

Polymer-modified Bitumens: Characteristics, Advantages and Challenges

Reza Arami*, Rahimeh Esmaeelzadeh

North-West Defence Science and Technology Research Center, Malek-e-Ashtar University
of Technology, Urmia, Iran, Tehran, Iran

Received: 19 August 2017, Accepted: 9 December 2017

Abstract

Asphalt manufacturing, as a commercial material, especially in road construction, is increased on yearly basis. Unfortunately, in application conditions such as heat, temperature changes, precipitation (as snow, rain, hail and etc.) and pressure impact (resulting by vehicles, especially those heavy vehicles), cause much destruction of the asphalt. This leads to high maintenance cost. So, many efforts have been made to increase asphalt durability. One of the most promising methods is to add polymers into asphalt structure. Polymer-modified bitumens (PMBs) are known as a basic choice, especially in case of paving the streets and roads, in order to enhance asphalt durability. But these are grappled with serious limits, which most important are: high manufacture cost, difficulty of maintaining ideal work condition, instability and phase separation. To eliminate these problems, there is hardly a remedy except subtle cognition of components of bitumen, their properties, polymer role in modifying, components solubility in polymer, chemistry and structure of bitumen. Therefore, in this paper, following an account on PMBs and brief history of their manufactures, chemistry of bitumen is presented and the favorable polymer architecture in PMBs is demonstrated. Finally, general routes to modify or improve PMBs are introduced.

Key Words

bitumen,
polymer modified bitumen,
bitumen chemistry,
asphaltene,
maltene

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: aramireza@ymail.com

قیرهای اصلاح شده با پلیمر: مشخصه‌ها، مزایا و چالش‌ها

رضا آرامی*، رحیمه اسماعیل زاده

ارومیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال غرب

دریافت: ۱۳۹۶/۵/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۱۸

تولید قیر به عنوان ماده تجاری، به‌ویژه در حوزه راه‌سازی، سال به سال در حال افزایش است. متأسفانه شرایط کاربری مانند گرما، تغییرات دما، نزولات آسمانی و فشار وارد شده بر اثر تردد خودروها به‌ویژه خودروهای سنگین، موجب تخریب قیر می‌شود. همین مسئله، موجب افزایش هزینه‌های تعمیر و نگهداری آن می‌شود. بدین دلیل، برای افزایش طول عمر کاربری قیر تلاش‌های زیادی شده است. از امیدبخش‌ترین روش‌ها برای این منظور، افزودن ماده پلیمری به ساختار قیر است. قیرهای پلیمری یا قیرهای اصلاح شده با پلیمر (PMBS)، به عنوان اصلی‌ترین گزینه افزایش عملکرد و ماندگاری قیر به‌ویژه در حوزه راه‌سازی، شناخته می‌شوند. اما این قیرها با موانع جدی دست‌به‌گریبان هستند که مهم‌ترین آن‌ها هزینه زیاد تولید، دشواری رسیدن به شرایط ایده‌آل عملکردی، ناپایداری و جدایش فازی هستند. برای رفع این معضلات، چاره‌ای جز شناخت دقیق‌تر اجزای قیر و ویژگی‌های عملکردی آن‌ها، نقش پلیمر در بهبود عملکرد، انحلال‌پذیری اجزا در پلیمر، شیمی و ساختار قیر وجود ندارد. از این رو در مقاله حاضر، پس از معرفی قیرهای اصلاح شده با پلیمر و بیان تاریخچه‌ای از تولید آن‌ها، به بررسی شیمی قیر پرداخته و با استفاده از این اطلاعات، معماری پلیمر مطلوب در PMBS بیان شده است. در نهایت نیز رویه‌های کلی اصلاح یا بهبود PMBS معرفی شده است.

چکیده



رضا آرامی



رحیمه اسماعیل زاده

واژگان کلیدی

قیر،
قیر اصلاح شده با پلیمر،
شیمی قیر،
آسفالتن،
مالتن

مقدمه

با افزایش روزافزون تردد خودروها، پوشش‌های متداول خیابان‌ها دیگر کارایی لازم را برای حمل‌ونقل ایمن و راحت وسایل نقلیه ندارند. زیرا این حجم تردد، زمان سرویس‌دهی آن‌ها را به شدت کاهش می‌دهد و در نتیجه هزینه نگهداری راه‌ها و لکه‌گیری آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. بدین دلیل، اصلاح آسفالت و افزایش ماندگاری آن، به عنوان یکی از مهم‌ترین مسائل حوزه راه‌سازی مطرح است. از گزینه‌های پیشنهادی در این زمینه، قیرهای اصلاح‌شده با پلیمر (polymer-modified bitumens, PMBs) است که به منظور افزایش عملکرد و دوام مواد آسفالتی و نیز افزایش چسبندگی این مواد به یکدیگر تولید می‌شوند. PMBها با اختلاط قیر و پلیمر (معمولاً ۳٪ تا ۷٪ وزنی) از راه پراکنش پلیمر در قیر مذاب تولید می‌شوند. تقریباً ۷۵٪ PMB الاستومری، ۱۵٪ پلاستومری و باقی‌مانده لاستیکی یا ترکیبی از این سه است [۱].

ناگفته پیداست، افزایش عمر مفید و کیفیت بهتر PMB به بهبود الزامات اقتصادی نگهداری و ایمنی راه‌ها منجر می‌شود که می‌تواند بر هزینه بیشتر سرمایه‌گذاری اولیه غلبه کند. اما تهیه PMB مطلوب، به دلیل الزامات دشواری که آسفالت اصلاح‌شده باید داشته باشد، از جمله ویژگی‌های مکانیکی مناسب، پایداری مطلوب طی نگهداری، گرانشی سازگار با دستگاه‌ها و فرایندهای راه‌سازی متداول در دماهای زیاد و نیز مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، چندان ساده نیست. با وجود همه این الزامات، دسترس‌پذیری انواع متنوعی از پلیمرها، احتمال دستیابی به این هدف (ساخت آسفالت‌های اصلاح‌شده با پلیمر) را افزایش می‌دهد. علت اصلی تمرکز بر پلیمرها برای اصلاح آسفالت، قابلیت تولید شبکه فیزیکی آن‌هاست که هم دارای بخش‌های بلوری و هم بخش‌های انعطاف‌پذیرند. به طور کلی، پلیمرهایی که برای اصلاح آسفالت استفاده می‌شوند، معمولاً به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- الاستومرهای گرم‌انرم،
- پلاستومرها و
- پلیمرهای فعال [۲].

تاریخچه

قیر اصلاح‌شده با پلیمرهای سنتزی و طبیعی در سال ۱۸۴۳ معرفی شد. تا دهه ۷۰ میلادی، اروپا در استفاده از PMB پیش‌قدم بود. در حالی که به علت هزینه زیاد PMB، استفاده از آن در ایالات متحده بسیار محدود بود [۳، ۴]. ترکیب قیری با پایه قیر و پلی‌ایزوبوتیلن در سال ۱۹۴۰ ایجاد شد. پس از بحران سال‌های ۱۹۷۳ و ۱۹۷۹،

استفاده از قیر اصلاح‌شده پلیمری برای صنعت جاده‌سازی در طول مدت ۴۰ سال به تدریج افزایش یافت. در سال ۱۹۷۰ پژوهش‌هایی برای تولید پلیمرهای افزودنی به قیر شامل پلاستومرها و الاستومرهای گرم‌انرم انجام گرفت. نتایج آن پژوهش‌ها توانست برخی از ویژگی‌های قیر، مانند کاهش دمای حساسیت یا افزایش مقاومت پیونده را در برابر تغییر شکل دائمی بهبود دهد [۵].

در اواسط دهه ۱۹۸۰، ایالات متحده استفاده از پلیمرهای پیشرفته جدید و فناوری‌های اروپایی را برای تولید PMB آغاز کرد. Bowering الزامات قیرهای پلیمری را در سال ۱۹۸۴ مرور کرد. وی ادعا داشت، هزینه نسبتاً زیاد PMB ممکن است، در مقایسه با کاهش هزینه‌های ناشی از کاهش ضخامت لایه و افزایش طول عمر PMB توجیه‌پذیر باشد. در سال ۱۹۸۹، Reese و همکاران [۶] در پژوهش خود، مقاومت زیاد PMB در برابر پیری و شکست را پس از دوره دوساله در کالیفرنیا مشاهده کردند. در سال ۱۹۹۷، ارزیابی‌های انجام شده در دپارتمان‌های ایالتی حمل‌ونقل نشان داد، ۴۷ ایالت از ۵۰ ایالت آمریکا، به شروع استفاده از پیوندهای اصلاح‌شده در آینده تمایل داشته و ۳۵ ایالت، استفاده در حجم زیاد را خواستارند [۳، ۷]. در حال حاضر، ایالات متحده، چین، فرانسه، ایتالیا، پیش‌قراولان پژوهش در حوزه PMB هستند و از کشورهایی مانند ژاپن، آلمان، روسیه، بریتانیا و کانادا پیش‌ترند [۸].

ویژگی‌های استفاده از قیرهای پلیمری

پژوهش‌های سامانه‌ای بسیاری درباره ویژگی‌هایی مانند رئولوژی، حساسیت دمایی، شکل‌شناسی، رفتار دمایی، پایداری و پیری در PMBهای مختلف انجام شده است [۹]. حاصل این پژوهش‌ها، مشخص‌شدن مزایا و معایب استفاده از PMBهاست. به طور کلی، پلیمرهای اصلاح‌شده سبب بهبود برخی از خواص زیر می‌شوند [۱۰، ۱۱]:

- بهتر شدن واکنش کشسانی،
- مقاومت زیاد در برابر شکست در دمای کم و
- مقاومت زیاد در برابر خط افتادن جای چرخ وسایل نقلیه سنگین در دمای زیاد در قیر اصلاح‌شده با SBS.
- همچنین، برخی از معایب PMBs نیز آزمایش شده‌اند که به شکل زیر گزارش شده‌اند [۱۱، ۱۲]:
- ناپایداری گرمایی برخی از قیرهای اصلاح‌شده با پلیمر،
- جدایش فاز برخی از PMBها و
- چسبندگی زیاد به مخازن ذخیره و کامیون‌های حمل و دشواری تمیز کردن سطوح آن‌ها پس از استفاده.

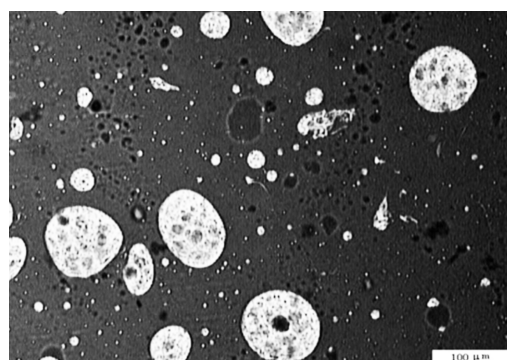
پژوهش‌ها نیز ادعا شده است که قیرها همگن هستند [۱۶]. یادآور می‌شود، قطبیت پلیمرها نیز به‌طور مشخص بر سازگاری آن‌ها با قیر و در نهایت، بر پایداری نگهداری PMB‌های حاصل اثرگذار است [۱۵، ۱۷].

امروزه، مولکول‌های قیر به دو دسته اصلی آسفالتن‌ها و مالتن‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند. مالتن‌ها خود به سه گروه مواد اشباع، آروماتیک‌ها و رزین‌ها تقسیم می‌شوند. بدین دلیل، اجزای SARA، به‌صورت مواد اشباع (S)، آروماتیک‌ها (A)، رزین‌ها (R) و آسفالتن‌ها (A) تعریف می‌شوند که وزن مولکولی، قطبیت و محتوای ناجورآروماتیک آن‌ها به‌صورت $S < A < R < A$ افزایش می‌یابد [۱۸]. این چهار جزء تشکیل‌دهنده قیر، به‌طور متفاوت با پلیمر برهم‌کنش دارند که معمولاً به تورم اغلب مولکول‌های قیر اصلاح شده و ایجاد فازهای پلیمری و باقی‌مانده قیری منجر می‌شود. در نتیجه، شکل‌شناسی دوفازی دارای فاز غنی از پلیمر (PRP) و فاز غنی از قیر (ARP) تشکیل می‌شود [۱۸]. ساختار PMB را می‌توان با استفاده از فن ریزنگاری بررسی کرد. به‌عنوان مثال، در شکل ۲ توزیع یکنواخت ذرات پلی‌اتیلنی (نواحی سفید) را درون فاز قیر (نواحی سیاه) می‌توان مشاهده کرد. افزایش مقدار پلیمر (از ۴٪ به ۸٪ وزنی)، موجب تغییر چندانی در شکل ذرات

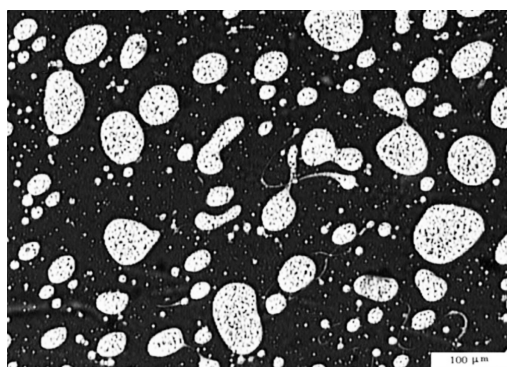
تلاش‌های بسیاری برای رفع معایب PMB‌ها در سال ۱۹۹۰ آغاز شد. در سال ۱۹۹۶، Giavarini و همکاران [۱۳] ادعا کردند، قیر اصلاح‌شده با پلی‌پروپیلن می‌تواند با افزایش پلی‌فسفریک اسید (PPA) پایدار شود. آن‌ها معتقد بودند، PPA می‌تواند به بهبود پایداری انبارداری PMB با تغییر ساختار قیر از سُل به ژل کمک کند. اما مهم‌ترین نکته در این راستا، بررسی نظریه برای درک رفتار قیر در هنگام جدایش است. در اغلب موارد، عدم موفقیت قیر راه‌سازی را می‌توان از راه ویژگی‌های چسبندگی قیر بررسی کرد. بررسی این ویژگی‌ها به‌طور نظری را می‌توان با استفاده از نظریه‌های مرزی، مکانیکی، شیمیایی، الکتروستاتیکی و ترمودینامیکی انجام داد. پژوهش‌های زیادی نیز به بررسی چسبندگی اجزای قیر در مجاورت آب اختصاص یافته است [۱۴]. اما پیش از استفاده از این نظریه‌ها، شناخت جامعی از شیمی قیر مورد نیاز است که در ادامه به بررسی آن پرداخته می‌شود.

شیمی قیرهای پلیمری

در برخی از پژوهش‌های مربوط به ساختار نشان داده شده است، قیرهای معدنی ساختار کلئیدی ناهمگن دارند و PMB‌ها باید امولسیون روان‌کشان چندفازی (پلیمر-آسفالتن-مالتن) داشته باشند که در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۵]. در برخی دیگر از

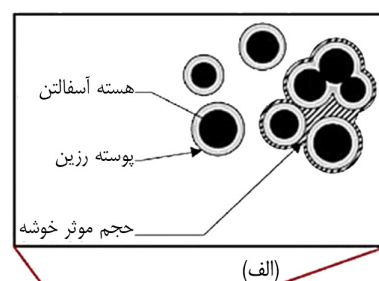


(الف)

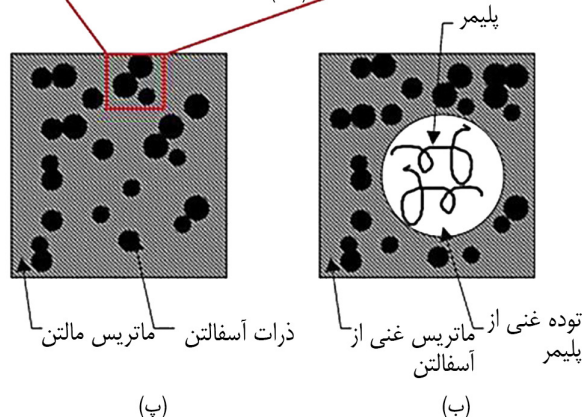


(ب)

شکل ۲- حالت پراکنش پلی‌اتیلن در قیر: (الف) ۴٪ و (ب) ۸٪ [۱۹].



(الف)



(پ)

(ب)

شکل ۱- نمایی از ساختار کلئیدی قیر و اثر پلیمر: (الف) میسل قیری، (ب) PMB متناظر با افزایش محتوای قیر در ماتریس و (پ) قیر پایه [۱۵].

نمی‌شود، اما بر اندازه ذرات و پراکنش آن اثرگذار است.

دیده می‌شود، ذرات پلی‌اتیلن متورم، اجزایی با جرم مولکولی کم را از قیر جذب کرده و ساختار شبکه‌ای جدیدی را حداقل با سه فاز ماتریس پیوسته از اجزای باقی‌مانده قیر، ذرات پلیمر احاطه شده با اجزای آروماتیک و ذرات جامد آسفالت، تشکیل داده‌اند. فرض می‌شود، شبکه پلیمری تشکیل شده در چنین سامانه چندفازی بر پایه ریزبلورک است که در آن چند زنجیر پلی‌اتیلن از راه ماتریس قیر به هم متصل شده‌اند و به‌عنوان تقویت‌کننده فاز قیر پیوسته عمل می‌کنند [۱۹].

البته PMB می‌تواند ساختارهای دیگری نیز داشته باشد. به‌عنوان نمونه، در بررسی مخلوط قیر و کوپلیمر دسته‌ای اتفاقی استیرن-بوتادیان (SBR) با همان درصد پلیمر، ساختار متفاوتی مشاهده می‌شود. SBR به‌شکل ساختار الیافی دیده می‌شود و به‌دلیل ساختار بی‌شکل و رفتار لاستیکی آن، شبکه سه‌بعدی درون فاز قیر پیوسته ایجاد می‌کند (شکل ۳). افزایش درصد پلیمر نیز اثر محسوسی بر حالت توزیع ندارد [۱۹]. معمولاً آسفالتن‌ها تمایلی به تورم با پلیمر ندارند. بسته به قابلیت تورم و شرایط عملکردی (مدت زمان، دما، تنش برشی و غیره) چند شکل‌شناسی مختلف در قیرهای پلیمری ایجاد می‌شود. فقط زمانی که مقدار تورم پلیمر به‌وسیله



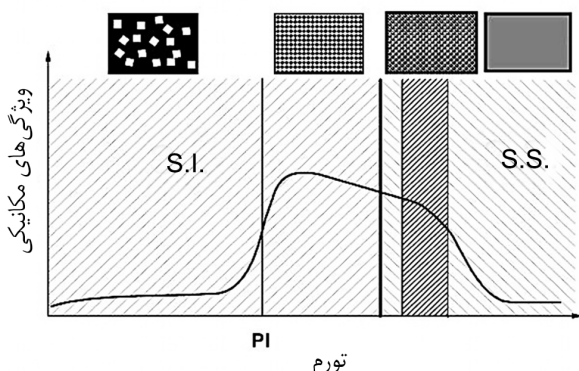
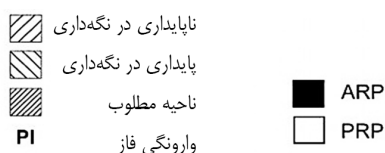
(الف)



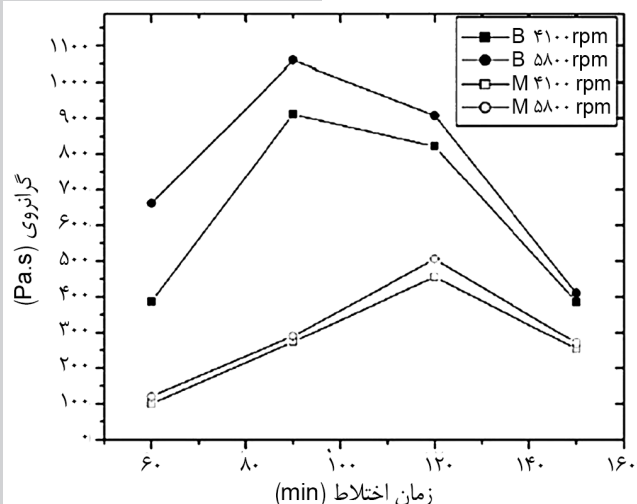
(ب)

شکل ۳- حالت پراکنش SBR در قیر: (الف) ۴٪ و (ب) ۸٪ [۱۹].

مولکول‌های قیر به‌قدر کافی زیاد باشد، PRP می‌تواند فازی پیوسته باشد که این حالت مربوط به وارونگی فازی است. در این حالت، پلیمر می‌تواند بر ویژگی‌های پیونده اثر قوی بگذارد یا به‌عبارت روشن‌تر، ویژگی‌های عملکردی قیر را بهبود بخشد. مطلوب‌ترین حالت، وقوع تورم کامل است که در این صورت، ARP می‌تواند ناپدید شود. البته به شرطی که این تورم، همراه با تخریب شبکه پلیمری نباشد. از نقطه نظر عملکردی، کمینه تورم مورد نیاز، مقداری است که وارونگی فازی را تضمین کند. در این کمینه تورم، پلیمر ساختار اصلی خود را حفظ می‌کند و اغلب ویژگی‌های کلی، مشابه ویژگی‌های پلیمر دست‌نخورده (متورم نشده) باقی می‌ماند. از سوی دیگر، تورم نسبتاً کم، فقط زمانی حاصل می‌شود که اغلب اجزای سازگار قیر به درون PRP مهاجرت کنند. این مهاجرت درونی، اختلاف درخور توجه اجزای PRP و ARP را نشان می‌دهد. در چنین حالتی، PRP و ARP تمایل شدیدی برای جدایی ماکروسکوپی دارند که ناشی از اختلاف چگالی آن‌هاست. اگر این جدایش در مخازن نگهداری یا کامیون‌های حامل رخ دهد، همگنی درون مواد به‌کلی از بین می‌رود. در این حالت، PRP به‌قدری گرانبه می‌شود که تجهیزات متداول پمپ‌کردن قابلیت مکش آن را نخواهند داشت. بنابراین، گزینش‌پذیری در تورم و مهاجرت مولکول‌های قیر در PRP باید به‌اندازه کافی کم نگه‌داشته شود. مباحث مزبور از نقطه نظر کیفی، در شکل ۴ نشان داده شده است که در آن، اثر اصلاح با محتوای پلیمری ثابت، به‌شکل تابعی از درجه تورم نشان داده شده است.



شکل ۴- اثر درجه تورم بر رفتار کیفی (ویژگی‌های عمومی) PMB [۱۸].



شکل ۵- تغییرات گرانروی بر حسب زمان اختلاط (اختلاط SBS با دو قیر مختلف در دو سرعت برش متفاوت) [۲۰].

یا نظری حساب کرد. اما برای قیر، کار به این سادگی نیست. زیرا فرمول‌بندی آن، وابستگی زیادی به منشأ آن دارد. از سوی دیگر، قیر ترکیب همگنی نیست. ساده‌ترین و متداول‌ترین رویه برای اختصاص HSP به قیر، تقسیم اجزای آن به چند گروه است که این تقسیم‌بندی بر اساس مقدار انحلال‌پذیری آن‌ها انجام می‌شود.

معماری پلیمر مطلوب

شبکه پلیمری در PMB فقط با ترکیبات دارای HSP مناسب، متورم شده و موجب تشکیل PRP و ARP می‌شود [۱۷]. الاستومرهای گرمانرم (TPE)، مهم‌ترین گروه پلیمرها برای اصلاح قیر هستند. معمولاً کopolymerهای دسته‌ای که با اتصال بخش‌های نرم و سخت به‌دست می‌آیند، دارای توالی سه‌دسته‌ای سخت-نرم-سخت هستند. از آنجا که هر دو بخش دارای حالت بی‌شکل هستند، بخش‌های سخت و نرم بدین معناست که در دمای کاربردی، به‌ترتیب کمتر یا بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای قرار دارند. حوزه نرم که بین دو حوزه سخت قرار گرفته است، باعث ایجاد خاصیت الاستومری می‌شود. بخش شیشه‌ای سخت، نقش پل‌های گوگردی را در لاستیک‌های ولکانیزه ایفا می‌کند. اما نبود اتصال‌های کووالانسی بین درشت‌مولکول‌ها، زمینه را برای ذوب (نرم‌شدن) پلیمر در دمای بیش از T_g بخش سخت فراهم می‌کند. شرایط مطلوب اصلاح این است که مولکول‌های قیر به‌طور عمده در ماتریس نرم و به‌طور جزئی در حوزه شیشه‌ای متورم شوند. در این حالت پس از اصلاح، ساختار شبکه پلیمری و همچنین مشخصه الاستومری باقی می‌ماند. اگر مقدار تورم زیاد باشد، تمام ماده، خاصیت

با توجه به شکل ۴، در مقادیر کم تورم، PRP در ARP پراکنش یافته و پلیمر اثر محسوسی بر رفتار پیونده ندارد (ویژگی‌ها شبیه قیر خالص است). در نقطه وارونگی فاز (PI)، تغییر ناگهانی در ویژگی‌های پیونده مشاهده می‌شود. اما در این حالت، سامانه پایداری لازم را برای نگهداری ندارد. افزایش بیشتر درجه تورم، موجب کاهش اندکی در عملکرد می‌شود، اما این مقدار، هنوز بسیار بیشتر از قیر پایه است. با افزایش درجه تورم، مخلوط وارد ناحیه انحلال‌پذیری کامل (CS) می‌شود. در این ناحیه، سامانه به مخلوط همگنی تبدیل شده و دوباره، اثر پلیمر ناچیز می‌شود. از نظر پایداری، می‌توان نمودار را به دو بخش تقسیم کرد: سمت چپ، مربوط به ناحیه ناپایداری نگهداری و سمت راست مربوط به پایداری آن است. حال اگر محور طولی این تقسیم‌بندی، کمتر از خط CS باشد، ناحیه‌ای به‌دست می‌آید که هم پایداری نگهداری و هم ویژگی‌های اصلاحی زیادی خواهد داشت. هدف از اختلاط پلیمر و مولکول‌های قیر دستیابی به ناحیه مطلوب (شکل ۴) است که به‌اندازه کافی از محدوده مربوط به ناپایداری و انحلال‌پذیری کامل دور باشد. مربع‌های بالای نمودار شکل ۴ نیز، به‌طور ساده شکل‌شناسی مخلوط‌ها را نشان می‌دهد [۱۸]. باید بر این نکته تأکید شود که به‌دلایلی چون فرمول‌بندی قیر، نوع و کمیت پلیمر و شرایط اختلاط، دستیابی به انحلال کامل در اغلب موارد، بسیار دشوار است. ضمن اینکه زمان اختلاط نباید به‌حدی باشد که تولید قیر مقرون‌به‌صرفه نباشد. از سوی دیگر، فرایند اختلاط برشی زیاد-دمای زیاد می‌تواند باعث تخریب یا پیرسازی پلیمر و حتی قیر شود. به‌عبارت بهتر، زمان و نحوه اختلاط بر وزن مولکولی، شیمی پلیمر و قیر اثرگذار است. شکل ۵، اثر زمان را بر گرانروی چهار PMB مختلف نشان می‌دهد [۲۰].

در نمودارهای شکل ۵، بیشینه‌ای مشاهده می‌شود که با آغاز تخریب و کاهش وزن مولکولی پلیمر ارتباط دارد. بنابراین برای رسیدن به محصول بهینه، افزون بر مسائل ترمودینامیکی و سینتیکی، باید شرایط تولید را نیز مدنظر قرار داد. به‌عنوان یک اصل کلی فرض می‌شود، ترکیبات با قطبیت‌های مشابه امتزاج‌پذیرند. این اصل درباره ترکیبات با وزن مولکولی زیاد باید بیشتر مدنظر قرار گیرد. برای تبدیل این اصل کیفی به عبارت کمی، اولین بار Hildebrand و Scott از جذر دوم چگالی انرژی چسبندگی استفاده کردند. این پارامتر را بعدها Hansen به سه عبارت برهم‌کنش‌های غیرقطبی اتمی، دوقطبی مولکولی و پیوند هیدروژنی مولکولی تقسیم کرد [۲۱]. پارامتر انحلال‌پذیری Hildebrand (HSP) را می‌توان تجربی

یا گلسیدیل آکریلات یا مالئیک انیدرید هستند. سایر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، مانند استرهای آکرلیک نیز می‌توانند به قیر افزوده شوند. این اصلاح‌کننده‌ها به‌عنوان ترپلیمرهای اتیلن فعال شناخته می‌شوند. سازوکار برهم‌کنش‌های پیشنهادی برای این اصلاح‌کننده‌ها، شامل سازوکارهای فیزیکی و شیمیایی است. برهم‌کنش‌های فیزیکی مشابه قسمت PB در SBS است که به دلیل نفوذ، متورم می‌شود. برهم‌کنش‌های شیمیایی به‌طور عمده به‌وسیله GMA یا MAH انجام می‌شود و به شبکه‌ای شدن ساختار قیر منجر می‌شود. اهمیت این دسته از پلیمرها در محدودیت مقدار استفاده از آن‌هاست (۱/۲٪ تا ۵/۵٪). اگر مقدار پلیمر بیشتر باشد، باعث ایجاد پیوند عرضی بین زنجیرهای پلیمری نیز می‌شود که نتیجه آن ایجاد ژلی نامحلول و نفوذناپذیر است [۲۵].

بهبود عملکرد قیرهای پلیمری

از سال ۲۰۰۰، تلاش‌های بسیاری برای غلبه بر معایب قیرهای پلیمری انجام شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های زیر اشاره کرد:

۱- ولکانش با استفاده از سولفور: Wen و همکاران [۲۶] به دلیل سازگاری کم قیر و کوپلیمر استیرن-بوتادی-ان-استیرن (SBS) و به‌منظور افزایش پایداری قیر اصلاح‌شده با SBS از روش ولکانش با سولفور در دمای 180°C استفاده کردند. در این فرایند، گوگرد با نفتن‌ها و گروه‌های آروماتیک واکنش داده و پیوند $\text{Ar}-(\text{S})_x-\text{Ar}$ ایجاد می‌شود. در نتیجه، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مخلوط قیر-گوگرد بهبود می‌یابد.

۲- افزایش ضد اکسایش: اکسایش موجب تغییر ویژگی‌های رئولوژیکی و در نتیجه ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی قیر می‌شود. در این راستا Dessouky و همکاران [۲۷] به‌منظور افزایش مقاومت PMB در برابر اکسایش ناشی از تماس با اکسیژن هوا در دماهای زیاد، از ۲٪ وزنی فنول‌های دارای ممانعت فضایی و ۳٪ وزنی SBR (لاستیک استیرن-بوتادی-ان)، به‌عنوان ضد اکسایش، استفاده کردند. مشاهدات آن‌ها نشان داد، افزون بر افزایش مقاومت در برابر اکسایش، استحکام PMB نیز به‌طور محسوس افزایش یافت.

۳- استفاده از خاک رس معدنی آب‌گریز: Zhang و همکاران [۲۸] قیر اصلاح‌شده با مونت‌موریلونیت و SBS را با مخلوط کردن در حالت مذاب تولید کردند تا مقاومت PMB را در برابر تابش فرابنفش افزایش دهند. همچنین پس از پیرشدگی، گرانروی و افزایش نقطه نرم‌شدگی با افزایش خاک، کاهش می‌یابد.

۴- عامل دار کردن (شامل به‌کارگیری پلیمرهای فعال): Shivokhin و

الاستومری پیدا می‌کند. در نتیجه، ظرفیت بازیابی کشسانی آن و مقاومت در برابر تغییر شکل دائمی، افزایش می‌یابد [۲۲]. در مقابل، اگر مولکول‌های قیر از حوزه شیشه‌ای جدا شوند، تکان‌های شبکه از بین رفته و فرایند اصلاح قیر، وارد منطقه CS در شکل ۴ می‌شود. چون دما در طول اصلاح، درست بیش از T_g بخش سخت قرار دارد و شبکه احتمالاً تخریب می‌شود، بنابراین چنین شکل‌شناسی در طول فرایند اصلاح، از تورم ساده فاز نرم با یک فاز سخت دست‌نخورده و متورم‌نشده مشتق نشده است، بلکه احتمال داده می‌شود که حوزه سخت، در طول اختلاط، متورم شده یا ذوب شود. زمانی مخلوط بازسازی می‌شود که تا زیر دمای T_g خنک شود. از آنجا که حوزه سخت، متشکل از فاز مستقل است، مناسب‌ترین نمونه سامانه سه‌فازی است که در آن PRP خود به دو زیرفاز متشکل از بخش‌های نرم متورم‌شده و بخش‌های سخت جزئی متورم‌شده تقسیم می‌شود. کوپلیمر دسته‌ای پلی (استیرن- b -بوتادی-ان- b -استیرن) (SBS) برای اصلاح قیر بسیار ارجح است. دمای انتقال شیشه‌ای بخش نرم (T_g) منفی و بخش‌های سخت مثبت است. افزون بر این، پلی (استیرن- b -ایزوپرن- b -استیرن) (SIS) و پلی (استیرن- b -اتیلن-بوتادی-ان- b -استیرن) (SEBS) که از هیدروژن دار کردن SBS به‌دست می‌آید، نیز برای این منظور به‌کار گرفته می‌شوند [۲۳].

Smith و همکاران [۲۴] ایده تولید قیر پلیمری را با استفاده از پلیمرهای فعال بررسی کردند. آن‌ها برای تولید این نوع آسفالت پلیمری، از دو جزء اصلی و مواد پرکننده استفاده کردند. جزء اول آن شامل ۲۵٪ تا ۷۵٪ وزنی قیر، قطران زغال‌سنگ یا ترکیبی از آن‌ها بوده و جزء دوم، پلی‌یورتان تولیدشده از واکنش ترکیبات پلی‌ایزوسیاناتی و پلی‌ال با نسبت برابر یا مخلوطی از پلی‌یورتان و لاستیک (SBS، SEBS یا SIS) بود. گروه ایزوسیاناتی در انتهای پلی‌یورتان با گروه هیدروکسیل انتهایی قیر و قطران زغال‌سنگ واکنش می‌دهد. فرمول‌بندی حاصل می‌تواند به‌عنوان غشا برای نگه‌داری مواد معدنی عمل کند. ۱٪ تا ۶۶٪ وزنی مواد پرکننده نیز شامل کلسیم کربنات، تالک، آمونیوم پلی‌فسفات و غیره بود. این فرمول‌بندی با ذوب جزء اول، افزودن سایر ترکیبات به آن و اختلاط تولید شد.

پلاستومرهای متداول استفاده‌شده در اصلاح قیر، پلی‌اولفین‌هایی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن هستند. از آنجا که پلی‌اولفین‌ها به دلیل ماهیت غیرقطبی قابلیت افزوده‌شدن مستقیم به قیر را ندارند، به آن‌ها سازگارکننده اضافه می‌شود. سازگارکننده‌های متداول دارای گروه‌های عاملی اپوکسی مانند گلیسیدیل متاکریلات (GMA)

نتیجه گیری

قیرهای پلیمری با وجود برخورداری از مزایای درخور توجه، در اغلب موارد، هنوز به مقبولیت کافی دست نیافته اند. شیمی، ساختار و خواص این قیرها، وابستگی زیادی به اجزای تشکیل دهنده آن‌ها، سازگاری با پلیمر به کار رفته و شرایط تولید دارد. برای دستیابی به قیری مطلوب، تورم مطلوب پلیمر، ایجاد و حفظ ویژگی‌های اصلاحی و جلوگیری از دوفازی شدن محصول (پایداری) لازم است. وجود اجزای مختلف با قطبش و انحلال پذیری مختلف، هزینه تمام شده زیاد و امکان جدایش فازی این قیرها طی تغییرات دما در شرایط عملکردی و زیر بار تردد خودروها، چالش‌های عمده افزایش مقبولیت این نوع از قیرهاست. به طور کلی، چند روش عمومی برای رفع این مشکلات وجود دارد که نیازمند بررسی دقیق‌تر و انجام آزمون‌های عملیاتی بیشتر، با توجه به اولویت کاهش هزینه تمام شده یا بهبود عملکرد قیر تولیدی است.

مراجع

1. Airey G., Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens, *Fuel*, **82**, 1709-1719, 2003.
2. Yildirim Y., Polymer Modified Asphalt Binders, *Constr. Build. Mater.*, **21**, 66-72, 2007.
3. Mazumder M., Kim H., and Lee S.-J., Performance Properties of Polymer Modified Asphalt Binders Containing Wax Additives, *Int. J. Pavement Res. Technol.*, **9**, 128-139, 2016.
4. Attaelmanan M., Feng C.P., and Al-Hadidy A., Laboratory Evaluation of HMA with High Density Polyethylene as a Modifier, *Constr. Build. Mater.*, **25**, 2764-2770, 2011.
5. Zenke G., On the Use of Polymer-Modified Bitumen in Asphalt Mixes, *Stationaere Mischwerk*, **10**, 255-264, 1976.
6. Reese R. and Predoehl N.H., Evaluation of Modified Asphalt Binders (Interim Report), Washington D.C., Federal Highway Administration, Report No FHWA/CA/TL-89/15, 1989.
7. Kalantar Z.N., Karim M.R., and Mahrez A., A Review of Using Waste and Virgin Polymer in Pavement, *Constr. Build. Mater.*, **33**, 55-62, 2012.
8. Beker Y., Mendez P., and Rodríguez Y., Polymer Modified Asphalt, *Vis Techlo*, **9**, 39-48, 2001.
9. Gahvari F., Effects of Thermoplastic Block Copolymers on Rheology of Asphalt, *J. Mater. Civ. Eng.*, **9**, 111-116, 1997.
10. Lu X., Isacsson U., and Ekblad J., Phase Separation of SBS Polymer Modified Bitumens, *J. Mater. Civ. Eng.*, **11**, 51-57, 1999.
11. Collins J.H., Bouldin M.G., Gelles R., and Berker A., Improved Performance of Paving Asphalts by Polymer Modification (with Discussion), *AAPT*, 43-79, 1991.
12. Wardlaw K.R. and Shuler S., *Polymer Modified Asphalt Binders*, STP1108, ASTM International, USA, 79-86, 1992.
13. Giavarini C., De Filippis P., Santarelli M.L., and Scarsella M., Production of Stable Polypropylene-Modified Bitumens, *Fuel*, **75**, 681-686, 1996.
14. Kajugaran, S. and Weragoda V.S.C., Development of Polymer Modified Asphalt Using Filler, *IEEE*, **2016**, 355-360, 2016.
15. Lesueur D., The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **145**, 42-82, 2009.
16. Redelius P., Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter, *Energy Fuels*, **18**, 1087-1092, 2004.
17. Polacco G., Stastna J., Biondi D., and Zanzotto L., Relation

همکاران [۲۹] با افزایش ۴٪ وزنی از ۴،۴-دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI)-پلی اتیلن گلیکول (PEG) به چسب قیری (bituminous mastic) اصلاح شده با ۳٪ وزنی SBS نشان دادند، گرانی در سرعت‌های برش مختلف و در دمای ۶۰°C، تقریباً ثابت باقی می ماند.

برای کاهش هزینه‌ها نیز پیشنهادهایی از جمله استفاده از ضایعات لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها و محصولات جانبی پلیمرهایی با منشأ گیاهی ارائه شده است تا در کارهای آینده مورد توجه قرار گیرد [۲۹]. لاستیک خرده (crumb rubber, CR) که از ضایعات تایرهای خودروهای سواری و کامیون‌ها به دست می آید، دارای ۵۰٪ لاستیک، ۲۰٪ توده کربنی، ۱۵٪ فلز و ۱۵٪ سایر مواد هستند. برهم کنش‌های CR با قیر، اغلب فیزیکی است. اما برهم کنش‌های شیمیایی نیز نامحتمل نیستند. واکنش‌های شیمیایی بین لاستیک و قیر، زمانی قابل انتظار هستند که دما در بازه ۱۷۰-۲۰۰°C باشد [۲۵].

- Between Polymer Architecture and Nonlinear Viscoelastic Behavior of Modified Asphalts, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **11**, 230-245, 2006.
18. Polacco G., Filippi S., Merusi F., and Stastna G., A Review of the Fundamentals of Polymer Modified Asphalts: Asphalt/Polymer Interaction and Principles of Compatibility, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **224**, 72-112, 2015.
 19. Vasiljevic-Shikaleska A., Popovska-Pavlovska F., Cimmino S., Duraccio D., and Silvestre C., Viscoelastic Properties and Morphological Characteristics of Polymer-Modified Bitumen Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 1320-1330, 2010.
 20. Larsen D.O., Filippi S., Merusi F., and Stastna G., Micro-Structural and Rheological Characteristics of SBS-Asphalt Blends During Their Manufacturing, *Constr. Build. Mater.*, **23**, 2769-2774, 2009.
 21. Belmares M., Blanco M., Goddard W.A., Ross R.B., Caldwell G., Chou S.H., Pham J., Olofson P.M., and Thomas C., Hildebrand and Hansen Solubility Parameters from Molecular Dynamics with Applications to Electronic Nose Polymer Sensors, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1814-1826, 2004.
 22. Hamley I.W., *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, England, 58-62, 2004.
 23. Polacco G., Muscente A., Biondi D., and Santini S., Effect of Composition on the Properties of SEBS Modified Asphalts, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1113-1121, 2006.
 24. Smirh J.D., Mellott J.W., Rus M., Sokol D., and Holland J., Active Polymer Modification of Bitumen for Use in Roofing, *US Pat. 2015/0240082 A1*, 2015.
 25. Nivitha M.R., Prasad E., and Krishnan J.M., Ageing in Modified Bitumen Using FTIR Spectroscopy, *Int. J. Pavement Eng.*, **17**, 565-577, 2016.
 26. Wen G., Zhang Y., Sun K., and Chen Z., Vulcanization Characteristics of Asphalt/SBS Blends in the Presence of Sulfur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 989-996, 2001.
 27. Dessouky S., Contreras D., Sanchez J., Papagiannakis A.T., and Abbas A., Influence of Hindered Phenol Additives on the Rheology of Aged Polymer-Modified Bitumen, *Constr. Build. Mater.*, **38**, 214-223, 2013.
 28. Zhang H., Yu J., and Wu S., Effect of Montmorillonite Organic Modification on Ultraviolet Aging Properties of SBS Modified Bitumen, *Constr. Build. Mater.*, **27**, 553-559, 2012.
 29. Shivokhin M., Morales M., Partal P., Cuadri A.A., and Gallegos C., Rheological Behaviour of Polymer-Modified Bituminous Mastics: A Comparative Analysis Between Physical and Chemical Modification, *Constr. Build. Mater.*, **27**, 234-240, 2012.