



**th International Congress on Civil Engineering , Architecture
and Urban Development / 20-22 February. 2024, Tehran , Iran**
In cooperation with Shiraz University, maraghe University
And University of Science and Technology of Iran



بررسی اثر افزودنی‌های پلیمری در رفتار خستگی چسبنده قیری

افشین عندلیبی^{۱*}

۱- کارشناسی ارشد، مهندسی عمران، گرایش راه و ترابری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بیرجند، بیرجند، ایران

afshinandalibi@gmail.com

چکیده

تلاش‌های زیادی جهت افزایش مقاومت و عمر آسفالت انجام شده که از جمله این تلاش‌ها، بهبود خواص قیر است. استفاده از پلیمرها در اصلاح خواص قیر بسیار رایج بوده و روزبه‌روز در حال گسترش است. الاستومرهای ترموپلاستیک و پلیمرهای واکنش‌پذیر از جمله خانواده‌ای از پلیمرها هستند که تأثیرات چشمگیری بر خواص قیر داشته‌اند. در این پژوهش ترموپلاستیک پلی‌یورتان، پلی‌یورتان سنتز شده به‌عنوان یک افزودنی اصلاح‌کننده در قیر بکار رفته است. آزمایش‌های درجه نفوذ، نقطه نرمی، لعاب نازک قشر، محفظه تسریع پیری، رئومتر برشی دینامیکی، رئومتر تیر خمشی و طیف‌سنجی مادون‌قرمز فوریه بر روی نمونه‌های اصلاح‌شده با شکل‌های مختلف خانواده پلی‌یورتان انجام شد. نتایج حاصله از این آزمایش‌ها نشان داد که پلی‌یورتان باعث کاهش درجه نفوذ و افزایش نقطه نرمی قیر شده که قیر اصلاح‌شده با آن دارای سفتی و ویسکوزیته بالاتر و در پی آن حساسیت حرارتی کمتری بوده است. همچنین پلی‌یورتان باعث افزایش دمای بالای عملکرد قیر پایه و افزایش مقاومت آن در برابر تغییر شکل ماندگار شده است و توانسته رده‌های عملکردی بالاتری به قیر پایه بخشد. در دمای متوسط قیرهای اصلاح‌شده با پلی‌یورتان دارای عملکرد بهتر و مقاومت بیشتری در برابر خستگی نسبت به قیر پایه از خود نشان دادند. در دماهای پایین، اگرچه پلی‌یورتان تأثیر مثبت بسیار اندکی بر عملکرد قیر داشته اما نتوانسته در دمای پایین رده عملکردی به قیر اضافه کند. نتایج آزمایش FTIR، پیوندهای یورتانی موجود در قیر اصلاح‌شده را به نمایش گذاشت که تأییدی بر شکل‌گیری پیوندها در قیر و تعیین‌کننده ساختار شیمیایی آن بوده است.

واژه‌های کلیدی: پلی‌یورتان، ایزوسیانات، پلی‌ال، فوم قیر.

۱- مقدمه

بارگذاری ترافیکی و عوامل محیطی از مهم‌ترین عوامل ایجاد خرابی در روسازی آسفالتی^۱ هستند. بارگذاری ترافیکی سبب بروز خرابی‌هایی مانند شیار شدگی^۲ و ترک‌های خستگی^۳؛ و عوامل محیطی مانند دما عامل اصلی ترک‌های برودتی هستند. بارگذاری ترافیکی بسته به عواملی چون اندازه بار، سطح تماس، دما و سختی و ضخامت روسازی، می‌تواند باعث ایجاد تنش‌های کششی^۴، فشاری^۵، برشی^۶ و یا ترکیبی از آن‌ها در نقاط مختلف روسازی شود. معمولاً تکرار این تنش‌ها و کرنش‌ها منجر به آسیب

¹ Asphalt Pavement

² Rutting

³ Fatigue

⁴ Tensile Stress

⁵ Compression Stress

⁶ Shear Stress



th International Congress on Civil Engineering , Architecture
and Urban Development / 20-22 February. 2024, Tehran , Iran
In cooperation with Shiraz University, maraghe University
And University of Science and Technology of Iran



دیدن روسازی می‌شود. ترک‌های خستگی در واقع ترک‌های ریزی هستند که با استمرار بارگذاری در سیستم روسازی افزایش یافته و در نهایت به شکل ترک‌های ناشی از خستگی گسترش می‌یابند. تجمع این ترک‌ها در نهایت باعث گسیختگی روسازی می‌شود. از این رو توانایی پیش‌بینی رفتار روسازی در برابر پدیده خستگی حائز اهمیت است. از آنجایی که پدیده خستگی بیشتر در فاز قیر^۱ مربوط به مخلوط آسفالتی اتفاق می‌افتد [۱]، بنابراین می‌توان از آزمایش‌های مربوط به رفتار خستگی قیر استفاده کرد.

هرسال هزینه‌های زیادی جهت تعمیرات و نگهداری راه‌ها در نظر گرفته می‌شود که بخش اعظم آن صرف برطرف کردن و تعمیر ترک‌های ایجاد شده در روسازی می‌شود. ترک در روسازی از مهم‌ترین مدهای خرابی و از اصلی‌ترین عوامل در کاهش سطح خدمت‌دهی روسازی است. از انواع ترک‌ها می‌توان ترک‌های انعکاسی، انقباضی و خستگی را نام برد. ترک‌ها توسط عوامل گوناگونی از جمله بار ترافیک، تغییرات دمایی و نشست لایه‌های زیرین ایجاد می‌شوند. اصولاً عامل اصلی ایجاد ترک، تغییرات دمایی می‌باشد و ترافیک موجب انتشار و گسترش بیشتر ترک می‌شود.

در دماهای بالا، شیار شدگی مد اصلی خرابی در بتن آسفالتی می‌باشد ولی ترک در روسازی آسفالتی معمولاً در دماهای پایین رخ می‌دهد چون آسفالت در دماهای پایین رفتار ترد پیدا می‌کند و این مسئله باعث می‌شود که آسفالت بدون تغییر شکل زیاد دچار ترک‌خوردگی شود. همچنین دمای پایین موجب سخت‌تر شدن قیر در بتن آسفالتی و در نتیجه کاهش عمر خستگی می‌شود.

یکی از راه‌های اصلی افزایش توان آسفالت برای مقاومت در برابر خرابی‌ها تهیه مصالح با کیفیت و اصلاح خواص قیر می‌باشد. اصلاح خواص قیر باعث می‌شود قیر دارای خاصیت الاستیک و ویسکوز بهتر و همچنین مدول برشی بالاتر و در پی آن عملکرد بهتری باشد. افزودنی‌های زیادی از خانواده‌های مختلف از جمله پلیمرها (الاستومرها^۲، پلاستومرها^۳ و پلیمرهای واکنش-پذیر^۴)، الیاف‌ها، فیلرها، نانو مواد و غیره جهت اصلاح خواص و عملکرد قیر در مخلوط آسفالتی بکار می‌روند. در این پژوهش بررسی استفاده از ماده پلیمری پلی‌یورتان^۵ به‌عنوان یک افزودنی اصلاح‌کننده عملکرد قیر در برابر پدیده خستگی توسط آزمایش روبش دما مدنظر می‌باشد. علاوه بر این به بررسی تأثیر این افزودنی بر ساختار شیمیایی قیر توسط آزمایش طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه و همچنین تأثیر آن در مقاومت قیر در برابر تغییر شکل ماندگار در دمای بالا و ترک‌های برودتی در دمای پایین و حساسیت حرارتی قیر پرداخته شده است. پلی‌یورتان نام عمومی پلیمرهایی است که دارای پیوندهای یورتانی هستند. پیوندهای یورتانی از واکنش گروه ایزوسیاناتها^۶ با پلی‌الها^۷ بوجود می‌آیند. در پلی‌الها گروه‌هایی مثل هیدروکسیل^۸ (OH) که دارای هیدروژن فعال است با یک گروه ایزوسیانات واکنش داده و پیوندهای یورتانی را بوجود می‌آورد.

۲- تاریخچه قیر و اصلاح آن

سومری‌ها، آشوری‌ها و بسیاری از تمدن‌های پیشین از قیر به‌طور وسیعی استفاده می‌کردند. آغاز صنعت مدرن قیر را می‌توان به سال ۱۷۱۲ میلادی که سنگ‌های قیر طبیعی در فرانسه کشف شدند، نسبت داد. در آن هنگام مواد قیری را به‌طور ساده‌ای به‌صورت کلوخه‌ای بر روی سطح راه‌های محلی پخش می‌کردند و به‌مرور تحت ترافیک سابیده و متراکم می‌شدند. این تکنیک

¹ Bitumen

² Elastomers

³ Plastomers

⁴ Reactive Polymers

⁵ Polyurethane

⁶ Isocyanates

⁷ Polyols

⁸ Hydroxyl

کاملاً موفقیت‌آمیز بود و در مدت کوتاهی پیشرفت‌هایی در کار، به‌صورت پودر کردن و گرم کردن مواد قبل از استفاده، حاصل شد. سپس آسفالت را با کوبیدن و مسطح کردن، متراکم و محکم می‌کردند که به نام سنگ آسفالت متراکم^۱ شناخته و در خیابان‌های اروپا به کار گرفته می‌شد. به نسبت راه‌های خاکی چنین خیابان‌هایی بسیار بادوام، بهداشتی و جالب توجه بودند؛ تنها اشکال آن‌ها این بود که با آغاز ترافیک سنگین سست، بی‌ثبات و لغزان^۲ بودند.[۲]

اولین موارد اصلاح قیر به سال ۱۸۴۳ میلادی برمی‌گردد. در دهه ۱۹۳۰ میلادی پروژه‌های آزمایشی اصلاح قیر در اروپا اجرا شد و در دهه ۱۹۵۰ میلادی استفاده از نئوپرن لاتکس^۳ به‌عنوان اصلاح‌کننده قیر در آمریکای شمالی آغاز گردید.[۳] در سال ۱۹۶۳ اولین جاده‌های آزمایشی قیر اصلاح‌شده در فرانسه، به منظور شناخت رفتار قیرهای اصلاح‌شده با انواع لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی ساخته شد.[۴]

در اواخر دهه ۱۹۷۰، اروپا در اصلاح قیر پیش‌تر از آمریکا بود. یکی از دلایل این امر، الزام ارائه ضمانت توسط پیمانکاران اروپایی برای دوام و عمر روسازی بود که کاهش هزینه‌های دوره عمر راه را، حتی به قیمت افزایش هزینه اولیه اهمیت می‌بخشید. همین هزینه اولیه نسبتاً بالا در اجرای آسفالت اصلاح‌شده، مصرف آن را در آمریکا محدود کرده بود. در اواسط دهه ۱۹۸۰ میلادی، فناوری اروپایی پلیمرهای جدیدی را عرضه کرد که باعث رشد مصرف قیرهای پلیمری در آمریکا شد.[۳]

۲-۲- منابع قیر

قیرهای مورد استفاده در صنعت راه‌سازی به دو گروه کلی زیر تقسیم می‌شود:

۱- قیر طبیعی (معدنی)

۲- قیر حاصل از تقطیر نفت خام (نفتی)

۲-۲-۱- قیرهای طبیعی

وقتی که مواد فرار نفت خام در اعماق زمین به‌مرور زمان و بر اثر عواملی مانند دما و فشار بالا تبخیر شود، ماده سیاه‌رنگی بر جای می‌ماند که به آن قیر طبیعی می‌گویند. این نوع قیرها معمولاً خالص نیستند و مخلوطی از قیر و مصالح معدنی می‌باشند.

۲-۲-۲- قیرهای نفتی

قیرهای نفتی از پالایش نفت خام در برج‌های تقطیر به دست می‌آید؛ در واقع آنچه در ته برج تقطیر در دمای بیش از ۳۸۰°C باقی می‌ماند، قیر خالص نفتی است. قیر با درجه سفتی متفاوت برای مصارف مختلف راه‌سازی را می‌توان با تنظیم درجه حرارت و فشار داخل برج‌های تقطیر به دست آورد.[۵]

۲-۳- ساختمان شیمیایی قیر

قیر از نظر ساختمان شیمیایی بسیار پیچیده و مرکب از انواع هیدروکربورهای مختلف است که به‌صورت کلوئیدی در یکدیگر معلق هستند. ساختمان شیمیایی قیر به‌طور کامل شناخته‌شده نیست و ترکیب شیمیایی قیر و ساختار آن به‌شدت به نفت خام اولیه‌ای که از آن مشتق می‌شود و فرایندهایی که برای تولید آن به‌کاررفته، بستگی دارد. ترکیبات شیمیایی و ساختار نفت خام

¹ Compressed Rock Asphalt

² Slippery

³ Neoprene Latex

نیز بسیار متنوع است که در این رابطه با توجه به نوع هیدروکربور غالب در نفت خام، می‌توان آن را به سه دسته پارافین‌ها^۱، آسفالتن‌ها^۲ و نفتن‌ها^۳ تقسیم‌بندی کرد.

جدول ۱: ساختار شیمیایی انواع مختلف نفت خام [۹]

| هیدروکربن‌ها | نفت خام پارافینی | نفت خام نفتنی | نفت خام آسفالتنی |
|--------------|------------------|---------------|------------------|
| پارافین‌ها | ۴۰ | ۱۲ | ۵ |
| نفتن‌ها | ۴۸ | ۷۵ | ۱۵ |
| آروماتیک‌ها | ۱۰ | ۱۰ | ۲۰ |
| آسفالتن‌ها | ۲ | ۳ | ۶۰ |

همان‌گونه که ذکر گردید، ساختار شیمیایی قیرها براساس محل و منبع نفت خام اولیه با یکدیگر تفاوت دارد. نحوه عملیات و فرایند تولید در پالایشگاه (مانند هوادهی) نیز در ساختار شیمیایی قیر تأثیرگذار است. به‌طور کلی عناصر تشکیل‌دهنده قیر عبارت‌اند از: کرین، هیدروژن، گوگرد، اکسیژن، نیتروژن و برخی عناصر فلزی که به مقدار بسیار کمی یافت می‌شود. درصد هر یک از عناصر در جدول ۲-۲ آورده شده است. [۹]

۱-۳-۲- اجزا قیر

قیر متشکل از ترکیبات مختلف هیدروکربوری است که با توجه به نحوه جداسازی، ترکیبات آن را می‌توان به گروه‌های مختلف شیمیایی تقسیم‌بندی کرد. اجزا قیر را می‌توان به دو گروه شیمیایی مشخص آسفالتن‌ها و مالتن‌ها^۴ (پترولن‌ها^۵) تقسیم نمود. مالتن‌ها نیز به گروه‌های ترکیبات آروماتیک‌های نفتی^۶، آروماتیک‌های قطبی^۷ (رزین‌ها^۸) و اشباع‌ها^۹ (پارافین‌ها) طبقه‌بندی می‌گردند. این چهار گروه به‌طور مشخص همیشه ثابت نیستند و مقداری تداخل بین آن‌ها وجود دارد. [۹]

برای بررسی شیمیایی اجزا قیر ابتدا باید آن را از یکدیگر تفکیک کرد. روش‌های مختلفی جهت تفکیک، جداسازی و شناسایی کمی و کیفی ترکیبات شیمیایی قیر وجود دارد. بدین منظور جداسازی با استفاده از ستون کروماتوگرافی^{۱۰} متداول‌ترین روش می‌باشد. از آنجایی که اجزا قیر دارای درجه‌ی حلالیت مختلفی هستند، لذا با استفاده از حلال‌های مناسب با قدرت‌های

¹ Paraffins

² Asphaltenes

³ Naphthenes

⁴ Maltenes

⁵ Petrolenes

⁶ Naphthene Aromatics

⁷ Polar Aromatics

⁸ Resins

⁹ Saturates

¹⁰ Chromatography

مختلف و با استفاده از ستون کروماتوگرافی می‌توان این جداسازی را انجام داد. هر کدام از گروه‌ها دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی بوده و در ارتباط با خواص فیزیکی و شیمیایی قیر تأثیر مستقل و جداگانه‌ای دارند که در مجموع خواص قیر، ناشی از کل تأثیرات این ترکیبات، با توجه به نسبت‌های کمی آن‌ها می‌باشد. [۹]

۱-۳-۲- آسفالتن

آسفالتن‌ها ماده جامد شکننده به رنگ سیاه تا قهوه‌ای هستند که علاوه بر عناصر کربن و هیدروژن، دارای مقادیری نیتروژن، گوگرد و اکسیژن می‌باشند و معمولاً دارای ترکیبات بسیار قطبی‌اند که شامل مواد آروماتیکی پیچیده با وزن مولکولی زیاد هستند. آسفالتن ۵ تا ۲۵ درصد ترکیب قیر را تشکیل می‌دهد و از نظر ساختمان، ترکیبی متشکل از حلقه‌های به هم فشرده آروماتیکی با زنجیرهای جانبی آلیفاتیکی^۱ بوده و تعداد حلقه‌های آروماتیکی آن ۶ تا ۲۰ و حتی بعضی وقت‌ها بیشتر از این می‌باشد. میزان آسفالتن قیر تأثیرات بسیار زیادی در مشخصات رئولوژی قیر آن دارد؛ هر چه میزان آسفالتن قیر بیشتر باشد، قیر سفت‌تر و درجه نفوذ کمتری خواهد داشت. علاوه بر این نقطه نرمی و کندروانی بیشتری را نتیجه خواهد داد. [۹]

۱-۳-۲- آروماتیک‌های قطبی (رزین‌ها)

این ترکیبات معمولاً از کربن و هیدروژن تشکیل شده‌اند که دارای مقادیر کمی اکسیژن، نیتروژن و گوگرد نیز می‌باشند. ترکیبات مزبور در حالت جامد و نیمه جامد و به رنگ قهوه‌ای تیره می‌باشند. آن‌ها مواد ضد انعقاد برای آسفالتن محسوب می‌شوند و ممکن است نسبت رزین به آسفالتن به حدی باشد که به قیر حالت سل^۲ و یا ژل^۳ بدهد. رزین‌های موجود در قیر دارای وزن مولکولی ۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰ می‌باشند. خاصیت چسبندگی قیر از رزین‌های موجود در آن ناشی می‌شود. [۷،۹]

۱-۳-۲- آروماتیک‌های نفتی

آروماتیک‌های نفتی ترکیبات حلقوی با کم‌ترین وزن مولکولی‌اند که شامل زنجیرهای جانبی آروماتیکی یا نفتیکی هستند و محیط ضد انعقاد بسیار مناسبی برای آسفالتن‌ها به شمار می‌روند. این گروه که ۴۰ تا ۶۰ درصد قیر را تشکیل می‌دهد، مایعی ویسکوز به رنگ قهوه‌ای تیره‌اند که میانگین وزن مولکولی آن‌ها بین ۳۰۰ تا ۲۰۰۰ می‌باشد. آروماتیک‌ها دارای زنجیرهای کربنی قطبی هستند. [۹]

۱-۳-۲- اشباع‌ها (پارافین‌ها)

ترکیبات اشباع از هیدروکربن‌های آلیفاتیکی زنجیری مستقیم و شاخه‌دار همراه با آلکیل نفتن‌ها و مقداری آلکیل آروماتیک، تشکیل شده است. این ترکیبات اغلب به شکل روغن‌های ویسکوز غیرقطبی و بی‌رنگ هستند. میانگین وزن مولکولی آن‌ها شبیه آروماتیک‌ها است. اجزا ترکیبات اشباع شامل مواد مومی^۴ و غیر مومی اشباع است. ترکیبات اشباع ۵ تا ۲۰ درصد قیر را تشکیل می‌دهند. [۷،۹]

^۱ Aliphatic

^۲ حالت (Sol): در این حالت ذرات به صورت یکنواخت و همگن در محلول پراکنده می‌شوند. قیرهای حاصل از پالایش نفت خام معمولاً از این دسته می‌باشند.

^۳ حالت (Gel): در این حالت ذرات کلوئیدی قیر، یک شبکه منظم اسفنج مانند ایجاد می‌کنند که در تمام محیط سیستم انتشار می‌یابد. در این حالت سیستم به صورت نیمه جامد است و این شرایطی است که مواد تشکیل دهنده مالتن از نظر ترکیب شیمیایی، بیشترین خواص هیدروکربن‌های نفتیکی یا پارافیتیکی را داشته باشد.

^۴ Wax: بخشی از پارافین‌ها هستند که قابلیت متبلور شدن دارند. روش تعیین میزان موم قیر در استاندارد DIN ۵۲۰۱۵ آمده است.

۲-۴- خواص مکانیکی و فیزیکی قیر

خواص مکانیکی و فیزیکی قیر نه تنها در حین ساخت، پخش و تراکم مخلوط‌های آسفالتی دارای اهمیت می‌باشد، بلکه این خواص در هنگام خدمت‌دهی نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. توجه به خواص مکانیکی و فیزیکی قیر در کنار خواص شیمیایی آن می‌تواند یکی از عوامل دستیابی به روسازی آسفالتی بادوام باشد. [۹]

۱-۲-۴- رفتار قیر

قیر از نظر رفتاری ماده‌ای است ویسکوالاستیک^۱ که در حرارت محیط و تحت بار مشخص، نه رفتار یک ماده الاستیک را دارد و نه رفتار یک ماده ویسکوز، که رفتار آن ترکیبی از این دو حالت که همان ویسکوالاستیک است، می‌باشد. رفتار قیر خالص به دلیل ماهیت ویسکوالاستیک آن به درجه حرارت و زمان بارگذاری بستگی دارد؛ به عبارت دیگر دما و زمان بارگذاری تأثیر توأم در رفتار قیر دارند.

در شرایط دمایی بالا یا زمان بارگذاری طولانی (مانند حرکت کامیون‌ها بر روی آسفالت با سرعت کم و یا در توقف) قیر مانند یک ماده ویسکوز عمل می‌کند. تحت این شرایط مصالح مخلوط آسفالتی، بار را تحمل می‌کنند. در دمای پایین یا در حالت بارگذاری سریع (مانند حرکت سریع ترافیک) قیر خالص مانند یک جامد الاستیک رفتار می‌کند. در رفتار الاستیک در اثر بارگذاری، تغییر شکل حاصل شده و در اثر باربرداری تغییرات ایجاد شده به حالت اول بازمی‌گردد. البته در صورتی که بیش از توان یا مقاومت فشار وارد گردد، این امکان وجود دارد که ماده الاستیک بشکند؛ همچنین قیر خالص نیز در دمای پایین رفتار یک ماده الاستیک را دارد ولی زمانی که بیش از حد بارگذاری شود، ترد و شکننده شده و ترک برمی‌دارد. لذا در سرما در روسازی‌های آسفالتی، ممکن است ترک خوردگی‌های ناشی از دمای پایین پدید آید.

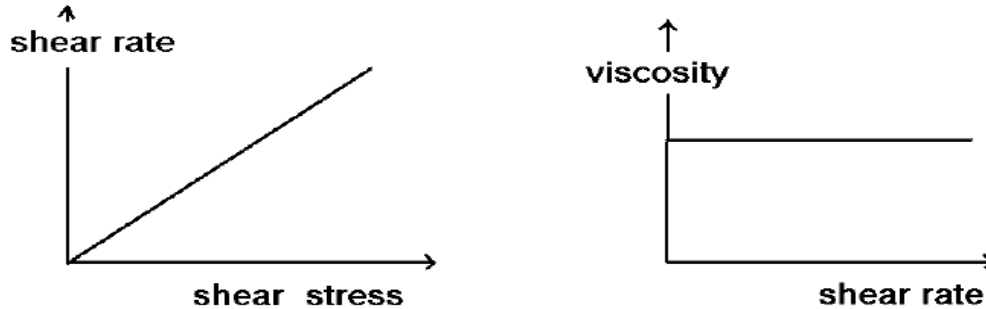
در شرایط محیطی بین حالت‌های سرمای زیاد و گرمای زیاد، یعنی در دمای متوسط قیر، رفتار مایعات ویسکوز و رفتار جامدات پلاستیک را به طور هم‌زمان داراست. قیر در این حالت بسته به دما و زمان بارگذاری هم رفتار ویسکوز و هم رفتار الاستیک دارد.

۱-۱-۲-۴- رفتار نیوتنی قیر

زمانی که بین تنش برشی اعمال شده به سیالات و گرادیان سرعت یا نرخ کرنش برشی رابطه خطی وجود داشته باشد، به آن‌ها سیالات نیوتنی گویند. قیرهای راه‌سازی، اغلب در دماهای بالای درجه عملکردشان رفتار نیوتنی از خود نشان می‌دهند. شکل ۱-۲ نشان‌دهنده تناسب تنش با سرعت کرنش می‌باشد که از ویژگی‌های مواد نیوتنی است.

شرط دیگری که برای یک ماده نیوتنی لازم است، این است که هیچ رفتار الاستیکی از خود نشان ندهد. قیرها به جهت اینکه در دماهای پایین رفتار الاستیکی از خود نشان می‌دهند، نمی‌توانند در زمره مواد نیوتنی قرار گیرند، گرچه رفتار جریان نیوتنی ($n=1$) از خود به نمایش گذارند. [۱۰]

¹ Viscoelastic



شکل ۲: رفتار نیوتنی [۱۰]

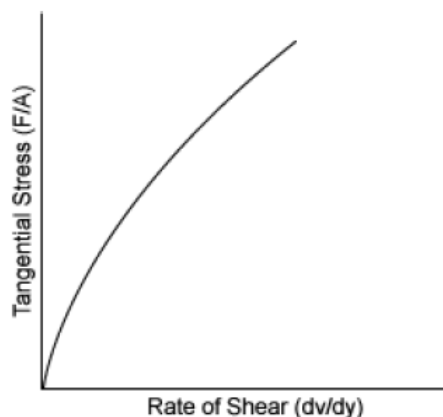
۲-۴-۱-۲- رفتار شبه پلاستیک و بینگهام پلاستیک

نوعی از رفتار که رقیق شدن برشی^۱ سیال (کاهش ویسکوزیته با افزایش تنش یا کاهش مقاومت با افزایش تنش برشی) را در پی دارد، شبه پلاستیک گفته می‌شود. سیالی که تحت تنش‌های کمتر از تنش تسلیم، رفتار جامد از خود نشان دهد و تحت تنش‌های بالاتر از تنش تسلیم رفتار سیال از خود نشان دهد، سیال بینگهام و به این رفتار بینگهام پلاستیک گفته می‌شود که در این حالت نیز ($n=1$) می‌باشد. قیرهایی که در دماهای پایین و تنش‌های برشی کم (سرعت‌های برشی کم) آزمایش شده‌اند، عموماً رفتار شبه پلاستیک و یا بینگهام پلاستیک از خود نشان می‌دهند.

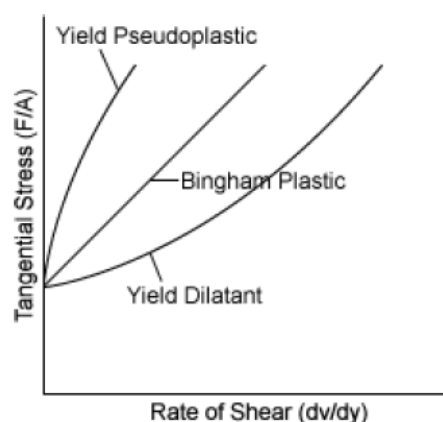
شکل ۲ نشان می‌دهد که سرعت برش در تنش‌های بالا، خیلی سریع‌تر افزایش می‌یابد، که منجر به کاهش ویسکوزیته خواهد شد. هنگامی که ($n < 1$) باشد، قیر حساس به تنش بوده و به صورت یک ماده شبه پلاستیک رفتار می‌کند. قیرهای دمیده شده مثل قیرهای پوشش بام که رفتار شبه پلاستیک دارند. در دماهای پایین، اغلب ماده یک نقطه تسلیم مشخص از خود نشان می‌دهد که با توجه به شکل ۳ در رفتار بینگهام پلاستیک دیده می‌شود. همه قیرها در دماهای بسیار پایین، رفتار یک جامد الاستیک شکننده با پتانسیل جریان یا خزش بسیار کم، از خود به نمایش می‌گذارند. معمولاً قیرها در دماهای زیر دمای گذار شیشه‌ای^۲ (T_g) به عنوان جامدات شیشه‌ای در نظر گرفته می‌شوند. [۱۱]

¹ Shear Thinning

² Glass Transition Temperature



شکل ۲ رفتار شبه پلاستیک [۱۱]



شکل ۳: رفتار بینگهام پلاستیک [۱۱]

۲-۴-۲- حساسیت حرارتی^۱ قیر

حساسیت حرارتی که شاید بتوان آن را به عنوان چگونگی تغییرات حاصل شده در روانی یا سفتی قیر (گرانروی یا درجه نفوذ) در دماهای مختلف تعریف نمود، یکی از پارامترهای موثر در رفتار قیر است که برای قیرهای مختلفی که در یک گروه طبقه بندی می گردند (طبقه بندی براساس گرانروی یا طبقه بندی براساس درجه نفوذ)، ممکن است متفاوت باشد. برای مثال در طبقه بندی براساس درجه نفوذ، چندین قیر که در دمای 25°C دارای درجه نفوذ یکسانی هستند، ممکن است در دمای دیگر درجه نفوذشان یکسان نباشد. همچنین در طبقه بندی براساس گرانروی نیز ممکن است چندین قیر در دمای 60°C دارای گرانروی یکسانی باشند ولی گرانروی یا سفتی آن‌ها در دماهای بالاتر یا پایین تر یکسان نباشد؛ بنابراین رفتار آن‌ها در زمان پخش، تراکم و خدمت دهی متفاوت خواهد بود. این امر می تواند بر دوام و پایداری مخلوط‌های آسفالتی تأثیر بگذارد. هرچه تغییرات روانی یا سفتی با تغییرات دما بیشتر باشد، قیر دارای حساسیت حرارتی بالا و هرچه این تغییرات کمتر باشد، قیر دارای حساسیت حرارتی کمتری است. قیرهای با حساسیت حرارتی کمتر دارای عملکردی بهتری در مخلوط آسفالتی خواهند بود. [۷]

¹ Temperature Susceptibility

۳-۴-۲- سخت شدن قیر

سخت شدن قیر پدیده‌ای است که ممکن است تحت شرایط و عوامل مختلف در کوتاه مدت و یا بلند مدت اتفاق افتد. علت این امر، تغییرات سریع یا تدریجی در شکل و ترکیبات شیمیایی قیر در اثر عوامل مختلف است. فرایندهای متفاوتی می‌توانند در تغییرات شیمیایی قیر دخالت داشته باشند، که از آن میان می‌توان به تصعید مواد سبک و فرار قیر، اکسیداسیون، پلیمریزاسیون، کربونیزاسیون، جذب روغن‌های قیر توسط سنگدانه‌ها، واکنش شیمیایی بین قیر و اجزا معدنی سنگدانه‌ها و غیره اشاره نمود.

کلیه فرایندهای فوق تابع شرایط محیطی، دما و ضخامت پوشش قیر بر روی سنگدانه‌ها در مخلوط آسفالتی می‌باشد. سخت شدن قیر در آسفالت در دو مرحله رخ می‌دهد؛ یکی کوتاه مدت و سریع و دیگری دراز مدت و تدریجی است. مرحله سخت شدن در کوتاه مدت با سرعت و شدت زیاد در فاصله زمانی کوتاه حین گرم کردن قیر و اختلاط آن با مصالح سنگی در درجه حرارت زیاد رخ می‌دهد. مرحله دوم سخت شدن قیر در طول زمان خدمت‌دهی به تدریج و آرام صورت می‌گیرد. نتایج سخت شدن فیزیکی قیر باعث کاهش درجه نفوذ، افزایش نقطه نرمی، کاهش خاصیت شکل‌پذیری، افزایش گرانروی، کاهش خاصیت چسبندگی و افزایش قابلیت شکنندگی قیر می‌شود. عامل اصلی سخت شدن قیر تغییراتی است که در اجزای شیمیایی قیر در مراحل گرم کردن قیر، اختلاط آن با مصالح سنگی و در زمان خدمت‌دهی بر اثر عوامل ذکر شده حاصل می‌گردد. در شکل ۲-۴ میزان تغییرات هر یک از اجزا شیمیایی قیر، در هر یک از مراحل مختلف عمر روسازی نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ملاحظه می‌گردد مقدار آسفالت‌ها به تدریج افزایش می‌یابد در حالی که مقدار رزین و ترکیبات آروماتیکی کاهش می‌یابد؛ در نتیجه در این مراحل شاخص پیرشدگی^۱ (نسبت گرانروی قیر موجود به قیر اولیه) افزایش می‌یابد.

۴-۴-۲- پیرشدگی^۲ قیر

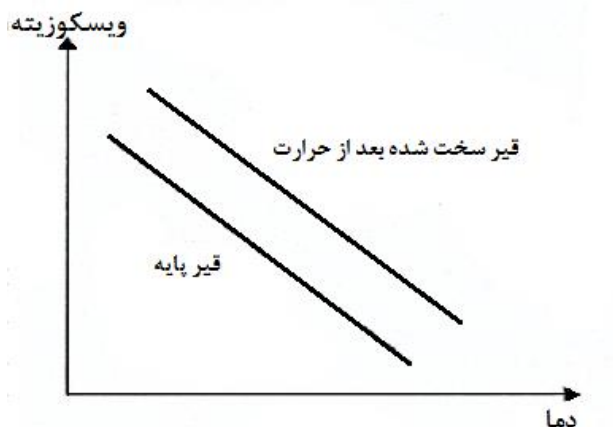
تغییرات تدریجی در خواص فیزیکی و شیمیایی قیرهای نفتی به‌عنوان یک اصل پذیرفته شده است. محققین در این زمینه اعتقاد دارند که مهم‌ترین عامل این تغییرات پدیده سخت شدن تدریجی^۳ است که موجب ظهور انواع آسیب دیدگی‌ها در آسفالت می‌شود. فرایندهای متنوع و متفاوتی در تغییرات تدریجی یا سخت شدن قیر دخالت دارند که از میان آن‌ها می‌توان به اکسیداسیون، واکنش‌های فتوشیمیایی، تصعید مواد فرار و سبک قیر، پلیمریزاسیون، کربنیزاسیون، جذب روغن‌های موجود در قیر توسط سنگدانه‌ها، واکنش‌های شیمیایی بین اجزا قیر و ترکیبات معدنی مصالح سنگی و دگرگونی‌های میکروبیولوژیک اشاره کرد. کلیه فرایندهای ذکر شده تابع زمان، دمای محیط، حرارت، ضخامت و غشاء پیرامون سنگدانه‌ها می‌باشد. به‌عنوان مثال سرعت اکسیداسیون که مهم‌ترین عامل در سخت شدن مواد می‌باشد، با هر 10°C افزایش در بالای 100°C ، دو برابر می‌شود. سخت شدن فیزیکی یکی دیگر از موارد پیرشدگی یا سخت شدن مرسوم در قیر می‌باشد. سخت شدن فیزیکی وقتی رخ می‌دهد که قیر در دمای محیط بوده و معمولاً به آرایش‌بافتگی مجدد مولکول‌های قیری بلورینگی آهسته و آکس‌ها نسبت داده می‌شود. البته سخت شدن فیزیکی برگشت‌پذیر بوده و با حرارت‌دهی، ویسکوزیته اولیه قیر به دست می‌آید. شکل ۵ وابستگی ویسکوزیته به دما را برای

¹ Aging Index

² Aging

³ Age Hardening

دو نمونه قیر نشان می‌دهد. این دو شکل همچنین نشان می‌دهد که همه قیرها به یک اندازه سخت نشده و یا خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها با آهنگ مشابه تغییر نمی‌کند. [۷]



شکل ۵: وابستگی ویسکوزیته به دما برای دو نمونه قیر [۷]

مطالعات زیاد و دراز مدتی بر روی قیرهای مصرفی در راه‌سازی انجام شده، تا مشخص شود که ترکیبات شیمیایی قیر با گذشت زمان تغییر می‌کند؛ نتایج این تحقیقات تعریف شاخص پیرشدگی قیر بود. [۷]

رابطه ۱-۲

$$\text{Aging Index} = \eta_r / \eta_o$$

شاخص پیرشدگی برحسب نسبت ویسکوزیته قیر بازیافت شده (η_r) به ویسکوزیته قیر اصلی (η_o) در دمای 25°C محاسبه می‌گردد.

۲-۵- اصلاح قیر

همان طور که ذکر شد رابطه پیچیده‌ای بین ساختار شیمیایی قیر، ساختار کلئیدی قیر و خواص فیزیکی و رئولوژیکی آن وجود دارد. هر ماده‌ای که ساختار شیمیایی قیر را تغییر دهد؛ به تبع آن خواص قیر را نیز تغییر می‌دهد و در نتیجه می‌تواند نوعی اصلاح‌کننده باشد. [۴]

قیر اصلاح‌شده ایده‌آل، قیری است که نسبت به قیر خالص چسبندگی بیشتر و حساسیت حرارتی کمتر در دامنه دماهای خدمت‌دهی و گرانشی کافی در دمای اجرا داشته باشد. همچنین حساسیت آن به زمان بارگذاری، کم و مقاومت آن در برابر تغییر شکل پلاستیک، ترک‌های خستگی و برودتی بالا باشد. در نهایت خواص آن پس از پیرشدگی، برای اجرا و خدمت‌دهی خوب باشد. [۴]

۱-۲-۵- اصلاح قیر توسط پلیمر

با افزودن پلیمرها زنجیره مولکول‌های کوچک تکرار شده و در نتیجه عملکرد روسازی بهبود می‌یابد. قیر اصلاح‌شده با پلیمر، مقاومت در برابر شیار شدگی و ترک‌های خستگی و برودتی را افزایش و عریان شدگی و حساسیت حرارتی را کاهش می‌دهد. از این رو قیرهای اصلاح‌شده با پلیمر در محل‌های با تنش زیاد مانند تقاطع‌ها، فرودگاه‌ها، محل‌های توزین کامیون و مسیره‌های

مسابقه با موفقیت استفاده می‌شود. خواص مثبت قیرهای پلیمری شامل افزایش برگشت الاستیک، گرانروی، نقطه نرمی، چسبندگی و انعطاف‌پذیری است. [۳]

پلیمرهای مصرفی جهت اصلاح قیر معمولاً به سه شکل الاستومرهای ترموپلاستیک، پلاستومرها و پلیمرهای واکنش‌پذیر وجود دارند. [۱۲، ۱۳] الاستومرهای ترموپلاستیک معمولاً انعطاف‌پذیری بیشتری به روسازی در دمای پایین می‌دهند در حالی که پلاستومرها و پلیمرهای واکنش‌پذیر باعث افزایش سختی و مقاومت در برابر تغییر شکل‌های ماندگار می‌شوند. باید در نظر داشت که پلیمرهای واکنش‌پذیر به دلیل وجود گروه‌های عامل‌دار با قیر واکنش داده و سازگاری بیشتری نسبت به دو دسته دیگر پلیمرها از خود نشان می‌دهند. [۱۲، ۱۴، ۱۵]

تجربه نشان می‌دهد که تنها معدودی از پلیمرها سازگاری مطلوب با قیر دارند. پلیمرهای صنعتی که برای اصلاح قیر به کار می‌روند معمولاً به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

- پلاستومرها، که یکی از رایج‌ترین انواع آن کوپلیمرهای اتیلن وینیل استات^۱ (EVA) که رده‌ی آن بر حسب درصد وینیل استات و وزن مولکولی آن (تعیین شده بر حسب دمای ذوب) تعیین می‌شود. [۴]
 - الاستومرهای ترموپلاستیک^۲، که رایج‌ترین آن‌ها کوپلیمرهای بلوکی استایرن بوتادین استایرن (SBS) است. این پلیمرها بر حسب درصد استایرن، وزن مولکولی و ساختار (خطی و رادیال) رده‌بندی می‌شوند. [۴]
- انواع الاستومرها و پلاستومرهای رایج در اصلاح قیر در جدول ۲-۳ ارائه شده است.

جدول ۳: انواع الاستومرهای ترموپلاستیک و پلاستومرهای رایج در اصلاح قیر [۱۶]

| | |
|--|-------------------------|
| Styrene Butadiene diblock (SB) Styrene Butadiene triblock/radial (SBS) Styrene Isoprene (SIS) Styrene Ethylbutylene Styrene (SEBS) Styrene Butadiene Rubber latex (SBR) Polychloroprene latex | الاستومرهای ترموپلاستیک |
| Ethylene Vinyl Acetate (EVA) Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Polysobutylene Polyethylene (low density and high density) | پلاستومرها |

نتیجه‌ی اختلاط قیر با یک پلیمر الاستومرهای ترموپلاستیک در دمای بالا سه حالت می‌تواند داشته باشد:

- مخلوط ناهمگن^۳: در این نوع مخلوط، که محتمل‌ترین حالت است، پلیمر و قیر ناسازگار بوده و سبب جدایی اجزای مخلوط می‌شود. این مخلوط قیری هیچ یک از خواص مناسب برای کاربرد روسازی را ندارد. [۴]
- مخلوط همگن^۱: این مخلوط تا سطح مولکولی کاملاً همگن بوده و در آن قیر و پلیمر سازگاری کامل دارند. روغن موجود در قیر، پلیمر را به‌صورت کامل حل کرده و هر گونه اندرکنش در سطح مولکولی^۲ را کامل از بین می‌برد. در چنین حالتی

¹ Ethylene Vinyl Acetate

² Thermoplastic Elastomers

³ Heterogeneous

قیر کاملاً پایدار و تغییر خواص آن نسبت به قیر پایه کاملاً کم بوده و در آن تنها گرانیروی افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه چنین حالتی مطلوب نیست. [۴]

- مخلوط ریزناهمگن^۳: این مخلوط شامل دو فاز متمایز ولی با قفل و بست ظریف با یکدیگر است. چنین سطحی از سازگاری، مطلوب است و خواصی بهبود یافته به قیر می بخشد. در این حالت ذرات پلیمری سازگار با جذب فاز روغنی قیر متورم شده و فاز پلیمری متمایزی از اجزای قیر باقی مانده (متشکل از اجزای سنگین تر قیر شامل روغن، رزین و آسفالتن) ایجاد می کند. [۴]
- ۲-۵-۲- مکانیزم اصلاح قیر با پلیمر

برای مخلوط قیر و پلیمر سه حالت کلی را می‌توان تعریف نمود که در ادامه شرح داده می‌شود.

- حالت اول- مقدار پلیمر کم (حدوداً کمتر از ۴ درصد): در این وضعیت قیر فاز غالب بوده و فاز پلیمر در آن پراکنده است. در این حالت برای داشتن پایداری هنگام نگهداری^۴، پلیمر باید مقدار قابل توجهی از مواد سبک و فرار قیر را جذب کند که در نتیجه ۵ تا ۱۰ برابر حجم اولیه خود متورم خواهد شد. با جذب روغن قیر توسط پلیمر، درصد آسفالتن در قیر افزایش و در نتیجه چسبندگی و کشسانی قیر افزایش می‌یابد. در دمای خدمت‌دهی بالا (حدود 60°C) مدول سختی فاز پلیمر بالاتر از مدول ماتریس قیری است که باعث تقویت عملکرد مکانیکی قیر در آن دما می‌شود. در دمای پایین، مدول سختی پلیمر کمتر از قیر بوده که منجر به کاهش تردی و شکنندگی قیر اصلاح شده می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پلیمر پراکنده در قیر (فاز ناپیوسته)، مشخصات قیر را در دمای بالا و پایین بهبود می‌بخشد. در این حالت، خواص قیر پایه در خواص قیر اصلاح شده بسیار موثر است. [۴]
- حالت دوم- مقدار پلیمر در حدود ۵ درصد: در این حالت ریزساختارهایی^۵ با دو فاز پیوسته و در هم تنیده ایجاد می‌شوند. کنترل چنین سیستم‌هایی غالباً دشوار بوده و در آن‌ها مشکل ناپایداری وجود دارد. میکرومورفولوژی^۶ و خواص قیر در این حالت معمولاً وابسته به تاریخچه دمایی قیر است. در این حالت با افزایش درصد پلیمر، نقطه نرمی به شدت افزایش می‌یابد. [۴]
- حالت سوم- مقدار پلیمر بالا (بیشتر از ۷ درصد، در صورت انتخاب مناسب قیر و پلیمر): در این حالت پلیمر فاز غالب بوده و ماتریسی پیوسته در سیستم را تشکیل می‌دهد. در حقیقت این سیستم دیگر قیر نبوده، بلکه پلیمری پلاستیکی^۷ شده با روغن قیر است که فاز سنگین قیر در آن پراکنده شده است. خواص چنین ماده چسباننده ترموپلاستی اساساً با خواص قیر متفاوت بوده و در واقع خواص پلیمر را دارا است. در این حالت نقطه نرمی که در حالت‌های پیشین با افزایش درصد پلیمر افزایش می‌یافت، ثابت شده و با افزایش درصد پلیمر تغییر چندانی نمی‌کند. [۴]

¹ Homogeneous

² Inter-macromolecular

³ Micro-heterogeneous

⁴ Storage Stability

⁵ Microstructures

⁶ Micromorphology

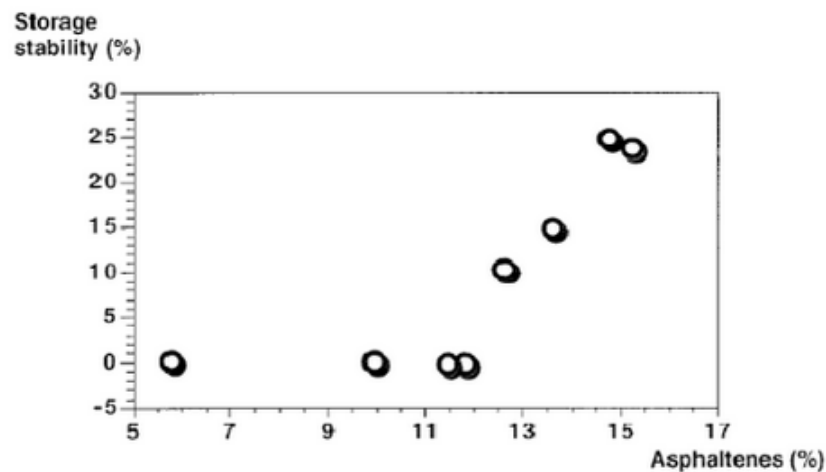
⁷ Plastify

ریزساختار قیرهای پلیمری بسیار مهم است و همانطور که از توضیحات قبل بر می آید، رابطه نزدیکی بین ریزساختار قیر پلیمری و خواص فیزیکی آن وجود دارد. مطالعات نشان داده است که در درصد قیر یکسان و قیر پایه با رده یکسان ولی منابع متفاوت، قیرهای پلیمری می توانند ریزساختار و خواص بسیار متفاوتی بخصوص در دمای پایین داشته باشند. [۴]

۳-۵-۲- پایداری قیرهای پلیمری

پایداری یکی از مهم ترین مسائل در قیرهای پلیمری است. این قیرها به دلیل دارا بودن دو فاز مجزا، تحت قانون استوکس قرار می گیرند؛ به عبارت دیگر سرعت جابجایی ذرات پراکنده شده (ذرات پلیمری در ماتریس قیری یا قیر در ماتریس پلیمری) با افزایش اندازه ذرات، افزایش اختلاف در جرم حجمی بین دو فاز و کاهش گرانیوی فاز پیوسته افزایش می یابد. [۴]

برای افزایش پایداری قیرهای پلیمری باید با کنترل فرایند تولید، اندازه ذرات را کنترل کرده و همچنین با کنترل ساختار شیمیایی قیر پایه و پلیمر، به سمت تساوی جرم حجمی دو فاز حرکت نمود. به عنوان مثال پایداری قیرهای اصلاح شده با EVA، وابستگی زیادی به درصد آسفالتن در قیر پایه دارد. این روند در شکل ۲-۱ قابل مشاهده است. در این شکل منظور از پارامتر "پایداری"، مقدار جداسدگی است. هنگامی که این پارامتر صفر باشد به معنی عدم وقوع جداسدگی است. [۴]



شکل ۶: اثر درصد آسفالتن موجود در قیر پایه بر پایداری قیرهای اصلاح شده با پلیمر EVA [۴]

۴-۵-۲- تاریخچه دمایی

مطالعه ای که در آزمایشگاه های LCPC^۱ در فرانسه توسط دانی و همکارانش در سال ۱۹۹۱ صورت گرفت، نشان داد که شکل گیری فاز پیوسته پلیمری در قیرهای پلیمری، باعث بهبود خواص قیر پلیمری مانند شکل پذیری در دمای پایین می شود. از سوی دیگر شکل پذیری فاز پلیمری پیوسته در قیرهای پلیمری با افزایش سرعت خنک کردن آن در آزمایشگاه افزایش می یابد. قیرهای پلیمری که با نرخی مشابه شرایط واقعی در اجرای راهها (حدود ۳۰°C/h) خنک شده بودند، دارای ساختار متفاوتی بودند. در چنین حالتی قیر فازی پیوسته و پلیمر فازی ناپیوسته و پراکنده داشت. این آزمایش نشان داد که در صورت خنک شدن سریع قیر پلیمری، خواص فیزیکی قیر پلیمری کاهش قابل ملاحظه ای می یابد به گونه ای که نقطه نرمی تا ۳۰°C کاهش یافت. [۴]

¹ laboratoire central ponts chaussees

۲-۶- پلیمرهای رایج در اصلاح قیر

همانطور که در جدول ۲-۳ مشاهده شد، انواع متفاوتی از پلیمرها در اصلاح قیر بکار می‌روند که هر یک از لحاظ مکانیزم اصلاح و خواص متفاوت است. در این قسمت به مرور کاربرد بعضی از رایج‌ترین پلیمرها در اصلاح خواص قیر پرداخته شده است.

۱-۲-۶- استایرن بوتادین رابر (SBR)

SBR یک نوع کوپلیمر^۱ است که مونومرهای استایرن و بوتادین برحسب درصد اولیه‌شان، به صورت نامنظم در یک رشته پلیمری پیوند یافته‌اند. این کوپلیمر به جهت وجود مونومرهای ترموپلاستیکی استایرن در لابلای مونومرهای لاستیکی بوتادین، از استحکام خوبی برخوردار است و به همین دلیل در صنایع لاستیک‌سازی کاربرد فراوان دارد. اما متأسفانه این لاستیک تنها به مقدار محدودی در قیر متورم می‌شود و چندان با قیر سازگار نیست؛ بنابراین بهبود قابل ملاحظه‌ای را نمی‌تواند در قیر ایجاد کند. [۶، ۸، ۱۷]

۲-۲-۶- استایرن بوتادین استایرن (SBS)

SBS یک کوپلیمر بلوکی^۲ است که موجب افزایش الاستیسیته قیر می‌شود. این پلیمر یکی از مناسب‌ترین پلیمرهای اصلاح‌کننده قیر از لحاظ بهبود خواص قیر بوده، ولی دارای برخی محدودیت‌های اقتصادی و فنی است. با وجود این پس از پودر لاستیک، SBS پرکاربردترین اصلاح‌کننده مصرفی در روسازی است. [۳]

مورفولوژی^۳ ترکیب SBS و قیر، بسته به منبع قیر پایه و پلیمر می‌تواند متفاوت باشد. در یکی از حالات قیر، فاز پیوسته بوده و SBS به صورت ذراتی در قیر پراکنده است. در حالت دیگر قیر به صورت گلبول‌هایی در فازی پیوسته در پلیمر قرار دارد. در حالت سوم (مقدار بالای پلیمر)، قیر و پلیمر به صورت فازهایی پیوسته، با هم درگیر هستند. در این حالت شبکه‌ای بحرانی بین قیر و پلیمر ایجاد شده که باعث افزایش مدول سختی برشی مختلط^۴ (G^*) و در نتیجه افزایش مقاومت در برابر شیار شدگی می‌شود. [۳] مکانیزم اشاره شده توسط ییلدیریم با آنچه در قسمت ۲-۷-۲ از برول نقل شد، مطابقت دارد.

در آزمایش‌های انجام شده به روش سوپریپو بر روی قیرهای حاوی ۱ تا ۳ درصد SBS، این اصلاح‌کننده رده عملکردی دمایی بالا^۵ را بهبود بخشید ولی رده دمایی متوسط^۶ نسبت به قیر پایه تقریباً ثابت ماند. آزمایش‌های عملکردی در دمایی پایین به وسیله رئومتر تیرچه خمشی^۷ (BBR) نشان داد که این مقدار SBS، دمایی حد سختی را کاهش داده ولی به علت کاهش نرخ خزش (m -value) و در نتیجه افزایش دمایی نرخ خزش، رده عملکردی دمایی پایین^۸ این قیرها بدتر شد. [۱۸] تحقیقات دیگر نشان داده است که با استفاده از درصدهای بالاتری از SBS می‌توان رده عملکردی را در دماهای متوسط و پایین نیز بهبود بخشید. [۱۹] طبق تعریف آزمایش BBR، دمایی حد سختی دمایی است که در آن مقدار S (مدول سختی قیر) به ۳۰۰ مگاپاسکال رسیده و دمایی حد نرخ خزش دمایی است که در آن مقدار m (نرخ خزش) به کمتر از ۰/۳ می‌رسد.

در پژوهش‌های انجام گرفته مشاهده شده است که در قیر دارای ۵ درصد SBS، عامل کنترل‌کننده خواص، وزن مولکولی بلوک‌های پلی‌استایرن و پلی‌بوتادین است. از طرف دیگر برای گرانیوی در دمایی 180°C ، وزن مولکولی پلی‌بوتادین عامل

¹ Copolymer

² Block Copolymer

³ Morphology

⁴ Complex Shear Modulus

⁵ High Temperature Performance Grade

⁶ Intermediate Temperature Performance Grade

⁷ Bending Beam Rheometer

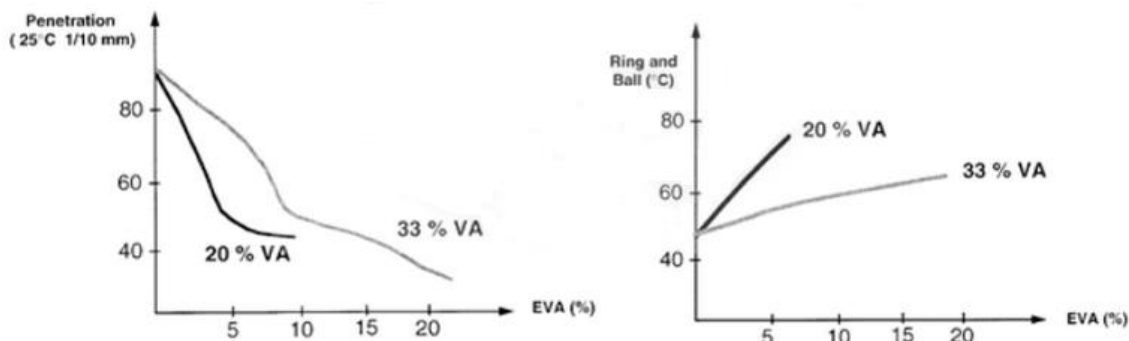
⁸ Low Temperature Performance Grade

موثرتری نسبت به پلی استایرن شناخته شده است. همچنین در قیرهای دارای درصد بالای SBS مشاهده شد که مقدار جزء روغنی قیر پایه اثر تعیین کننده ای در درجه نفوذ و نقطه نرمی قیر پلیمری دارد. [۴]

محمد و همکارانش در طی مطالعه نمونه های گرفته شده از روسازی ۸ ساله ای با قیر اصلاح شده توسط SBS در ایالت لوئیزیانا آمریکا، سخت شدگی زیادی حاصل از اکسیدشدگی مشاهده نمودند به طوری که سختی نمونه ها در دمای پایین و بالا بیش از مقدار مورد انتظار بود. آن ها با انجام آزمایش، اثر عملیات استخراج و احیای قیر را بر روی کیفیت قیر دارای SBS بسیار ناچیز یافتند. آزمایش ها نشان داد که افزایش درصد استفاده از قیر احیا شده دارای SBS در عملیات بازیافت آسفالت، میزان مقاومت در برابر شیار شدگی را افزایش داده است؛ در حالی که مقاومت در برابر ترک خستگی را کاهش می دهد. [۲۰] این رفتار می تواند به علت افزایش سختی و تردی قیر دارای SBS در پی پیرشدگی باشد. از دیگر یافته های این پژوهش اثر متفاوت پیرشدگی طبیعی با اثر آزمایش PAV^۱ بر روی قیرهای دارای SBS بود. تحلیل DSC^۲ قیرها نشان داد که فرایند پیرشدگی با PAV میزان ساختارهای کریستالی پارافینیک را در قیر به نصف، کاهش می دهد؛ در حالی که پیرشدگی طبیعی در نمونه استخراج شده از جاده باعث افزایش ساختارهای کریستالی پارافینیک قیر و در نتیجه افزایش سختی و تردی آن نسبت به قیر PAV شده می شود. [۲۰]

۳-۶-۲- اتیلن وینیل استات (EVA)

شکل ۲-۲ نشان می دهد که با افزایش درصد EVA، مقدار درجه نفوذ، کاهش و نقطه نرمی افزایش می یابد. این اثر برای EVA- ای که دارای درصد وینیل استات (VA) کمتر باشد، مشهودتر است. [۴] در مطالعه دیگری که توسط مادلا و همکارانش انجام شد، مشخص شد که در قیرهای با درصد پایین EVA (ماتریس قیری غالب)، ساختار شیمیایی قیر نقش تعیین کننده ای در خواص فیزیکی قیر پلیمری دارد. در درصدهای بالای EVA (ماتریس پلیمری غالب)، اثر ساختار شیمیایی قیر به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. [۴]



شکل ۷: اثر تغییرات درصد EVA در قیر و درصد وینیل استات در EVA، بر درجه نفوذ و نقطه نرمی قیر پلیمری [۲۰]

¹ Pressure Aging Vessel

² Differential Scanning Calorimetry

۴-۶-۲- اصلاح قیر توسط پودر لاستیک (CRM)

اداره فدرال راه‌های آمریکا^۱ (FHWA)، با تحلیل هزینه دوره عمر روسازی شامل پودر لاستیک و دیگر اصلاح‌کننده‌ها، نشان داد که استفاده از پودر لاستیک برای اصلاح قیر مقرون به صرفه و اقتصادی است. در سال ۱۹۹۱، قانونی در آمریکا به تصویب رسید که دولت را ملزم می‌کرد از سال ۱۹۹۴ در ۵ درصد جاده‌های ساخته شده با بودجه دولتی از پودر لاستیک استفاده شود. این مقدار تا سال ۱۹۹۷ باید به ۲۰ درصد افزایش می‌یافت. البته این قانون بعدها تغییر یافت. معمولاً لاستیک مصرفی از بازیافت تایر-های اتوموبیل به دست می‌آید که موجب کاهش فضای اشغال شده برای دفن تایرهای فرسوده می‌شود.^[۳]

اصلاح قیر با لاستیک طبیعی موجب افزایش مقاومت در برابر شیار شدگی و انعطاف‌پذیری بالاتر مخلوط آسفالتی می‌شود؛ ولی از طرف دیگر تمایل به جلدشدگی زیاد است. همچنین به علت وزن مولکولی بالاتر در پودر لاستیک نسبت به قیر، این ماده سازگاری کمتری نسبت به قیر دارد. از مشکلات اجرایی دیگر استفاده از لاستیک طبیعی، نیاز به دمای بالا و زمان زیاد برای اختلاط و پخش لاستیک در قیر است.^[۳]

با وجود اینکه تاکنون در مورد ماهیت واکنش ذرات لاستیک و قیر تحقیقات فراوانی انجام شده است، مکانیزم دقیق این عمل هنوز شناخته شده نیست. طبق نظر غالب محققین، پس از اختلاط قیر خالص مذاب با پودر لاستیک، ترکیبات آروماتیک قیر خالص جذب زنجیره‌های پلیمری پودر لاستیک شده؛ ذرات پودر لاستیک نرم و متورم می‌شوند و در نتیجه گرانشی مخلوط قیر لاستیکی افزایش می‌یابد.^[۲۱] این تورم که در اثر واکنش فیزیکی و شیمیایی قیر و ذرات پودر لاستیک اتفاق می‌افتد تا حدی است که حجم ذرات پودر لاستیک ۲ تا ۳ برابر مقدار اولیه افزایش می‌یابد. اگر دما یا زمان اختلاط به اندازه کافی زیاد باشد کم‌کم ذرات لاستیک تجزیه و در قیر حل شده و زنجیره‌های پلیمری شکسته می‌شوند، این اتفاق باعث کاهش گرانشی مخلوط می‌شود. تورم ذرات پودر لاستیک و تجزیه ذرات پودر لاستیک دو عامل موثر بر خصوصیات مخلوط‌های قیر لاستیکی است.^[۲۲]

اضافه کردن پودر لاستیک به قیر می‌تواند باعث افزایش ۱ تا ۳ رده عملکردی^۲ (PG) در حد بالای دمای عملکردی و کاهش ۱ تا ۲ رده PG به سمت دماهای پایین‌تر برای حد پایین دمای عملکردی قیر شود. بنابراین روی هم‌رفته دامنه دمای عملکردی قیر از دو طرف افزایش می‌یابد.^[۲۳] دیگر محققین نیز روند مشابهی را در دمای عملکردی بالا مشاهده نمودند ولی با افزایش مقدار پودر لاستیک تغییری در رده پایین عملکردی مشاهده نکردند.^[۲۴،۲۵،۲۶] حد پایین در همه ی موارد توسط مقدار نرخ خزش (m-value)، از آزمایش رئومتر تیرچه ی خمشی (BBR) کنترل می‌شد. افزایش حد بالا به علت افزایش مقدار پارامتر $G^*/\sin\delta$ از آزمایش رئومتر برشی دینامیکی^۳ (DSR) بود.^[۲۴،۲۶] روی هم رفته براساس نتایج مطالعات محققین مختلف می‌توان نتیجه گرفت که پودر لاستیک رده بالای عملکردی را چند رده بهبود می‌بخشد ولی در رده پایین عملکردی مقدار بهبود، وابستگی زیادی به قیر پایه دارد و نتایج بسته به قیر مصرفی متفاوت است.

در تحقیقات انجام شده با آزمایش DSR نشان داده شده است که مقدار G^* وابستگی زیادی به دما، نوع قیر و درصد پودر لاستیک دارد. اثر درصد پودر لاستیک از همه بیشتر است، در حالی که اندازه ذرات لاستیک بر آن اثری ندارد. در تغییرات δ (زاویه فاز^۴)، پیرشدگی بیش از عوامل دیگر نقش دارد. عواملی چون دما، فرکانس بارگذاری در آزمایش، نوع قیر و درصد پودر پلاستیک نیز موثر هستند.^[۲۷]

¹ Federal Highway Administration

² Performance Grade

³ Dynamic Shear Rheometer

⁴ Phase Angle

محققین مشاهده کردند که اضافه کردن پودر لاستیک باعث کاهش سختی در دمای پایین می‌شود. گوپال نشان داد که این اتفاق به ازای اندازه و درصد‌های مختلف پودر لاستیک رخ می‌دهد و برای هر ترکیب، اندازه و درصد بهینه باید تعیین شود. [۲۴,۲۸] آزمایش‌های بهیما و همکارانش نشان داد که تأثیر اضافه کردن پودر لاستیک در کاهش سختی در دمای پایین در قیرهای نرم، کمتر است. [۲۵] به علت کمتر بودن سختی لاستیک در دماهای پایین (۰ تا ۲۰- درجه سانتیگراد) نسبت به سختی قیر، ترکیب آن با قیر باعث کاهش سختی قیر لاستیکی حاصل می‌شود. [۲۳]

۵-۶-۲- اصلاح قیر توسط پلی فسفریک اسید^۱ (PPA)

یکی دیگر از مواد اصلاح‌کننده قیر پلی فسفریک اسید است که به صورت مستقل یا به عنوان جایگزین بخشی از اصلاح‌کننده‌های دیگر در قیر مانند SBS، به آن افزوده می‌شود. پلی فسفریک اسید بوسیله خنثی کردن بار گروه‌های قطبی، به صورت پراکنده‌ساز^۲ فازهای قیر عمل می‌کند. این کار می‌تواند از طریق خنثی کردن بازها با اسید یا استرسازی^۳ باشد. [۲۹]

یکی از موارد مهمی که در استفاده از اسیدها برای اصلاح قیر باید در نظر داشت بازگشت‌پذیری اصلاح قیر است. وجود آهک، سنگ‌های آهکی و یا مواد ضد عریان‌شدگی می‌تواند اسید اضافه شده به قیر را خنثی نماید. از طرف دیگر اکثر اسیدها، از جمله PPA، در آب، محلول بوده و ممکن است به مرور زمان توسط آب باران شسته شده و از قیر خارج شود. [۳۰]

۷-۲- آزمایش‌های قیر

جهت بررسی عملکرد قیر، آزمایش‌های گوناگونی را بر روی آن باید انجام داد. به کمک این آزمایش‌ها خواص فیزیکی، مکانیکی، مورفولوژی، رئولوژی و ... قیر را می‌توان تعیین کرد. به‌طور کلی آزمایش‌های انجام‌شده بر روی قیر از دو دسته هستند. آزمایش‌های قدیمی که به صورت تجربی بوده و مطابق با استانداردهای ASTM و AASHTO معمولاً تعیین می‌گردند و آزمایش‌های شارپ^۴ که چند سالی است بطور جدی در کشور آمریکا و بسیاری از کشورهای اروپایی بکار گرفته می‌شوند. آزمایش‌های شارپ معمولاً در حالت دینامیک انجام می‌شوند، تا رفتارهای قیر را با تغییرات زمان بررسی کنند.

۱-۷-۲- آزمایش تعیین درجه نفوذ قیر

طبق استاندارد ASTM D5، آزمایش تعیین درجه نفوذ (Penetration) برای تعیین قابلیت نفوذپذیری قیرها بکار می‌رود. برای این آزمایش، یک سوزن فولادی متصل به وزنه ۱۰۰ گرمی را در دمای ۲۵°C بر روی قیر به مدت ۵ ثانیه قرار می‌دهند و میزان نفوذ این سوزن را برحسب دهم میلی‌متر بیان می‌کنند. در این آزمایش، پس از گرم کردن و هم زدن قیر، آنرا داخل ظرف مخصوص ریخته و پس از رسیدن به دمای محیط، به مدت یک ساعت در آب ۲۵°C قرار داده، سپس ظرف حاوی نمونه را زیر سوزن دستگاه نفوذسنج برده و سوزن را با سطح نمونه تماس می‌کنند و تحت نفوذ وزنه ۱۰۰ گرمی به مدت ۵ ثانیه قرار می‌گیرد. میزان نفوذ سوزن به داخل قیر از روی درجه‌بندی دستگاه برحسب دهم میلی‌متر قرائت و به عنوان درجه نفوذ محسوب می‌شود. درجه نفوذ کمتر، به معنی قیر سفت‌تر و درجه نفوذ بیشتر، به معنی قیر شل‌تر می‌باشد. [۳۱].

¹ Polyphosphoric Acid

² Deflocculant

³ Esterification

⁴ SHRP

۲-۷-۲- آزمایش نقطه نرمی قیر

طبق استاندارد ASTM D36، قیرهای خالص در برابر افزایش درجه حرارت به تدریج از حالت جامد به حالت خمیری و در نهایت به حالت مایع تغییر حالت می‌دهند. سرعت تغییر حالت برای قیرهای مختلف متفاوت می‌باشد. نقطه نرمی یکی از معیارهایی است که در تعیین حساسیت قیرها نسبت به درجه حرارت بکار می‌رود. درجه حرارتی که قیر از حالت جامد به حالت روان در می‌آید، نقطه نرمی قیر نامیده می‌شود. قیری که درجه نرمی‌اش بیشتر باشد، کمتر در مقابل تغییرات درجه حرارت حساس بوده و درجه نفوذ یا کندروانی آن کمتر تغییر می‌کند.

آزمایش تعیین نقطه نرمی با روش حلقه و گلوله انجام می‌گیرد. در این روش ابتدا قیر گرم می‌شود، سپس قیر در داخل حلقه‌های مخصوص ریخته شده و سطح آن توسط کاردک گرم شده، صاف می‌گردد. حلقه‌ها در محل خود قرار داده می‌شوند. مجموعه در داخل ظرف محتوی آب 4°C قرار داده شده و گلوله‌ای فلزی با وزن و قطر معین روی قیر قرار می‌گیرد. به ظرف آب از پایین به‌طور یکنواخت با سرعت ۵ درجه در دقیقه حرارت داده می‌شود. درجه حرارتی که گلوله‌ها، تحت اثر وزن خود از داخل لایه قیر عبور کرده و با صفحه زیرین تماس حاصل می‌نمایند، اندازه‌گیری شده و به‌عنوان نقطه نرمی قیر یادداشت می‌گردد. [۳۲].

۲-۷-۳- آزمایش کشش‌پذیری^۱

طبق استاندارد ASTM D113، قیری که در راه‌سازی بکار می‌رود باید دارای خاصیت چسبندگی زیاد باشد تا دانه‌های مصالح سنگی را به خوبی اندود کرده و آن‌ها را به یکدیگر بچسباند. برای تعیین نشانه‌هایی از چسبندگی قیرها مقدار قابلیت شکل‌پذیری آن‌ها اندازه‌گیری می‌شود، زیرا هر اندازه قیری چسبنده‌تر باشد دارای قابلیت شکل‌پذیری بیشتری خواهد بود. طبق تعریف قابلیت شکل‌پذیری (خاصیت انگمی) یک قیر عبارت است از میزان افزایش طولی که نمونه قیری با شکل و ابعاد معین می‌تواند کش بیاید تا پاره شود. معمولاً نمونه در دمای 25°C و با سرعت کشش 5cm/min آزمایش می‌شود. [۳۳]

۲-۷-۴- آزمایش نقطه اشتعال قیر^۲

طبق استاندارد ASTM D92، درجه اشتعال قیر درجه حرارتی است که وقتی گرمای قیر به آن درجه حرارت می‌رسد، با نزدیک کردن شعله به سطح آزاد آن، جرقه‌ای در نقطه‌ای از سطح قیر تشکیل شود. این آزمایش دارای اهمیت زیادی است زیرا با تعیین درجه اشتعال قیر، حداکثر درجه حرارتی را که بدون خطر آتش‌سوزی می‌توان قیر را گرم کرد، به دست می‌آید. این آزمایش با استفاده از ظرف روبازی که نمونه در آن قرار داده شده و به آن از پایین حرارت داده می‌شود، انجام می‌گیرد. درجه حرارت در هر لحظه به کمک دماسنج مشخص شده و درجه حرارتی که در آن با نزدیک کردن شعله‌ای به سطح قیر، گازهای حاصل مشتعل می‌گردد، به‌عنوان درجه اشتعال قیر موردنظر گزارش می‌شود. درجه حرارت قیر در هر لحظه به کمک میزان آزمایش تعیین درجه اشتعال ممکن است که با استفاده از وسیله روبسته و درحالی‌که نمونه قیر ضمن گرم شدن، هم زده می‌شود، انجام گیرد. در این صورت حتی جزئی از بخارهای قابل اشتعال قیر مورد آزمایش جمع‌آوری شده و از این جهت درجه اشتعالی که در این روش تعیین می‌شود تا حدودی کوچکتر از درجه اشتعالی است که در روش ظرف روباز به دست می‌آید. [۳۴]

۲-۷-۵- آزمایش تعیین ویسکوزیته

طبق استاندارد ASTM D2170، مقاومت سیالات در مقابل جاری شدن را ویسکوزیته گویند. قیر خالص در درجه حرارت محیط، حالت جامد یا نیمه جامد داشته و در اثر افزایش درجه حرارت، حالت خمیری و سپس مایع پیدا می‌کند. با افزایش

¹ Ductility

² Flash Point

درجه حرارت، ویسکوزیته قیر کاهش می‌یابد. ویسکوزیته قیر یکی از عوامل اصلی در نحوه ساخت و اجرای مخلوط‌های آسفالتی و همچنین کیفیت آسفالت ساخته شده می‌باشد. مثلاً برای به دست آوردن دمای اختلاط قیر و مصالح و دمای تراکم آسفالت، ویسکوزیته را در دمای 135°C و $98/9^{\circ}\text{C}$ اندازه‌گیری می‌نمایند. روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان ویسکوزیته قیرهای خالص ارائه گردیده که متداولترین آن‌ها روش آزمایشی ویسکوزیته کینماتیک می‌باشد. در این روش قیر در داخل لوله شیشه‌ای U شکل ریخته شده و در دمای 135°C تحت تأثیر وزن خود یا اختلاف فشار در آن به حرکت درآورده می‌شود. مدت زمانی را که قیر داخل لوله، فضای معینی را پر می‌کند، اندازه‌گیری می‌شود. از ضرب زمان اندازه‌گیری شده در ضریب کالیبراسیون لوله، ویسکوزیته کینماتیک استوکس به دست می‌آید [۳۵].

۶-۷-۲- آزمایش نقطه شکست فراس^۱

هدف از این آزمایش تعیین نقطه شکست مواد قیری در دماهای پایین می‌باشد. در این آزمایش سطح یک پلاک فلزی استیل نازک فبری از نمونه آزمایشی پوشیده می‌شود و تحت شرایط آزمون درحالیکه دما به تدریج کاهش داده می‌شود، خم می‌گردد تا در سطح پوشش قیری ترک مشاهده گردد. نقطه شکست دمائی است که در آن اولین شکست در سطح قیر حاصل آید. برای هر آزمایش، سه پلاک آماده می‌گردد. مقدار $0/6 - 0/4$ گرم از نمونه قیری را روی صفحه فلزی انعطاف‌پذیری به شکلی یکنواخت و با کنترل سرعت حرارت‌دهی پخش می‌کنند. پس از سرد شدن این فیلم نازک، قبل از آزمایش یک تا چهار ساعت پلاک‌ها بصورت ایستاده نگه داشته می‌شوند. هنگام انجام آزمایش، پلاک‌ها را در محفظه‌ای قرار داده و دور محفظه را استن می‌ریزند. سپس با افزودن هوای مایع، دمای اطراف را با سرعت یک درجه در دقیقه پایین می‌آورند. هنگامی که به دمای حداقل 10°C بالای نقطه شکست مورد انتظار رسیدند در هر دقیقه پلاک را با چرخاندن دستگیره و با شدت یک دور در ثانیه خم می‌نمایند و نمونه را بازرسی کرده و دستگیره را با همان سرعت برمی‌گردانند و این کار را آنقدر تکرار می‌کنند تا اولین شکست در سطح فیلم مشاهده گردد [۷]

۸-۲- آزمایش‌های شارپ (SHRP)^۲ بر روی قیرها

آزمایش‌های فعلی قیرها اکثراً آزمایش‌های تجربی بوده‌اند که بر پایه تجربه نیم قرن اخیر تدوین گشته‌اند و تا حدودی گویای خواص قیر هستند اما اغلب آن‌ها با شرایط راه هم‌خوانی ندارند. کاستی درجه‌بندی قیرها براساس درجه نفوذ و ویسکوزیته در زیر آمده که باعث روی کار آمدن آزمایش‌های شارپ شده است. [۳۶].

- ۱- عدم اندازه‌گیری خصوصیات قیر در حرارت‌های پایین
- ۲- عدم تطابق شرایط فیزیکی آزمایشات با شرایط واقعی راه
- ۳- عدم تناسب آزمایشات برای اندازه‌گیری خصوصیات قیر در حرارت‌های بالا
- ۴- عدم پیشگویی چگونگی سخت شدن قیر در طول زمان

براساس موارد ذکر شده در فوق، تحقیقات شارپ، به منظور تعیین استانداردهای موثر برای قیر منجر به آزمایش‌های زیر

شده است.

¹ Fross Point

² Strategic Highway Research Program



**th International Congress on Civil Engineering , Architecture
and Urban Development / 20-22 February. 2024, Tehran , Iran**
In cooperation with Shiraz University, maraghe University
And University of Science and Technology of Iran



۱-۸-۲- آزمایش لعاب نازک چرخشی (RTFO)

طبق استانداردهای ASTM D2872 یا AASHTO T240، آزمایش لعاب نازک چرخشی برای شبیه‌سازی پیرشدگی قیر در هنگام ساخت در کارخانه آسفالت است و حدود ۸۵ دقیقه به طول می‌انجامد. به سبب آنکه در آزمایش RTFO نمونه‌ها در حال چرخش و دوران هستند و مرتباً مخلوط می‌شوند، برای قیرهای اصلاح‌شده مناسب‌تر است. هدف از این آزمایش تعیین اثر توأم حرارت و هوا بر روی فیلم متحرکی از قیر می‌باشد. هشت بطری نمونه برای آزمایش Superpave قیر مورد نیاز است. دو بطری برای تعیین اتلاف جرم موردنیاز است و شش بطری برای آزمایش‌های دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند برای این منظور حدود ۳۵ گرم قیر در هشت استوانه شیشه‌ای حاوی قیر که بصورت افقی در یک دیسک گردان عمودی قرار داده شده‌اند ریخته می‌شود و سپس دمای اجاق را به 163°C می‌رسانند. سپس دیسک به مدت ۸۵ دقیقه با شدت 15 rad/min شروع به گردش کرده و در همین زمان در هر لحظه، هوا با شدت بداخل استوانه‌ها دمیده می‌شود. این آزمایش، نوعی شبیه‌سازی از پیری قیر در هنگام اختلاط با مصالح و عملیات راه‌سازی می‌باشد [۳۷ و ۳۸].

۲-۸-۲- آزمایش محفظه تسریع پیری

یکی از نکات بارز آیین نامه مشخصات قیر شارپ تاکید بر انجام آزمایش‌ها در حالت‌هایی است که مراحل حساس و بحرانی دوره عمر قیر را شبیه‌سازی می‌کند. این مراحل بحرانی عبارت‌اند از:

- ۱- هنگام حمل، ذخیره سازی و برداشت
- ۲- هنگام عملیات اختلاط و ساخت (اجرا)
- ۳- پس از سپری شدن زمان زیادی از اجرا

آزمایش‌هایی که بر روی قیرهای پیر نشده انجام می‌شود بیانگر مرحله اول است. وضعیت مرحله دوم، به وسیله آزمایش لعاب نازک چرخشی (RTFO) طبق استاندارد AASHTO PP1 شبیه‌سازی می‌شود. مرحله سوم، با انجام آزمایش محفظه تسریع پیری (PAV) شبیه‌سازی می‌شود. این آزمایش در زمان نسبتاً کوتاهی در دما و فشار بالا، شرایط سپری شدن سال‌های طولانی در محل را شبیه‌سازی می‌کند.

در این آزمایش نمونه قیر به دست آمده از RTFO در مقابل هوای فشرده و دمای بالا (90°C تا 110°C) قرار می‌گیرد تا عمل پیری در طول تسریع فیزیکی قیر پیر شده اندازه‌گیری شود. این آزمایش در دماهای متفاوت که بیان‌کننده شرایط آب و هوایی منطقه مورد نظر است، انجام می‌شود. هر نمونه PAV که از باقیمانده چندبتری آزمایش RTFO به دست می‌آید، بایستی حدود ۵۰ گرم وزن داشته باشد. در این آزمایش ابتدا بایستی محفظه را گرم نمود. پس از آنکه اختلاف دما با دمای آزمایش به حدود 7°C الی 10°C رسید، نمونه‌ها را بر روی طبقات محفظه قرار داده تا به مدت ۲۰ ساعت در فشار ۲۰۷۰ کیلو پاسکال قرار گیرند. پس از این مدت، بشقاب‌های حاوی قیر به مدت ۳۰ دقیقه داخل یک اجاق با دمای 165°C قرار داده می‌شوند. در این آزمایش نتیجه‌ای به جز افت وزنی گزارش نمی‌شود. آیین نامه شارپ حداکثر درصد افت وزنی را برای انواع قیرها به مقدار ۱٪ مجاز می‌داند. [۳۷، ۳۸]

۳-۸-۲- آزمایش ویسکومتر چرخشی

طبق استاندارد ASTM D4402، آزمایش ویسکومتر چرخشی برای حصول اطمینان از قابلیت پمپاژ قیر در پالایشگاه، ایستگاه بارگیری، کارخانه آسفالت و برای ارزیابی کارایی بتن آسفالتی در دمای بالا کاربرد دارد و ویژگی‌های روانی قیر در دمای بالا را بررسی می‌کند. این آزمایش ویسکومتری در استاندارد ASTM D4402، ویسکومتر بروکفیلد نامیده شده است. برخلاف ویسکومترهای کینماتیکی و دینامیکی که براساس جریان قیر در یک لوله موئینه کار می‌کنند، این نوع ویسکومتر دارای محفظه

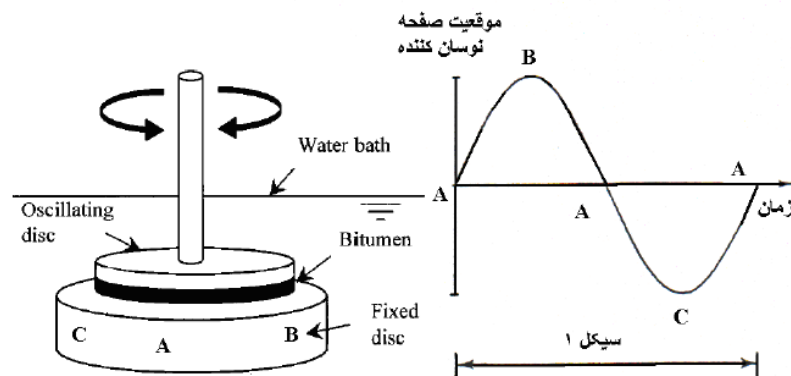
بزرگتری است و برای قیرهای اصلاح شده و یا اصلاح نشده کاربرد دارد. با استفاده از این نوع ویسکومتر می توان منحنی های ویسکوزیته- دما را که برای تخمین دمای اختلاط و تراکم مخلوط های آسفالتی لازم است، به دست آورد. ویسکوزیته چرخشی با اندازه گیری تنش پیچشی مورد نیاز برای ثابت نگه داشتن سرعت چرخش همزن استوانه ای در دمای ثابت تعیین می شود. مقدار تنش پیچشی مورد نیاز مستقیماً قابل تبدیل به ویسکوزیته نمونه قیر می باشد.

برای این آزمایش حدود ۱۰ گرم قیر به قدری حرارت داده می شود تا روان شود. تحت هیچ شرایطی نمونه نباید بیش از ۱۵۰°C حرارت داده شود. پس از روان شدن قیر، نزدیک ۱۰ گرم آن را در درون محفظه مخصوص دستگاه ریخته و برای رسیدن به حالت تعادل دما در ۱۳۵°C، حدود ۱۵ دقیقه زمان لازم است. پس از آن که دما به حالت ثابت رسید، اپراتور می تواند مقدار ویسکوزیته را از روی نمایشگر دستگاه بخواند. به تعداد ۳ مشاهده برای ویسکوزیته در فواصل زمانی یک دقیقه ای بایستی انجام شود.

سرعت دوران موتور ۲۰ دور در دقیقه می باشد و نمایشگر دستگاه مقدار ویسکوزیته را برحسب سانتی پواز (cP) نشان می دهد در حالی که آیین نامه شارپ ویسکوزیته را برحسب پاسکال- ثانیه (Pa.s) مشخص می کند [۳۹]. برای تبدیل می توان از معادله $1 Pa.s = 100 cP$ استفاده کرد. بنابراین برای تبدیل نتایج ویسکوزیته چرخشی با واحد سانتی پواز به پاسکال- ثانیه باید آنرا در ۰/۱۰۰ ضرب کرد. علاوه بر ویسکوزیته، دمای آزمایش، اندازه استوانه چرخنده و سرعت دوران نیز بایستی گزارش شود. حداکثر ویسکوزیته برای پمپاژ قیر بدون خطر آتش سوزی ۳ پاسکال- ثانیه می باشد. [۳۹، ۴۰، ۴۱]

۴-۸-۲- آزمایش رئومتر برشی دینامیکی (DSR)

برای بررسی رفتار قیر، آزمایش مطلوب آن است که اثر مدت بارگذاری و دما را لحاظ کند. در دیگر زمینه های مهندسی، به ویژه در صنایع پلاستیک، دستگاهی به نام رئومتر دینامیکی برشی دینامیکی مورد استفاده قرار می گیرد. آزمایش DSR طبق استاندارد AASHTO TP5 برای بررسی رئولوژی قیر انجام می شود. در این آزمایش، دستگاه می تواند (مدول برشی مختلط) و (زاویه اختلاف فاز) را در دمای متوسط و بالا اندازه گیری نماید. اصول اولیه این دستگاه بسیار ساده است؛ قیر بین یک صفحه ثابت و یک صفحه متحرک که دارای حرکت چرخشی است، مقدار کمی فشرده می شود. سپس صفحه متحرک حرکت خود را از نقطه A به سمت B و سپس از B به A و C و بازگشت به A را انجام می دهد. (شکل ۲-۲) مسیر طی شده، به شرح فوق یک سیکل را تشکیل می دهد.



شکل ۸: مکانیزم کار رئومتر برشی دینامیکی [۴۲]

دو نوع متداول این دستگاه وجود دارد: یکی در تنش ثابت و دیگری در کرنش ثابت. آزمایش‌های شارپ معمولاً در حالت کرنش ثابت انجام می‌شود. بدین صورت که یک کرنش ثابت برای چرخش صفحه متحرک از نقطه A به B اعمال می‌شود. از مقاومت قیر در برابر تنش برشی مکرر، مقدار مدول برش پیچشی (G^*) به دست می‌آید. این مدول، ترکیبی از دو قسمت است: یکی قسمت الاستیک (برگشت‌پذیر) و دیگری قسمت ویسکوز (برگشت‌ناپذیر). زاویه اختلاف فاز (δ) نشان‌دهنده مقدار نسبی تغییر شکل برگشت پذیر به برگشت‌ناپذیر می‌باشد. مقادیر عددی G^* و δ برای قیر بستگی زیادی به درجه حرارت دارند. در درجه حرارت‌های بالا، قیر مانند مایع ویسکوز عمل کرده و در درجه حرارت‌های خیلی پایین مانند مواد جامد الاستیک رفتار می‌کند. در دمایی که بارگذاری ترافیکی بر روی روسازی اعمال می‌شود رفتار قیر مجموعه‌ای از رفتارهای ویسکوز و الاستیک می‌باشد. به همین جهت رفتار آن را ویسکوالاستیک^۱ می‌نامند. [۳۷، ۴۱]

۵-۸-۲- آزمایش رئومتر تیر خمشی

از آنجایی که قیر در دماهای پایین بسیار سفت و سخت است، خصوصیات قیر در آن دماها را نمی‌توان با استفاده از رئومتر دینامیکی برشی به دست آورد. بدین منظور طبق استانداردهای ASTM D6648 یا AASHTO TP1 از آزمایش رئومتر تیر خمشی که در آن رفتار خزشی قیر به دست می‌آید، استفاده می‌شود.

در رئومتر تیر خمشی، تیرچه ساخته شده از قیر در سردترین دمایی که قیر مورد نظر در دوره عمرش تحمل می‌کند، مورد آزمایش قرار می‌گیرد. آزمایش بر این اساس استوار است که در دمای پایین قیر عمدتاً رفتار الاستیک دارد. تیرچه قیری به مدت ۶۰ ثانیه تحت بار ثابت قرار می‌گیرد و مقدار افت و خیز حاصله در وسط تیرچه در تمام این مدت اندازه‌گیری می‌شود. از این آزمایش که در دمای پایین، مطابق با آب و هوای منطقه مورد نظر انجام می‌شود، سختی خزشی که بیانگر مقاومت آسفالت تحت اثر بار ثابت است و شیب یا نرخ خزش (m) که بیانگر تغییر سختی با تغییرات بار اعمال شده می‌باشد، به دست می‌آید [۳۷].

۶-۸-۲- آزمایش کشش مستقیم^۲

موادی مانند قیر از زمان بروز شکست، مقدار کشیدگی زیادی در آن‌ها ایجاد می‌شود، کشسان^۳ نامیده می‌شوند. در مواد شکننده^۴ برخلاف دسته قبل بدون کشیدگی، شکست رخ می‌دهد. تحقیقات شارپ نشان داده است که قیرهای سفت، شکننده‌تر از قیرهای نرم می‌باشند. همانگونه که ذکر شد سختی خزشی حاصل از رئومتر تیر خمشی برای به دست آوردن نقطه شکست بطور کامل کفایت نمی‌کند. به این سبب آزمایش کشش مستقیم طبق استاندارد AASHTO TP3، توسط محققین شارپ پیشنهاد شده است.

آیین‌نامه شارپ حداقل کرنش در هنگام شکست را یک درصد تعیین می‌کند. طی این آزمایش حدود ۲ گرم قیر در قالبی به طول ۱۰۰ میلی‌متر ریخته می‌شود. بعد از سرد شدن آنرا از قالب خارج شده و پس از حدود ۱ ساعت، مورد کشش قرار می‌گیرد. نرخ کشش ۱ میلی‌متر در دقیقه می‌باشد و نحوه اتصال نمونه به دستگاه باید به گونه‌ای باشد که هیچ گونه خمشی در نمونه ایجاد نشود. از آنجایی که کشش در دمای پایین انجام می‌گیرد، مقدار کرنش بسیار کم خواهد بود. بنابراین از یک میکرومتر لیزری برای اندازه‌گیری کرنش استفاده می‌نمایند. [۳۷]

¹ Viscoelastic

² Direct Tensile

³ Ductile

⁴ Brittle

۹-۲- آزمایش‌های آمیزه قیر- پلیمر

آزمایش‌های ذکر شده تا قبل از این بخش، هم بر روی قیر خالص و هم بر روی قیر اصلاح شده به وسیله پلیمرها قابل انجام بودند. در آزمایش‌های مخلوط آسفالتی نیز ممکن بود که مخلوط آسفالتی از قیرهای اصلاح شده تشکیل شده باشد. اما چند آزمایش مخصوص آمیزه‌های قیر- پلیمر وجود دارد تا اثر پلیمرها بر روی شبکه قیر بررسی گردند.

۱-۹-۲- آزمایش پایداری در ذخیره‌سازی^۱

طبق استاندارد ASTM D6930 از این آزمایش برای بررسی پایداری مخلوط قیر و پلیمر در شرایط انبارداری استفاده می‌گردد. بدین منظور آمیزه‌ای از قیر- پلیمر را با هر نسبت که ترکیب شده‌اند، در داخل یک استوانه باریک و نازک ریخته و به مدت ۳ شبانه‌روز در درجه حرارت حدود 163°C نگهداری می‌شود. در تمام این مدت مخلوط داخل استوانه در زیر اتمسفری از یک گاز خنثی قرار دارد. پس از گذشت زمان مذکور، استوانه را تا دمای محیط سرد و سپس آن را در راستای طول به سه قسمت مساوی تقسیم می‌کنند. حال سه استوانه به دست می‌آید که برای بررسی پایداری ذخیره‌سازی باید قسمت بالا و پایینی را مورد ارزیابی قرار داد. نقطه نرمی و ویسکوزیته برای قسمت فوقانی و تحتانی استوانه تعیین می‌گردد. چنانچه اختلاف نقطه نرمی برای این دو قسمت کمتر از $2/2^{\circ}\text{C}$ و نسبت ویسکوزیته‌های آن‌ها بین $0/9$ تا $1/1$ باشد، پایداری قیر و پلیمر مناسب است. می‌توان بجای استوانه آلومینیومی از یک لوله خمیر دندان و یا حشره‌کش کاملاً تخلیه شده استفاده کرد. آزمایش پایداری ذخیره‌سازی در دمای بالا صورت می‌گیرد، زیرا در این دماها است که احتمال جدا شدن قیر- پلیمر وجود دارد. [۳۷، ۴۳]

۲-۹-۲- آزمایش بازیابی الاستیک^۲

طبق استاندارد ASTM D6084 در این آزمایش مقدار بازگشت مخلوط بعد از کشیده شدن اندازه‌گیری می‌شود. در این آزمایش با دستگاهی مشابه با دستگاه آزمایش کشش‌پذیری، مخلوط را به میزان ۱۰ سانتیمتر می‌کشند و پس از ۵ دقیقه از وسط به دو نیمه می‌برند. میزان بازیابی طول اولیه نمونه‌ها را پس از گذشت ۱ ساعت (با حرکت معکوس دستگاه) اندازه‌گیری می‌کنند و نسبت طول نهایی به طول اولیه را به‌عنوان درصد بازیابی گزارش می‌کنند. [۳]

¹ Storage Stability

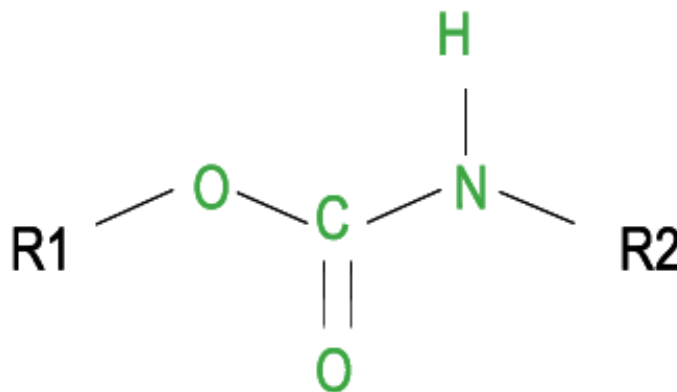
² Elastic Recovery

۱۰-۲- پلی یورتان

تاریخچه یورتان‌ها به سال ۱۸۴۹ برمی‌گردد، یعنی زمانی که ورتز^{۷۸} برای اولین بار با انجام واکنش یک ایزوسیانات سولفات و یک سیانات، یک ایزوسیانات آلیفاتیک را سنتز نمود [۴۴] و پس از آن نیز تعدادی ایزوسیانات توسط وی سنتز شد. ولی تا سال ۱۹۳۷، اقدامات چشمگیری در این زمینه صورت نگرفت تا این که در این سال دکتر اتو بایر^{۷۹} با انجام واکنش بین دی‌ایزوسیانات آلیفاتیک و دی‌ال آلیفاتیک (گلیکول) تحت شرایط رفلکس، نوعی پلیمر خطی با جرم مولکولی بالا به دست آورد. الیاف به دست آمده از این مواد در سال ۱۹۴۱ تحت عنوان پرلون یو^{۸۰} به بازار عرضه شد و پس از آن استعداد کاربرد این مواد در تهیه چسب‌ها، اسفنج‌ها، روکش‌ها و چرم‌های مصنوعی مورد توجه قرار گرفت. [۴۴]

در سال ۱۹۵۲، ولکلان^{۸۱} که نوعی از الاستومرهای قابل ریخته‌گری پلی‌یورتان است، در آلمان ساخته شد. ولکلان‌ها از اولین لاستیک‌های پلی‌یورتان بوده و از ترکیب ایزوسیانات‌های مختلف و پلی‌استر به دست می‌آیند. این مواد علاوه بر خواص الاستومری، به دلیل نشان دادن خواص فیزیکی ویژه و عالی از جمله مقاومت در برابر پارگی و سایش، قدرت کششی بالا و مقاومت خوب در مقابل روغن‌ها، مصارف صنعتی فراوانی پیدا کردند. زمینه‌های کاربردی دیگر پلی‌یورتان‌ها، تهیه اسفنج‌ها (سخت، نیمه‌سخت و نرم)، روکش‌ها، پلاستیک‌ها، چسب‌ها، مواد درزگیر و الیاف است که خواص آن‌ها بستگی به نوع مواد اولیه مورد مصرف، درجه پیوند عرضی و روش ساخت و تهیه آن‌ها دارد. [۴۴]

پلی‌یورتان‌ها خانواده‌ای از پلیمرها هستند که محصول واکنش هیدروکسیل^{۸۲} (OH) موجود در پلی‌ال و ایزوسیانات^{۸۳} (NCO) می‌باشند؛ پیوندهای یورتانی همان طور که در شکل ۱ آمده است، نتیجه این واکنش‌اند. در واقع خواص تمامی پلی‌یورتان‌ها برگرفته از تأثیر انواع پلی‌ال‌ها بر انواع ایزوسیانات‌ها است. معمولاً یورتان‌ها را با گروه NH-COO می‌شناسند. [۴۴]



شکل ۹: تصویر عمومی تشکیل پیوند یورتانی بر اثر واکنش پلی‌ال (OH) با ایزوسیانات (NCO) [۴۴]

- پلی‌ال‌ها: پلی‌ال‌ها به‌طور کلی در اغلب موارد جزء مواد پتروشیمیایی می‌باشند. آن‌ها به دو دسته کلی پلی‌اترها و پلی‌استرها تقسیم می‌شوند. البته گروه دیگری از آن‌ها به‌صورت روغن‌های طبیعی از گیاهان به دست می‌آیند که طی فرایندهای شیمیایی OH به آن‌ها اضافه می‌شود.

⁷⁸ Wurtz

⁷⁹ Otto Bayer

⁸⁰ Perlon U

⁸¹ Vulkollan

⁸² Hydroxyl

⁸³ Isocyanate

- ایزوسیانات‌ها: ایزوسیانات‌ها به‌طور کلی به دو صورت اشباع و غیراشباع هستند. دسته اشباع در رنگ‌ها و قطعات مقاوم در برابر نور خورشید بکار می‌رود. دسته غیراشباع مصرف گسترده‌تری دارد که تقریباً تمامی محصولات فومی پلی-یورتان از دسته غیراشباع به دست می‌آیند. مرسوم‌ترین ایزوسیانات اشباع، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات^{۸۴} (HDMI) و مرسوم‌ترین ایزوسیانات‌های غیراشباع تولوئن دی‌ایزوسیانات^{۸۵} (TDI) و ۴،۴-دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات^{۸۶} (MDI) می‌باشند.

۱۱-۱۱- واکنش انتقال هیدروژن بین مولکولی

گروه ایزوسیانات‌ها با ترکیبات دارای اتم هیدروژن فعال شدیداً میل ترکیبی داشته و پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن آن ظرفیت انجام واکنش افزایشی آنیونی را با تعداد زیادی از گروه‌های دارای اتم هیدروژن فعال دارد. این نوع پلیمر شدن را پلیمر شدن افزایشی یا جابجایی در مولکول می‌گویند. در این نوع پلیمر شدن هیچ گونه محصول جانبی به دست نمی‌آید، مگر اینکه در محیط واکنش، آب یا گروه کربوکسیل وجود داشته باشد که در این صورت گاز کربنیک تولید می‌شود. [۴۴]

همان طور که در گذشته اشاره شد اکثر پلیمرها با قیر ناسازگار بوده و در آن ناپایدارند یعنی بعد از مدتی که مخلوط شدند، جدایی فاز می‌دهند. یکی از راه‌های ممکن برای حل این امر استفاده از پلیمرهای واکنش‌پذیر است؛ زیرا این پلیمرها توسط گروه‌های عاملی خود با مولکول‌های قیر واکنش داده و پیوندهای شیمیایی برقرار می‌کنند که باعث پایداری و سازگاری آن‌ها در قیر می‌شود. [۱۲، ۱۵، ۴۵، ۴۶] MDI، ایزوسیاناتی است که بیشتر از سایر ایزوسیانات‌ها برای ترکیب با قیر توسط پلی-ال‌ها عامل‌دار شده است. وقتی این پلیمر عامل‌دار شده با قیر ترکیب می‌شود در واقع گروه (-NCO) موجود در آن با گروه‌های قطبی موجود در آسفالتن و رزین قیر مثل (-OH; -SH; -NH; -COOH) که دارای هیدروژن فعال هستند، واکنش داده و اصلاح قیر را در پی دارند. [۴۷، ۴۸، ۴۹]

۱۲-۲- مکانیزم واکنش شیمیایی پلی‌یورتان با قیر

مکانیزم شیمیایی واکنش میان پلیمر با گروه‌های قطبی قیر مثل آسفالتن که دارای هیدروژن فعال هستند، به‌صورت انتقال هیدروژن بین مولکولی در واکنش هیدروکسیل در آسفالت با پلیمر صورت می‌گیرد. [۵۰] همچنین ایزوسیانات‌های آزاد در پلی‌یورتان نیز با گروه‌های قطبی قیر مثل آسفالتن واکنش می‌دهند که واکنش آن در زیر آمده است. [۵۱]



شکل ۲ یک نمونه از ساختار پیوندهای یورتانی را نشان می‌دهد که OH موجود در روغن کرچک^{۸۷} که نقش پلی‌ال را ایفا می‌کند، با NCO موجود در ایزوسیانات واکنش داده است. دیده می‌شود که طی ایجاد پیوند یورتانی هیدروژن موجود در OH با نیتروژن موجود در NCO و اکسیژن موجود در OH با کربن موجود در NCO پیوندهای یگانه ایجاد کرده‌اند. [۵۰]

کررا و همکارانش طبق تحقیقاتی که با اصلاح چهار قیر با مشتقات مختلف از منابع نفتی متفاوت توسط پلی‌یورتان سنتز شده (MDI-⁸⁸PPG) و تشکیل فوم قیر با اضافه نمودن آب به نمونه‌های اصلاح‌شده داشته‌اند، فوم قیر را در دو حالت کوتاه مدت و بلند مدت اصلاح کردند. دمای آزمایش ۹۰°C انتخاب شده بود. در حالت اصلاح کوتاه مدت به مدت ۱ ساعت و در حالت اصلاح بلند مدت به مدت ۲۴ ساعت نمونه‌ها در دمای ۹۰ درجه قرار داده شدند که طی این روندها طبق واکنش‌های

⁸⁴ Hexamethylene Diisocyanate

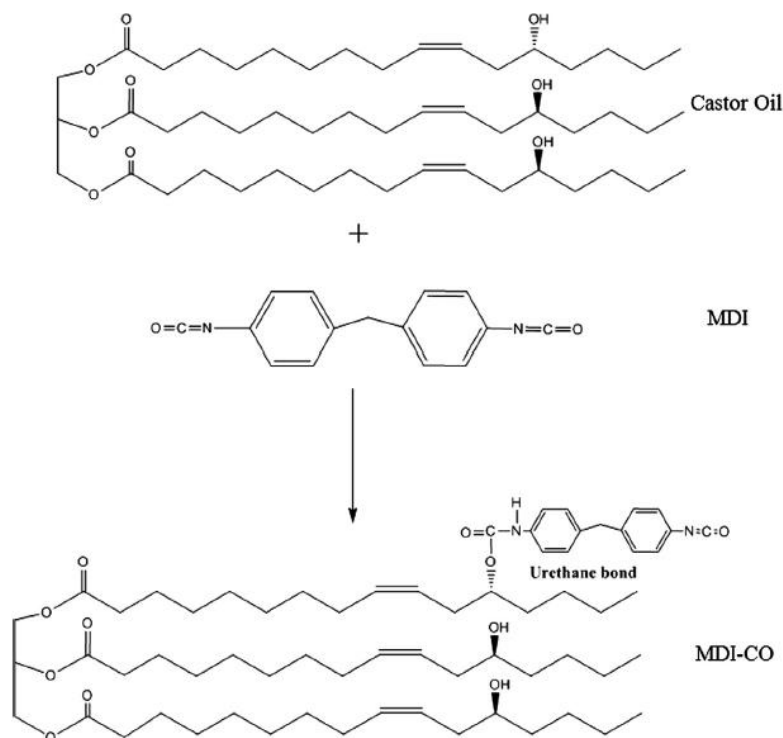
⁸⁵ Toluene Diisocyanate

⁸⁶ 4,4'- diphenylmethane Diisocyanate

⁸⁷ Castor Oil

⁸⁸ Polypropylene Glycol

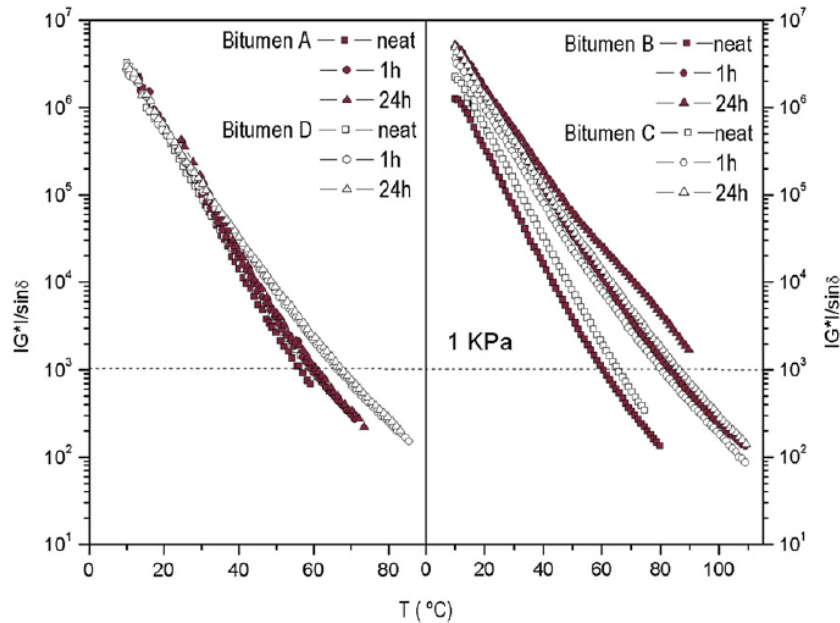
۲ و ۳ مشاهده شد که آب موجود در ترکیب با NCO واکنش داده و تولید NH₂ کرده و در ادامه NH₂های ایجاد شده با NCOهای موجود واکنش می دهند که زنجیره NH-CO-NH تولید می شود. [۵۲]



شکل 10: تصویر نحوه واکنش ایزوسیانات با پلی ال (OH موجود در روغن کرچک) [۵۰]

۲-۱۳- تأثیر پلی یورتان بر خواص قیر و فوم قیرهای حاوی آن

افزودن ۴ درصد پلی یورتان سنتز شده از MDI و PPG به قیر و همچنین افزودن ۲ درصد آب به آن و تشکیل فوم قیر پلی یورتان می تواند تا حد قابل توجهی باعث افزایش ویسکوزیته قیر در دماهای بالا شده است که روند شیمیایی آن در ترکیبات قبل گفته شده است. همچنین برای بهبود بیشتر خواص قیر و اصلاح بهتر آن، به شکل بلند مدت نیز این پلیمرها قادر به اصلاح قیر هستند. نمونه های اصلاح شده در حالت بلند مدت نتایج بسیار شگرفی از خود به جای گذاشتند به طوری که طبق شکل 3، فوم قیر پلی یورتان اصلاح شده در فرایند اصلاح بلند مدت طی آزمایش روبش دما طبق استاندارد AAHTO TP5 دارای $G^*/\sin \delta$ بسیار بالا تا دمای بالای عملکردی $90^\circ C$ در حالت پیرنشده از خود نشان داده است. یعنی با توجه به این نتایج به گونه ای افزایش مقاومت در برابر تغییر شکل ماندگار مشاهده می شود.



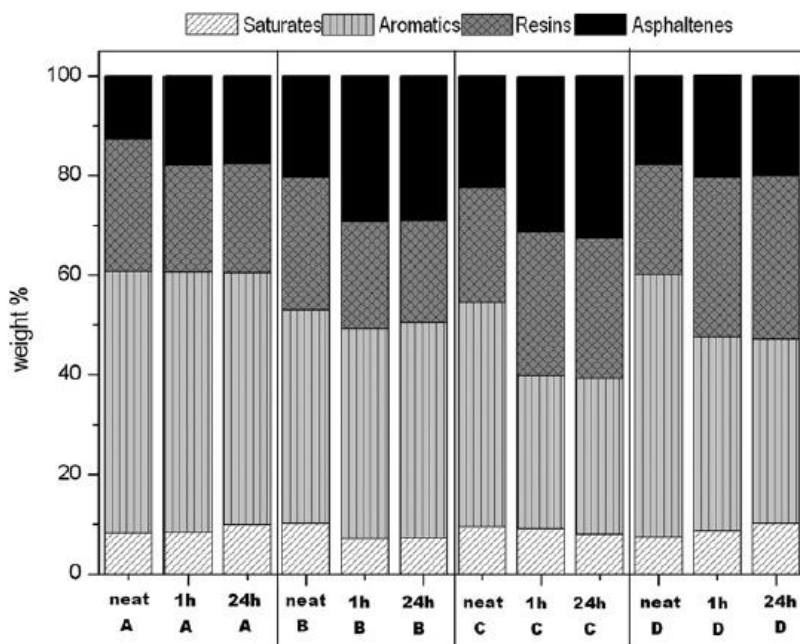
شکل 11: تأثیر دما بر پارامتر $G^*/\sin\delta$ مربوط به قیرهای پایه و اصلاح شده با پلی یورتان سنتز شده و آب در

فرایند اصلاح کوتاه مدت (یک ساعت) و بلند مدت (۲۴ ساعت) در حالت پیرنشده [۵۲]

کررا^{۸۹} و همکارانش طی تحقیقات خود بر روی چهار نوع قیر پایه A, B, C و D و فوم قیرهای پلی یورتانی تهیه شده از آنها، با استفاده از آزمایش کروماتوگرافی لایه نازک^{۹۰} (TLC-FID) و تجزیه نمونه‌ها به چهار عنصر آسفالتن‌ها، اشباع‌ها، رزین‌ها و آروماتیک‌ها به این نتیجه رسیدند که طبق شکل ۲-۳ هرچه قیرهای پایه دارای گروه‌های قطبی بیشتری مثل آسفالتن در ترکیبشان باشند، با گروه‌های عاملی دارای هیدروکسیل بیشتر واکنش داده و خوشه‌های آسفالتنی بیشتری از زنجیره‌ها پدید می‌آید که در واقع نتیجه واکنش ایزوسیانات‌های آزاد بیشتر با آسفالتن و افزایش زنجیره‌های آن است. طبق شکل مذکور قیرهای A و D دارای آسفالتن کمتر و آروماتیک بیشتری نسبت به قیرهای B و C بوده‌اند که این عامل باعث شده تا قیرهای اصلاح شده B و C با داشتن ویسکوزیته بالاتر که نتیجه بالا بودن آسفالتن در آنهاست، عملکرد بهتری در دمای بالا از خود نشان دهند. [۵۲]

⁸⁹ Carrera

⁹⁰ Thin Layer Chromatography



شکل ۱۲: تجزیه نمونه‌های قیر به عناصر اصلی سازنده به روش کروماتوگرافی [۵۰]

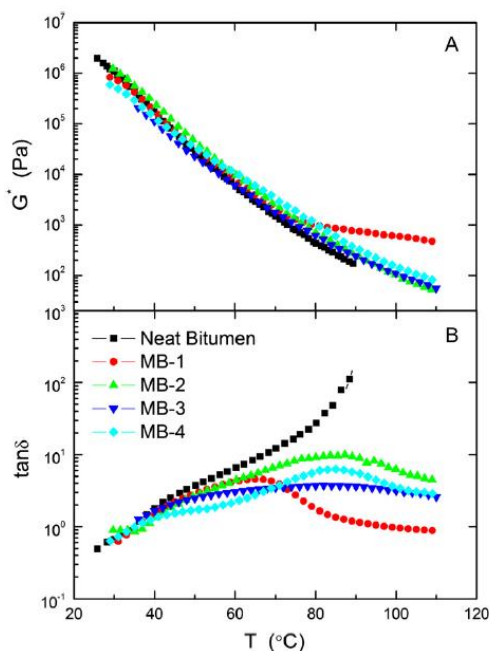
همچنین کررا و همکارانش در گذشته با انجام عکس‌برداری AFM^{۹۱} در دمای ۳۰°C بر روی فوم قیرها ثابت کردند که قیرهای اصلاح‌شده دارای گستره آسفالتن بیشتری نسبت به قیر پایه دارند در عین حال قیرهای اصلاح‌شده B و C دارای ساختار لانه زنبوری بودند که در واقع نشان‌دهنده گستره بیشتری از آسفالتن در این قیرها نسبت به قیرهای اصلاح‌شده A و D بوده است. [۵۳] پراکندگی^{۹۲} پلی‌یورتان سنتز شده در قیرهای اصلاح‌شده B و C به شکل زنجیره‌های سه بعدی [۵۴]، در قیر اصلاح‌شده A به شکل ورقه‌ای و در قیر اصلاح‌شده D به شکل خطی و زنجیره‌های نازک بوده است. [۵۳]

آیزکوئردو^{۹۳} و همکارانش با اضافه کردن MDI-PPG به فوم قیرهای ایزوسیاناتی به این نتیجه رسیدند که علاوه بر افزایش مدول برشی مختلط (G^*)، زاویه فاز (δ) مربوط به این نمونه‌ها نیز کاهش یافته است. با توجه به شکل ۳-۳ دیده می‌شود که هرچه درصد افزودنی بیشتر شده، زاویه فاز کاهش بیشتری از خود نشان داده است که در واقع نشان‌دهنده افزایش خاصیت الاستیک قیر است. [۵۵] همچنین با توجه به شکل ۴-۳ و ۵-۳ آیزکوئردو و همکارانش طی تحقیقات خود، به تاثیرگذاری زیاد مدت فرایند اصلاح نمونه‌ها بر خاصیت الاستیک و سفتی قیر پی بردند که کاملاً رئولوژی قیر طی افزایش دما تغییر کرده است. [۵۶]

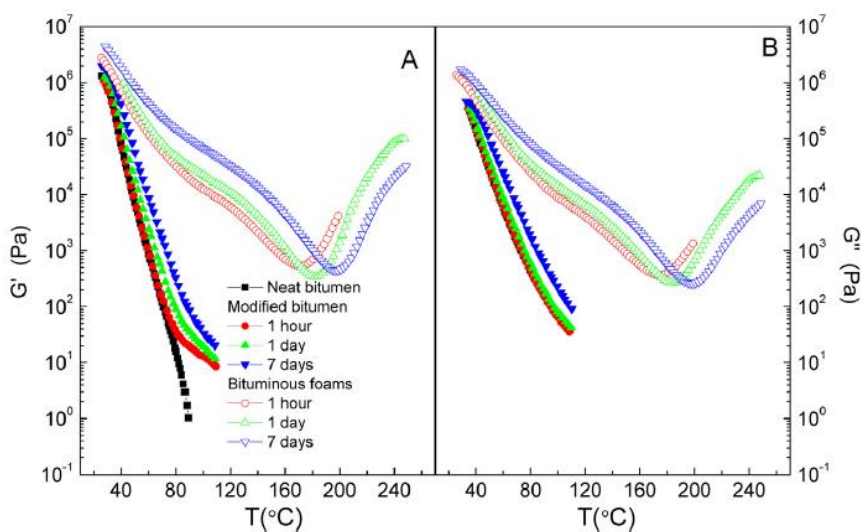
⁹¹ Atomic Force Microscopy

⁹² Dispersion

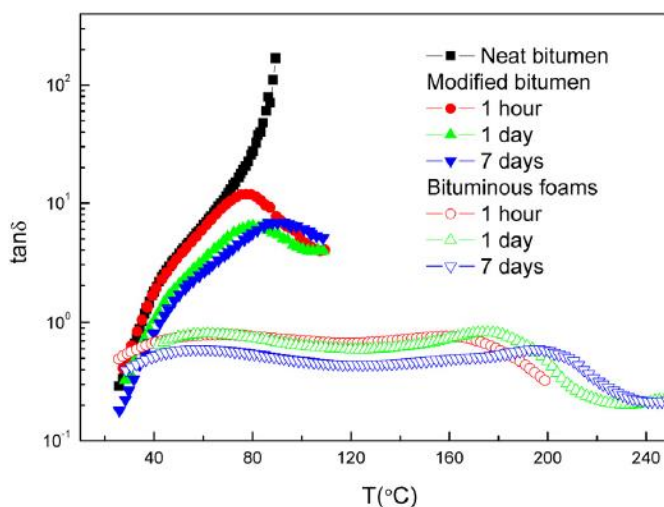
⁹³ Izquierdo



شکل ۲-۱۳: تغییرات G^* و δ نسبت به دما [۵۵]

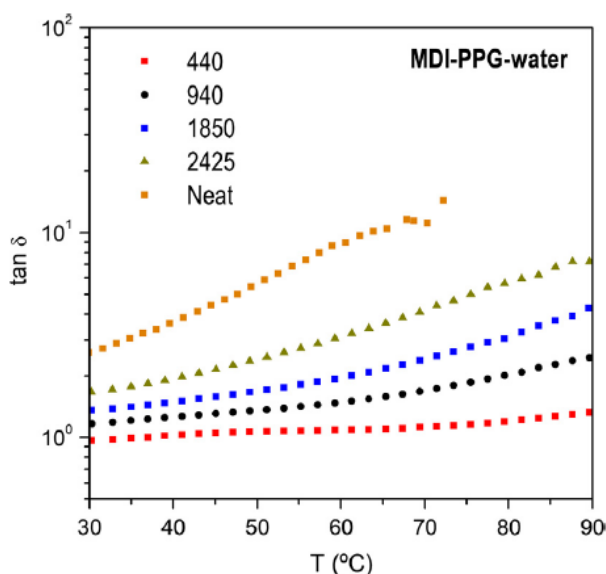


شکل ۲-۱۴: تغییرات G' و G'' نسبت به دما [۵۶]



شکل 15: تغییرات $\tan \delta$ نسبت به دما برای مدت‌های مختلف فرایند اصلاح [۵۶]

مطابق با شکل ۳-۶، کررا و همکارانش با بررسی تأثیر وزن مولکولی ایزوسیانات‌ها بر روند اصلاح و تغییرات رئولوژی قیر اصلاح‌شده مشاهده کردند که هرچه وزن مولکولی ایزوسیانات کمتر باشد (درصد NCO بیشتر باشد)، طی تغییرات دما دارای زاویه فاز کمتر و خاصیت الاستیک بالاتری است. درواقع در نمونه‌های اصلاح‌شده با ایزوسیانات دارای وزن مولکولی کمتر، واکنش‌های بیشتری با گروه‌های قطبی قیر به دلیل وجود NCO آزاد فراوان رخ داده است. [۵۷]



شکل ۱۶: تغییرات $\tan \delta$ نسبت به دما برای قیرهای اصلاح‌شده پلی‌یورتانی با ایزوسیانات‌های دارای وزن مولکولی متفاوت [۵۷]

۱۴- جمع‌بندی

الاستومرهای ترموپلاستیک از جمله پلیمرهای کاربردی در اصلاح قیر می‌باشند که معمولاً به دلیل خاصیت الاستومری باعث افزایش الاستیسیته قیر و در نتیجه عملکرد بهتر آن در برابر خستگی می‌شوند. همچنین به دلیل ترموپلاستیک بودن موجب وسعت دماهای بالا و پایین عملکردی قیر می‌گردند یعنی به‌طور هم‌زمان رئولوژی قیر در دماهای مختلف عملکردی بهبود می‌یابد.

نتیجه گیری

- ۱- نتایج درجه نفوذ نشان داد که اصلاح قیر با پلی یورتان باعث کاهش درجه نفوذ قیر شده است. قیرهای اصلاح شده با پلیمر TPU و پلی یورتان سنتز شده و همچنین فوم قیرهای پلی یورتانی با داشتن درجه نفوذ کمتر می توانند قوام و پایداری بیشتری در برابر فشار و بار ترافیک داشته باشند. روند کاهش درجه نفوذ در فوم قیرها بیشتر از سایر نمونه های اصلاح شده بوده است.
- ۲- نمونه های اصلاح شده با TPU و پلی یورتان سنتز شده نقطه نرمی بالاتری نسبت به قیر شاهد داشته اند اما فوم قیرها بیشترین به خصوص BF7 بالاترین نقطه نرمی را بین نمونه های اصلاح شده به خود اختصاص داده که در واقع می تواند به نوعی نشان دهنده افزایش مقاومت قیر و در پی آن مخلوط آسفالتی در برابر تغییر شکل ماندگار باشد.
- ۳- با محاسبه شاخص PI که نشانگر حساسیت حرارتی قیر است دیده شده که قیر شاهد کمترین مقدار شاخص نفوذ و نمونه BF7 بیشترین مقدار شاخص نفوذ که به ترتیب ۰/۶۲- و ۰/۹۱ می باشند، را دارا بوده اند. نمونه BF7 با داشتن شاخص نفوذ نزدیک به +۱ کمترین حساسیت حرارتی را داشته است. افزایش درصد وزنی هر یک از پلیمرها تأثیر مطلوب تری در حساسیت حرارتی قیر گذاشته و کمترین حساسیت های حرارتی را نسبت به نمونه ها اصلاح شده با درصد وزنی کمتر افزودنی داشته اند.
- ۴- با توجه به نتایج آزمایش روبش دما افزودن TPU و پلی یورتان سنتز شده و همچنین تهیه فوم قیر پلی یورتان باعث افزایش مقاومت قیر پایه در برابر تغییر شکل ماندگار شده است. دمای بالای عملکردی قیر شاهد $58/15^{\circ}\text{C}$ و نمونه های BPU7، BTPU7 و BF7 به ترتیب $74/69^{\circ}\text{C}$ ، $73/46^{\circ}\text{C}$ و $79/55^{\circ}\text{C}$ بوده که این نمونه ها به ترتیب دو، دو و سه رده به دمای بالای عملکردی قیر پایه اضافه کرده اند و دارای رده دمای بالای عملکردی 70°C ، 70°C و 76°C گشته اند. نمونه BTPU5 دارای دمای بالای عملکردی $69/55^{\circ}\text{C}$ بوده که بسیار نزدیک به 70°C است، اما با این حال نتوانسته دارای دو رده دمای بالای عملکرد باشد و در گروه دارای دمای بالای عملکردی 64°C قرار گرفته است. نمونه BPU7 با اینکه دمای بالای عملکردی بالاتری نسبت به نمونه BPU5 از خود نشان داده؛ اما از لحاظ رده دمای بالای عملکردی، رده مشابهی با BPU5 داشته است. با مقایسه درصد های وزنی مشابه شکل های مختلف پلی یورتان در قیر، فوم قیرهای پلی یورتان به جز BF3 بیشترین مقاومت را در برابر تغییر شکل ماندگار دارا هستند و در درصد وزنی ۳ افزودنی در قیر، BPU3 بیشترین مقاومت را در برابر تغییر شکل ماندگار را به خود اختصاص داد.
- ۵- از لحاظ ساختار شیمیایی، با اضافه کردن پلی یورتان سنتز شده عامل دار در قیر، NCO موجود در ایزوسیانات های آزاد با گروه های قطبی قیر مثل آسفالتن که دارای گروه عاملی OH هستند، واکنش داده و باعث افزایش گستره زنجیره های آسفالتنی می شود. با افزایش آسفالتن در قیر، ویسکوزیته قیر افزایش می یابد که در پی آن سفتی قیر بالا می رود؛ یعنی قیر در دماهای بالاتری از خود رفتار ویسکوز نشان می دهد. همچنین با افزایش ویسکوزیته و سفتی قیر، نقطه نرمی قیر افزایش و درجه نفوذ آن کاهش می یابد که پیامد آن می تواند کاهش حساسیت حرارتی قیر و افزایش مقاومت آن در برابر تغییر شکل ماندگار در دمای بالا باشد.
- ۶- تولید فوم قیر پلی یورتان از قیر اصلاح شده با پلی یورتان سنتز شده و آب، باعث ادامه واکنش ها می شود به این صورت که آب با ایزوسیانات های آزاد تولید پیوندهای جدیدی می کند که نتیجه آن تولید NH_2 است. این افزایش زنجیره های قوی تر در قیر به افزایش زنجیره آسفالتنی کمک می کند که افزایش بیشتری در ویسکوزیته و سفتی قیر دیده می شود.
- ۷- افزودنی های بکار رفته در پژوهش باعث بهبود عملکرد قیر در دمای متوسط شدند به طوری که با داشتن پارامتر $G^* \cdot \sin \delta$ کمتر نسبت به قیر، خاصیت الاستیک بالاتری داشته که منجر به دارا بودن مقاومت بیشتر آن ها در برابر پدیده خستگی شده است. با افزایش درصد های وزنی افزودنی ها، دمای متوسط عملکردی نمونه های اصلاح شده کمتر

از قیر شاهد بوده است. کمترین دمای متوسط متعلق به نمونه‌های اصلاح‌شده با ۷ درصد از هر افزودنی بوده است. دمای متوسط BTPU7، BPU7 و BF7 به ترتیب ۱۹°C، ۱۷°C و ۱۶°C گشته است که نشان‌دهنده عملکرد این نمونه‌ها در دماهای متوسط پایین‌تری است و مقاومت بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها در برابر خستگی داشته‌اند. این افزایش مقاومت به دلیل کاهش روند افزایشی G^* و کاهش چشمگیر δ در نمونه‌ها در دماهای پایین‌تر از دمای متوسط قیر شاهد بوده است.

۸- نمونه‌های اصلاح‌شده با پلی‌یورتان سنتز شده و فوم قیرهای پلی‌یورتان طی آزمایش تیر خمشی دمای پایین عملکردی بهتری نسبت به قیر شاهد از خود به نمایش گذاشته‌اند؛ اما این بهبود به اندازه‌ای نبوده که رده‌ای به رده دمای پایین عملکردی قیر اضافه شود که در واقع تغییرات چشمگیری در کاهش سختی خزشی و افزایش مقدار m به وجود نیامده است که در نتیجه این موارد همه این نمونه‌ها دارای رده دمای پایین عملکردی ۲۲°C- می‌باشند. در این میان پایین‌ترین دمای پایین عملکردی را نمونه BPU7 داشته که برابر ۱۵/۰۴°C- بوده است.

۹- نتایج حاصل از FTIR نشان داد که پیوندهای یورتانی در ماتریس قیر وجود داشته است و گروه‌های قطبی قیر که حاوی OH بوده‌اند، با پلی‌یورتان سنتز شده و ایزوسیانات‌های آزاد آن واکنش داده‌اند و زنجیره‌های آسفالتنی افزایش پیدا کرده است.

مراجع

- [1] Bahia H.U, Zhai H, Zeng M, Hu Y and Turner P. "Development of Binder Specification Parameters Based on Characterization of Damage Behavior." Journal of Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 70, pp. 442-470. (2001).
- [۲] بهرام‌نژاد داریوش، ریاضی محمدرضا، دبیر بهرام، نظریگی علی احسان. "امکان اختلاط قیرهای پایه ایران با پلیمرهای خانواده SBS و بررسی خواص فیزیکی- مکانیکی و رئولوژیکی آن‌ها جهت مصارف راه‌سازی." پایان‌نامه کارشناسی ارشد. (۱۳۷۲).
- [3] Yildirim Y. "Polymer Modified Asphalt Binders." Construction and Building Materials, Vol. 21, No.1, pp. 66-72. (2007).
- [4] Brule B. "Polymer-Modified Asphalt Cements Used in the Road Construction Industry: Basic Principles." Transportation Research Record 1535, TRB, National Research Council, Washington D.C. (1997).
- [5] "The asphalt handbook." The asphalt institute. Second edition. (1966).
- [6] Whiteoak D and Read JM. "The Shell bitumen handbook." London: Thomas Telford Services Ltd. (2003).
- [۷] حاج محمدرضایی عباس. "مجموعه کاربردی راه و آسفالت." انتشارات آدانا. (۱۳۷۷).
- [۸] سرائی‌پور محمد. "آسفالت." انتشارات دهخدا. (۱۳۷۷).
- [۹] فخری منصور. "کاربرد پلیمر در بهبود خواص قیرها و مخلوط‌های آسفالتی." چاپ اول. وزارت راه و ترابری، معاونت آموزش تحقیقات و فناوری و پژوهشکده حمل و نقل. (۱۳۸۵).
- [10] Navarro F.J, Partal P, Martínez-Boza F and Gallegos C. "[Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens.](#)" Feul, vol. 83, No. 14-15. pp. 2041-2049. (2004).
- [11] Aklonis, John J. "Introduction to polymer viscoelasticity." Wiley Interscience. (2005).
- [12] Polacco Giovanni, Stastna Jiri, Vlachovicova Zora, Biondi Dario and Zanzotto Ludovit. "Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers." [Journal of Colloid and Interface Science.](#) Vol. 280, No. 2, pp. 366-373. (2004).

- [13] Navarro F.J, Partal P, García-Morales M, Martínez-Boza F.J and Gallegos C. “Bitumen modification with a low-molecular-weight reactive isocyanate-terminated polymer.” *Fuel*, Vol. 86, No. 15, pp. 2291–2299. (2007).
- [14] Becker Y, Müller A.J and Rodríguez Y. “Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts.” *Journal of applied polymer science*, Vol. 90, No. 7, pp. 1772–1782. (2003).
- [15] Iqbal M.H, Hussein I.A, Al-Abdul Wahhab H.I and Amin H.B. “Rheological Investigation of the influence of acrylate polymers on the modification of asphalt.” *Journal of applied polymer science*, Vol. 102, No. 4, pp. 3446–3456. (2006).
- [16] Bahia H.U, Hanson D.H, Zeng M, Zhai H, Katri M.A and Anderson R.M. “Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design.” NCHRP Report 459, National Academy Press, Washington, D.C. (2001).
- [17] Sengoz Burak, Topal Ali and Isikyakar Giray. “Morphology and image analysis of polymer modified bitumens.” [Construction and Building Materials](#), Vol. 23, No. 5, pp. 1986-1992. (2009).
- [18] Aflaki Sassan and Tabatabaee Nader. “Proposals for Modification of Iranian Bitumen to Meet the Climatic Requirements of Iran.” *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 6, pp. 2141-2150. (2009).
- [19] Ho S and Zanzotto L. “The Low Temperature Properties of Conventional and Modified Asphalt Binders Evaluated By the Failure Energy and Secant Modulus from Direct Tension Tests” *Materials and Structures*, Vol. 38, No. 1, pp. 137-143. (2005).
- [20] Mohammad L.N, Negulescu I.I, Wu Z, Daranga C, Daly W.H and Abadie C. “Investigation of the Use of Recycled Polymer Modified Asphalt Binder in Asphalt Concrete Pavements,” [Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists](#), Vol. 72, pp. 551-594. (2003).
- [21] Heitzman Michael. “Design and Construction of Asphalt Paving Materials with Crumb Rubber Modifier,” *Transportation Research Record, TRB, National Research Council, Washington D.C.* No. 1339, pp. 1-8. (1992).
- [22] Abdolrahman M.A and Carpenter S.H. “Mechanism of Interaction of Asphalt Cement with Crumb Rubber Modifier” *Transportation Research Record, TRB, National Research Council, Washington D.C., No. 1661*, pp. 106-113. (1999).
- [23] Troy K, Sebaaly P.E and Epps J.A. “Evaluation Systems for Crumb Rubber Modified Binders and Mixtures.” *Transportation Research Record, TRB, National Research Council, Washington D.C, Vol. 1530*, pp. 3-10. (1996).
- [24] Tabatabaee N, Tabatabaee H.A, Sabouri M.R and Teymourpour P. “Evaluation of Performance Grading Parameters for Crumb Rubber Modified Asphalt Binders and Mixtures.” *Proceedings of the 7th International RILEM Symposium on Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials, Rhodes, Greece, Vol. 1*, pp. 597-606. (2009).
- [25] Bahia H.U, Davies R and Martinez V. “Recycling of Scrap Tires and Plastic Waste in Modification of Asphalt Binders.” *Transportation Congress, American Society of Civil Engineers.* (1995).
- [26] Madapati R.R, Lee K.W and Franco C.A. “Evaluation of Crumb Rubber in Asphalt.” *Transportation Congress. American Society of Civil Engineers.* (1994).
- [27] Kim S, Loh S, Zhai H and Bahia H.U. “Advanced Characterization of Crumb Rubber Modified Asphalts Using Protocols Developed for Complex Binders.” *Transportation Research Board 80th Annual Meeting, Washington D.C, Vol. 1767*, pp. 15-24. (2001).

- [28] Gopal V. T, Sebaaly P. E and Epps J. “Effect of Crumb Rubber Particle Size and Content on the Low Temperature Rheological Properties of Binders.” Transportation Research Board 81st Annual Meeting, Washington D.C, pp. 13-17. (2002).
- [29] Edwards Y, Tasdemir Y and Isacson U. “Influence of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid on Bitumen and Asphalt Concrete Performance at Low and Medium Temperatures.” Materials and Structures, Vol. 39, No. 7, pp. 725-737. (2006).
- [30] Ho S, Zanzotto L and MacLeod D. “Impact of Different Types of Modification on Low Temperature Tensile Strength and Tcritical of Asphalt Binders.” Transportation Research Board 81st Annual Meeting, Washington D.C, Vol. 1810, pp. 1-8. (2002).
- [31] American Society for Testing and Materials. “Standard test method for penetration of bituminous materials.” ASTM D5.
- [32] American Society for Testing and Materials. “Standard test method for softening point of bitumen (ring and ball apparatus).” ASTM D36.
- [33] American Society for Testing and Materials. “Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials.” ASTM D113.
- [34] American Society for Testing and Materials. “Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.” ASTM D92.
- [35] American Society for Testing and Materials. “Standard Test Method for Kinematic Viscosity Asphalts (Bitumens).” ASTM D2170.
- [36] Anderson D.A, Christensen D.W and Bahia H.U. “Binder Characterization and Evaluation.” Report SHRP-A-369, Strategic Highway Research Program, Vol. 3. (1994).
- [37] Philadelphia P.A. “Annual Book of ASTM Standards, Road and Paving Materials.” Vol. 04.03. (2004).
- [38] AASHTO Provisional Standard. “American association of state highway and transportation officials.” (1993).
- [39] Philadelphia P.A. “Annual Book of ASTM Standards, Road and Paving Materials.” Vol. 04.04. (2004).