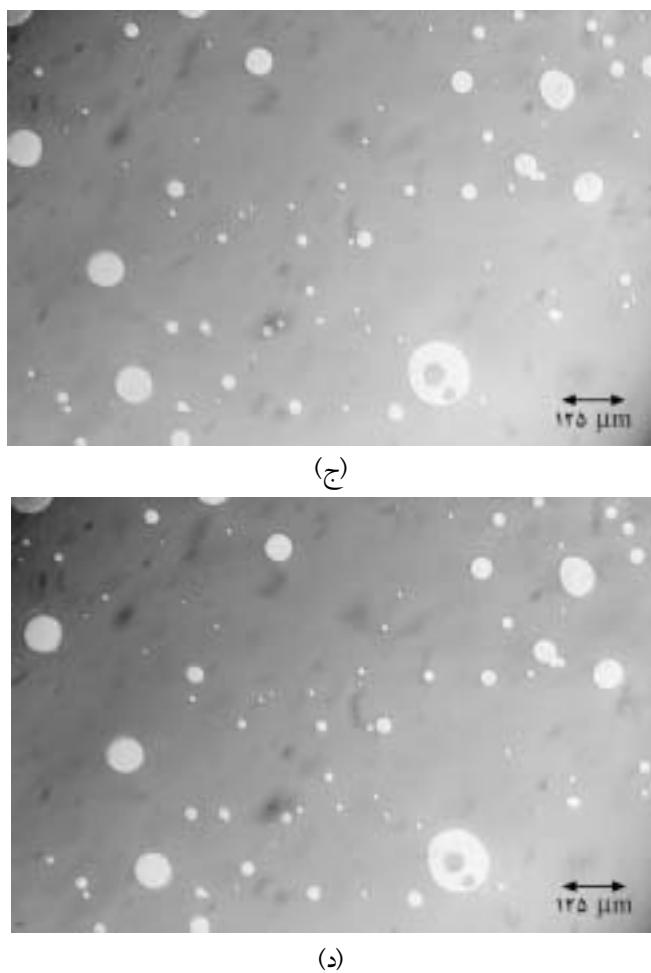
۲۴ h (شکل ۲ج) هیچ تغییر عمده‌ای دیده نمی‌شود و به علاوه ذرات خیلی کوچک و آسفالت گیرافتاده هنوز در نمونه وجود دارند. همان طور که در شکل ۲د دیده می‌شود نگهداری برای مدت زمان طولانیتر (۴۸ h) حرکت یا تغییر را نشان نمی‌دهد [۲۳، ۲۴].

اندازه گیری اندازه ذرات پلیمر در آمیخته های قیر از راه مشاهدات میکروسکوپ نوری معمولاً مشکل است. یکی از علت های اصلی آن، دشوار بودن کنترل لایه قیر مورد بررسی است. بنابراین، از مشاهدات میکروسکوپ الکترونی برای تجزیه اندازه ذرات RPE شسته شده در قیر اصلاح شده، استفاده گردیده است. اندازه گیریها نشان می دهد شعاع ذرات پلی اتیلن RPE در داخل قیر μm ۵-۲۵ و شعاع ذرات شسته شده μm ۱-۵ است. بنابراین، سیستم را می توان به شکل کامپوزیت در نظر گرفت که ذرات RPE در دمای 30°C کاملاً جامد و در قیر نامحلول هستند. افرون بر این، به دلیل گرانزوی بسیار زیاد قیر در دمای 30°C ، نیروهای گرانزو اعمال شده روی ذرات بواسیله سیال در یک فرایند

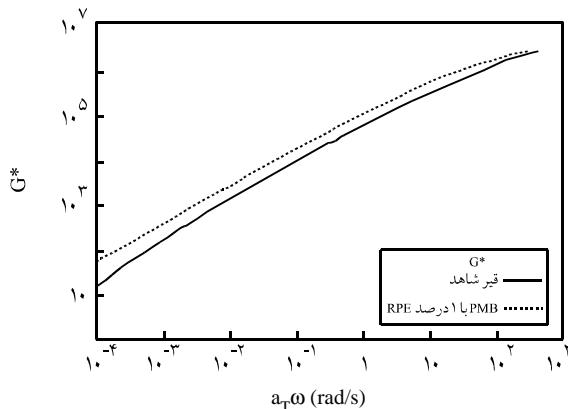
اجزای سیر شده قیر دارد. ولی، به دلیل وجود زنجیرهای بسیار طولانی، پلی اتیلنها در قیر حل نمی‌شوند و در اثر عمل مکانیکی مخلوط کن به ذرات ریز ملاب در قیر تبدیل می‌شوند. مطالعات انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که مقدار بهینه پلی اتیلن در قیر ۱-۳ درصد است [۲۱، ۲۲]. به همین سبب، در این تحقیق از آمیخته‌های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

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ نوری قیرهای اصلاح شده با یک درصد RPE را نشان می‌دهد. این نمونه‌ها در دمای 165°C در زمانهای مختلف ۵، ۰ و 24 h نگهداری شده‌اند.

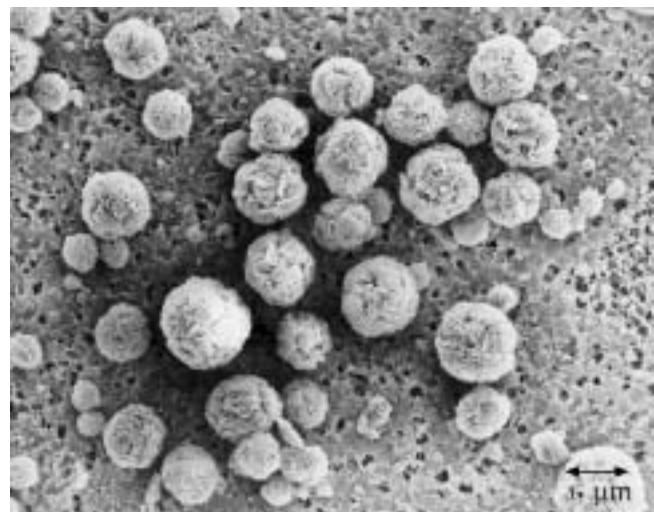
همان طور که در شکل ۲ الف دیده می شود، ذرات پلیمر در زمان صفر هنوز کاملاً گرد نیستند و حجم زیادی از قیر در آنها گیر افتاده است. پس از ۵h (شکل ۲ب)، ذرات کروی شکل و انژری سطحی آنها حداقل می شود. همچنین، ملاحظه می شود که ذرات پلیمر کم و بیش در قیر پایدارند. مشاهده مهم دیگر وجود قیر حتی در مرکز ذرات است.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



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نوری آمیزه‌های قیر با یک درصد RPE در دمای ۱۶۵°C در زمانهای مختلف: (الف) h، (ب) ۰.۵h، (ج) ۰.۴h و (د) ۰.۴۸h.



شکل ۵- نمودار مدول مختلط برای قیر شاهد و آمیخته قیر اصلاح شده با یک درصد پلی‌اتیلن بازیافتد.



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

رئولوژی

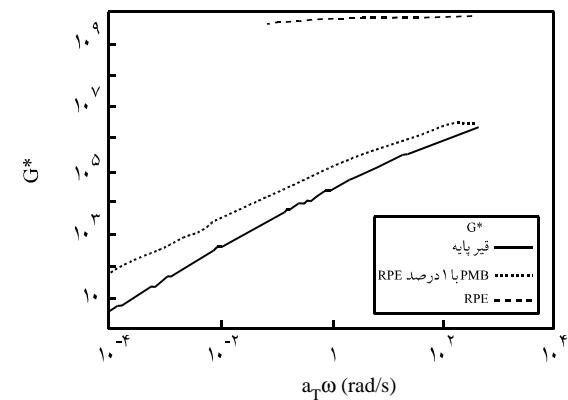
منحنیهای مادر مدول مختلط (G^*) در دمای 30°C با استفاده از اصل برهمهنش دما- زمان از داده‌های رئولوژیکی نوسانی در گستره فرکانس 10^{-4} - 10^3 rad/s بدست آمده‌اند. در شکل ۴ نتایج برای قیر پایه، RPE و آمیخته قیر با یک درصد RPE نشان داده شده است. همچنین، در شکل ۵ نتایج اندازه گیری مدول مختلط برای قیر شاهد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

مطابق اصل بولتزمن می‌توان فرکانس بالا را مثل دمای پایین و بر عکس در نظر گرفت. در نتیجه، اثر افزایش فرکانس در مدول مشابه کاهش دما عمل کرده و باعث افزایش مدول مختلط قیر و پلی‌اتیلن بازیافته می‌شود. از طرفی، با افزایش فرکانس این اختلاف در مدول قیر و RPE نیز کاهش می‌یابد. این مطلب در مورد قیر اصلاح شده پلیمری نیز صادق است.

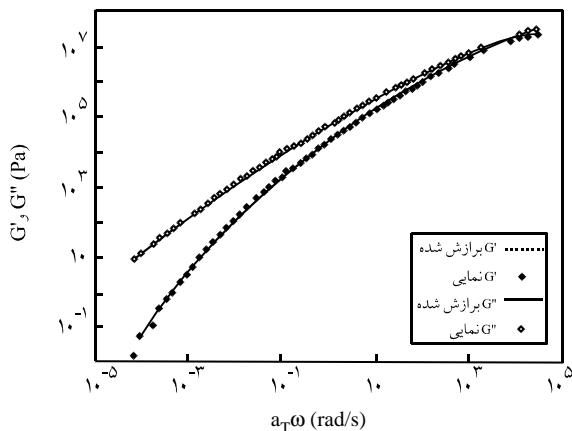
مقایسه توابع رئولوژیکی قیرهای پلیمر با قیر پایه، پیش از افزایش پلیمر نشان می‌دهد که اثر افزایش بالا توابع رئولوژیکی به وجود پلیمر کمتر مشهودتر است و در فرکانس‌های بالا توابع رئولوژیکی به وجود پلیمر کمتر حساس‌اند. علت آن است که در ناحیه مسطح لاستیکی (rubber plateau) این مواد رفتار تقریباً یکسانی دارند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

همان طور که در شکلهای ۴ و ۵ دیده می‌شود نه تنها ورود مواد افزودنی مانند پلیمرها به داخل قیر می‌تواند تغییرات شدیدی در ساختار آن و در نتیجه در خواص رئولوژیکی قیر ایجاد کند، بلکه گرما دادن و همزندن قیر در مجاورت هوا بمدت طولانی ساختار شیمیایی و داخلی

سیلانی چنان بزرگ است که بر هم کشتهای ذره - ذره خیلی کوچک و قابل صرف نظر است [۲۵]. در نتیجه هیچ ساختار گستردۀ داخلی در اثر نیروهای بین ذره‌ای تشکیل نمی‌شود و ذرات بطور مستقل و انفرادی عمل می‌کنند. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات شسته شده RPE در قیر را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مکانیسم تورم ذرات RPE در قیر بهتر قابل درک است. ذرات پلیمر به عنوان پرکننده فیزیکی بسیار فعال عمل کرده و از راه مکانیسم‌های جذب و جذب سطحی با محیط قیر برهم کنش دارند. این امر باعث نفوذ قیر به داخل ذرات و تشکیل لایه‌ای در اطراف آنها و بجا گذاشتن حفره‌های خالی پس از خارج شدن قیر با حال می‌شود.



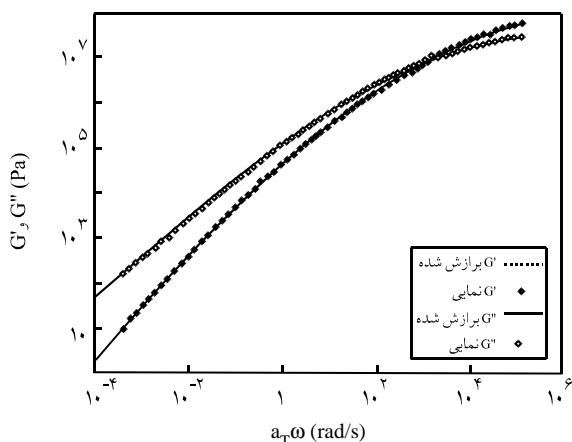
شکل ۴- نمودار مدول مختلط برای قیر پایه، آمیخته قیر با یک درصد پلی‌اتیلن بازیافته و RPE.



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

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

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



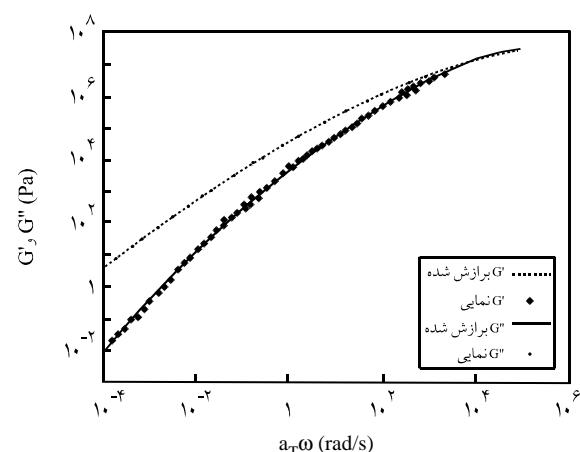
شکل ۸- منحنیهای درجه چهارم برآذش شده در داده‌های رئولوژیکی برای آمیخته قیر با یک درصد RPE.

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

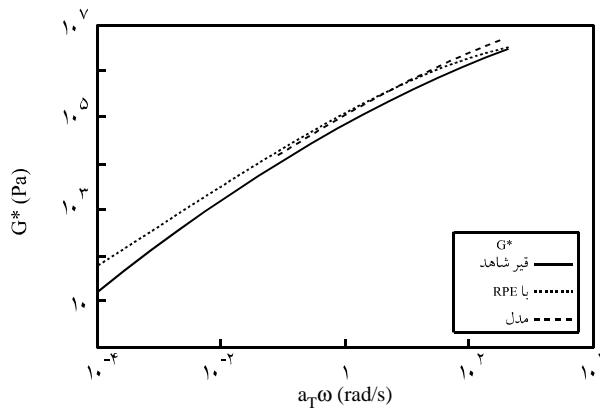
e	d	c	b	a	ضرایب منحنی درجه چهارم برآذش شده	
-۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۱۱	-۰/۰۶۹۴۱	۱/۱۴۵۱	۳/۶۷۱۵	G'	قیر پایه
-۰/۰۰۰۶	-۰/۰۰۳۲	-۰/۰۲۷۹	۰/۸۷۳۷	۴/۴۲۹۵	G''	
-۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۱۱	-۰/۰۶۹۴	۱/۱۴۵۱	۳/۶۷۱۵	G'	قیر شاهد
-۰/۰۰۰۶	-۰/۰۰۳۲	-۰/۰۲۷۹۹	۰/۸۷۳۷	۴/۴۲۹۵	G''	
-۰/۰۰۰۱	-۰/۰۰۱۸	-۰/۰۵۰۹	۰/۹۲۰۵	۴/۶۶۷۳	G'	آمیخته قیر پلیمری
۰/۰۰۰۲	-۰/۰۰۴۷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

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

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



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

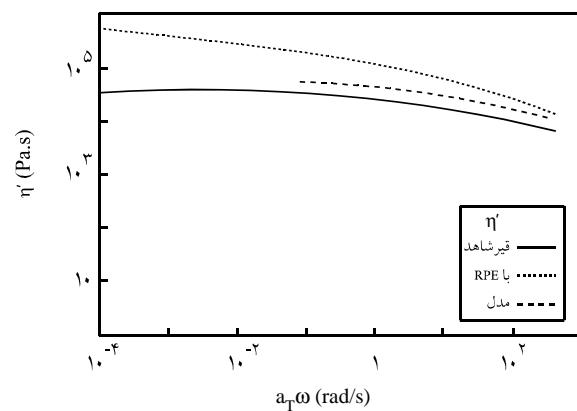


شکل ۱۱- منحنی G^* برای قیرهای شاهد و اصلاح شده با یک درصد RPE و نتایج شبیه سازی.

جذب کرده و متورم می‌شود و حجم آن چندین برابر حجم اولیه می‌گردد. بنابراین، نسبت حجمی پلی‌اتیلن در قیر اصلاح شده ۰/۱۷ در نظر گرفته شده است. متغیر دیگری که باید در این مدل در نظر گرفته شود، ضریب پواسون اجزاست. اندازه گیری ضریب پواسون در پلیمرها نشان می‌دهد که در فرکانس‌های خیلی کم این ضریب در حدود ۰/۵ و برای فرکانس‌های خیلی زیاد به ۰/۳ نزدیک می‌شود [۲۸]. برای سهولت در محاسبات، ضریب پواسون در محدوده فرکانس مطالعه شده، برای قیر ۰/۴ و برای پلی‌اتیلن ۰/۳۵ در نظر گرفته شده است [۲۹]. با استفاده از این داده‌ها، مدول مجازی قیر پلیمری با استفاده از مدل و در نظر گرفتن المان حجمی معرف محاسبه شده است. به عنوان ماتریس (V_m)، یک بار از قیر پایه و بار دیگر از قیر شاهد استفاده شده است. با توجه به اینکه η' مساوی مدول مجازی تقسیم بر فرکانس است، نتایج شبیه سازی مدل کریستنسن و لو با فرض قیر پایه به عنوان ماتریس در شکل ۹ و ماتریس در نظر گرفتن قیر شاهد در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکلهای ۹ و ۱۰ دیده می‌شود نتایج شبیه سازی با در نظر گرفتن خواص قیر شاهد به عنوان خواص ماتریس و تغییرات حجمی پلی‌اتیلن در قیر، انطباق بهتری با نتایج تجربی دارند. از این‌رو، در بررسی خواص ویسکوالاستیک قیرهای پلیمری نه تنها تغییرات حجمی پلیمر باید در نظر گرفته شود، بلکه باید تاریخچه گرمامکانیکی قیر نیز مد نظر قرار گیرد.

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



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

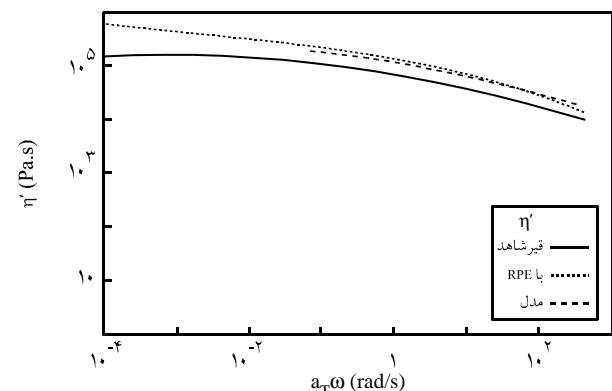
جدول ۱ بهترین معادلات بدست آمده (G' و G'') برای قیرهای پایه، شاهد و آمیخته قیر اصلاح شده با یک درصد پلی‌اتیلن بازیافتد مطابق معادله ۵ داده شده است:

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

شکلهای ۶ تا ۸ منحنیهای مدول حقیقی و مجازی بدست آمده از معادلات یاد شده در مقایسه با نتایج تجربی برای قیرهای پایه، شاهد و اصلاح شده با یک درصد پلی‌اتیلن بازیافتد را در فرکانس‌های مختلف نشان می‌دهد.

نتایج شبیه سازی

نتایج تجربی نشان می‌دهد که پلی‌اتیلن برخی از اجزای قیر را در خود



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

نتیجه گیری

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

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

قدرتانی

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

افزودن پلی اتیلن بازیابی شده به قیر منجر به تولید قیری با کارایی خوب می شود. قیرهای اصلاح شده با پلی اتیلن شکل شناسی مرکب دو فازی از خود نشان می دهنند. افزایش توابع رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده پلیمری با مدلها تک ذرهای سازگار نیست. علت اصلی آن تغییرات گرمامکانیکی است که در قیر پایه طی فرایند تهیه قیر پلیمری ایجاد می شود. این تغییرات دو منشأ عمده دارد: یکی زمانمندی زمینه قیر به هنگام فرایند اختلاط دردمای بالا و دیگری جذب بخشی از اجزای قیر به وسیله ذرات پلی اتیلن بازیابی شده.

زمانمندی قیر روی خواص رئولوژیکی آن اثر می گذارد. از طرفی، ذرات RPE در قیر کاملاً متورم می شوند و حجم خیلی بیشتری نسبت به

مراجع

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

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