ساخت امولسیون های قیری آنیونیک و رسی اصلاح شده با پلیمر

حمید رضا منصوریان[1]، مجید تقی زاده[2*]، محمد تیموری[3]،
علی احسان نظربیگی[3]، علیرضا معینی[3]

۱. بابل، دانشگاه علوم و فنون، گروه مهندسی شیمی
۲. بابل، دانشگاه مازندران، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی
۳. تهران، پژوهشگاه صنعت نفت
. taghizadehfr@yahoo.com

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

در این مقاله ضمن معرفی انواع امولسیونهای قیری، به مراحل ساخت امولسیونهای آنیونیک و رسی در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته شده است. سپس نحوه اصلاح این امولسیونها با استفاده از پلیمرهایی بشکل لاتکس مورد بررسی قرار گرفته و ضمن کنترل کیفیت محصول نهایی، کلیه پارامترهای موثر در این فرآیند مورد ارزیابی قرار گرفته اند. محصول نهایی ساخته شده با استاندارد ASTM مطابقت داده شده و نقش عوامل موثر و کلیدی در کیفیت امولسیون مورد بررسی دقیق گرفته است. با فرمولهای به دست آمده به راحتی می توان این مواد را در داخل کشور تولید و در عایقکاری در سطوح مختلف بتونی، فلزی و ... استفاده نمود.

کلمات کلیدی: امولسیون های قیری، لاتکس پلیمر، امولسیفایر

مقدمه

قیر از دیر باز به عنوان یک ماده چسباننده ضد رطوبت شناخته شده و مورد مصرف قرار گرفته است. در ابتدا قیرهای طبیعی و سپس قیرهای حاصل از تقطیر نفت خام پالایشگاهها، با روش گرم کردن و یا مخلوط کردن با حلال مورد مصرف قرار می گرفته است. با توجه به اینکه این روشها از نظر اقتصادی، ایمنی، زیست محیطی و ... مورد تائید نبوده اند لذا ساخت امولسیون های قیری مورد توجه قرار گرفت. بتدریج انواع امولسیون ها جهت مصارف مختلف فرموله و ساخته شد. امولسیون های کاتیونیک قیری بیشتر در مصرف راهسازی و امولسیونهای آنیونیک و رسی جهت عایق کاری توصیه می شوند. امولسیونها به راحتی با آب رقیق شده و می تواند سطح مورد نظر را پوشش داده و عایق نمایند. از آنجا که قیر، خواص محدود و عملکرد مشخصی دارد، در مصارف خاص که مقاومت در دمای بالا و پائین شدیدتری نیاز باشد لازم است که قیر با افزودنیهای مختلف اصلاح شود. پلیمرها با توجه به خواص عالی خود، همواره به عنوان یکی از افزودنیهای اصلی قیر مطرح بوده اند. امولسیونهای آنیونیک و رسی هرگاه با پلیمرهای مناسب اصلاح شوند می توانند به عنوان یک ماده ضد رطوبت عالی مطرح شوند. موادی که ضمن دارا بودن چسبندگی مناسب، مقاومت لازم در دمای بالا و شکنندگی در دمای پائین را دارا می باشند.

تئوری

امولسیون شامل یک سیستم دو فازی است که از دو جزء غیر قابل امتزاج تشکیل شده که یکی از فازها به صورت ذرات ریز در فاز دیگر معلق است. فاز معلق یا فاز داخلی، مایعی است که به صورت ذرات ریز در داخل مایع دیگر که فاز خارجی یا پیوسته است، وجود دارد[۱].جهت حفظ تعادل تعلیق ذرات، مواد امولسیون کننده یا تثبیت کننده به مخلوط دو مایع افزوده می شود که به نام کلی امولسیفایر۱ مشهور است. این مواد لایه های نازک در فصل مشترک دو فاز غیر قابل امتزاج تشکیل داده و با کاهش کشش سطحی (فصل مشترک) باعث تشکیل امولسیون می گردند. به طور خلاصه، هر چه کشش سطحی بین دو فاز کاهش یابد تشکیل امولسیون تسریع می گردد. امولسیون قیری از نظر جنس فاز معلق ، از نوع امولسیون قیر در آب می باشد. از نقطه نظر بار الکتریکی مواد معلق به سه نوع آنیونیک ، کاتیونیک، غیر یونی (رسی) تقسیم می شوند. امولسیفایر باید با هر دو فاز سازگار باشد و این در صورتی امکان پذیر است که امولسیفایر دارای دو بخش قطبی و غیر قطبی باشد. قسمت غیر قطبی مولکول که معمولاً حجیم تر است در قیر و قسمت قطبی آن در آب حل می شوند. اگر قسمتی که شامل جزء آلی (روغن دوست) است دارای بار منفی باشد به عنوان امولسیفایر آنیونیک شناخته شده و ذرات قیری که به کمک امولسیفایر فوق ساخته شده می شوند دارای بار منفی خواهند بود. از ترکیبات آلی که دارای بار الکتریکی بوده و در قیر محلولند می توان به عنوان امولسیفایر قیری استفاده کرد. امولسیون کننده های معروف آنیونیک شامل نمک های سدیم اسیدهای چرب، نمک سدیم اسید نفتنیک، نمک های روغن چوب۲ و نمک های سولفاته می باشند. هر چه

1- Emulsifier
2- tall oil

در امولسیفایر تعداد اتمهای کربن کمتر باشد، حلالیت آن در آب بیشتر است. وجود بار الکتریکی بر روی ذرات ماده آلی باعث می شود که با تبادل الکترون و به دست آوردن تعادل الکتریکی خاصیت چسبندگی و جذب فوق العاده ای که بین مولکول های یک سیال وجود دارد کاهش یابد.

امولسیون‌های رسی

در مورد امولسیون های رسی بایستی به مواد جامد بسیار ریز مانند کربن بلاک، پودر سیلیکون و همچنین برخی از خاکهای گروه رسی از قبیل کائولین، میکای آبدار و بنتونیت که به درجات مختلف دارای خاصیت بادکنندگی در فاز آبی (هیدراته شدن) می باشند اشاره کرد. این خاصیت در مورد بنتونیت که نوعی خاک رس از گروه مونت موریلونیت ها [1] است[۲]، دارای نمود بیشتری است (به دلیل ساختمان کریستالی ویژه) و به همین دلیل بنتونیت خاصیت امولسیون کنندگی بیشتری نسبت به مواد مشابه دارد و حتی انواع خاصی از آن قبل از پیدایش صابون ها به عنوان پاک کننده مصرف می گردید. به طور کلی بنتونیت ها ترکیب پیچیده ای از سیلیکات آلومینیوم آبدار می باشند که فرمول آنها بصورت زیر پیشنهاد می شود:

$$X_{0.8}(Al_{0.3}Si_{7.7})\ (Al_{2.6}Fe_{0.9}Mg_{0.5})\ O_{20}\ (OH)_4\ nH_2O$$

در این فرمول X یک کاتیون فلزی مثل Ca^{2+} ، Na^{+} ، Mg^{2+} و K^{+} می باشد. طبیعت کاتیون X روی خاصیت امولسیون کنندگی این خاک رس موثر است. اگر نسبت Na/Ca در فرمول بنتونیت از ۵ بیشتر باشد می توان امولسیون پایداری تولید کرد. در بنتونیت های ایرانی این نسبت حدود ۲ است و می بایستی به سیستم بنتونیت و آب مقداری یون سدیم وارد نمود که این یون می تواند به صورت کلراید، کربنات و بی کربنات باشد. ذرات باد کرده بنتونیت در آب در مجموع دارای بار منفی خواهند بود که ناشی از غلظت نا کافی یونهای سدیم هیدراته در لایه خارجی بنتونیت می باشد. این بار منفی به تعلیق ذرات کمک می‌کند.

مکانیسم دیگری که به تعلیق ذرات قیر در امولسیون های رسی کمک می کند، کاهش انرژی بین سطحی دو فاز قیر و آب است. زیرا ذرات بنتونیت که در سطح بین دو فاز جمع شده، ضمن کاهش تماس ، باعث کاهش انرژی کل سیستم شده و بدینوسیله سیستم با ثبات تر می شود.

برای بهبود کیفیت پوششهای امولسیونی از افزودنی های مختلفی منجمله پلیمر استفاده می شود. یکی از مناسب ترین اشکال بکار بردن پلیمر استفاده از نوع لاتکس آنها می باشد. لاتکس ها مانند امولسیون های قیری بر پایه آبی بوده و توسط پلیمریزاسیون امولسیونی تهیه می گردند[۳]. لذا وقتی به امولسیون قیری افزوده می گردند به آسانی با آن مخلوط شده و خواص مورد نیاز را به مخلوط نهایی می دهند.

لاتکس های استفاده شده در این کار تحقیقاتی لاتکس مصنوعی شامل SBR و لاتکس طبیعی ساخت کشور مالزی بوده که دارای خاصیت لاستیکی و در نتیجه انعطاف پذیری بالابوده که این مزیت دامنه کاربرد پوششهای ضد رطوبت را حتی در دمای خیلی پایین افزایش می دهد.

1- montmorillonite

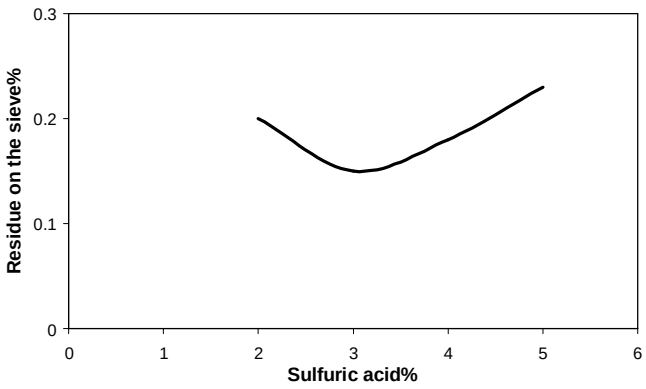
عملیات آزمایشگاهی و نتایج بدست آمده

در این کار تحقیقاتی ساخت ۲ نوع امولسیون رسی و آنیونیک در دستور کار قرار گرفت که عملیات ساخت توسط دستگاه همگن ساز ۱ انجام پذیرفت. در ابتدا ساخت امولسیون رسی و پارامترهای موثر در آن منجمله PH و درصد مواد متشکله مورد بررسی قرار گرفت و چندین فرمولاسیون امولسیون رسی تهیه گردید.

در ساخت این نوع امولسیون از مواد اولیه شامل قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران ، امولسیفایر بنتونیت، مواد افزودنی نظیر اسید سولفوریک ۱۰٪، کربنات سدیم ، CMC تجارتی و آزبست استفاده گردید. برای ساخت ابتدا آب و اسید و بنتونیت با محدوده دمایی ۸۰-۷۰ آماده و آنگاه قیر داغ با دمای حدود ۱۲۰ به تدریج در حالیکه مخلوط به کمک دستگاه همگن ساز قوی مخلوط می شود اضافه می گردد. مقدار اسید سولفوریک بایستی در حد بهینه باشد. زیرا مصرف کمتر و یا بیشتر باعث می شودکه بنتونیت بهترین خاصیت امولسیون کنندگی را از خود نشان ندهد. لذا برای این منظور در ابتدا PH مناسب برای بنتونیت مصرفی مورد آزمایش قرار گرفت. مبنای کیفیت، آزمایش باقیمانده بر روی غربال انتخاب گردید[۴] که شرح کامل آن در ASTM-224 موجود است. این آزمایش، ریز شدن ذرات قیر و همگن و پایدار بودن امولسیون را نشان می دهد. جدول ۱ اثر افزایش اسید سولفوریک به امولسیون های رسی را نشان می دهد.

جدول ۱ - اثر افزایش اسید سولفوریک به امولسیون های رسی(مقادیر بر حسب درصد وزنی)

شماره آزمایش	قیر	آب	بنتونیت	اسید سولفوریک 10٪	باقیمانده بر روی غربال	PH قبل از اختلاط با قیر
1	45	46	8	1	-	6
2	45	45	8	2	0.2	5.5
3	45	44	8	3	0.15	4.3
4	45	43	8	4	0.18	3.3
5	45	42	8	5	0.23	2.8



شکل ۱ - درصد باقیمانده بر روی غربال نسبت به درصد وزنی اسید مصرفی

1- Homogeni Zer

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود PH بهینه در مورد بنتونیت مصرفی برابر با ۴/۳ است. با بدست آمدن PH بهینه، در مرحله بعد مقدار مناسب بنتونیت، با ساخت چندین نمونه حاصل گردید و با افزودن مقداری کربنات سدیم، شکل ظاهری امولسیون که نشان دهنده قابلیت کارکرد بهتر و هموژنیتی مناسبتر می باشد، بهتر گردید و در نهایت با افزودن مقادیر مختلف CMC و آزبست محصولی به دست آمد که قابلیت استفاده در سطوح شیبدار را نیز پیدا می کند. فرمولاسیون های تهیه شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- فرمولاسیون های امولسیون رسی به همراه پرکننده های آزبست و CMC (مقادیر بر حسب درصد وزنی)

شماره آزمایش	قیر	آب	بنتونیت	اسید سوفوریک 10٪	کربنات سدیم	CMC	آزبست
1	45	47.4	3	1.35	0.05	0.2	3
2	45	48.35	3	1.35	0.05	0.25	2
3	45	44.6	3	1.35	0.05	-	6
4	45	50.3	3	1.35	0.05	0.3	-

به منظور کنترل کیفیت نهایی و تطابق با استانداردهای بین المللی یکسری آزمایش به شرح زیر انجام شد:

۱- یکنواختی
۲- مقاومت در برابر حرارت
۳- مقاومت در برابر آب
۴- زمان خشک شدن
۵- جریان فیلم نازک
۶- محتوای آبی
۷- محتوای خاکستر

که شرح آنها در ASTM D-2939 آمده است. نتایج حاصل از این آزمایش ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳ - مشخصات محصول نهایی

شماره آزمایش	زمان خنک شدن	باقیمانده تبخیر	محتوای خاکستر	مقاومت در برابر حرارت	مقاومت در برابر آب	یکنواختی	انعطاف پذیری
1	حداکثر ۲۴ ساعت	52.5	12.7	good	fair	یکنواخت	fair
2	حداکثر ۲۴ ساعت	50.9	11.2	good	fair	یکنواخت	fair
3	حداکثر ۲۴ ساعت	55	17.5	good	fair	یکنواخت	fair
4	حداکثر ۲۴ ساعت	49	7.3	good	fair	یکنواخت	fair

هنگام اجرای پوشش امولسیون بر روی سطوح مختلف مورد نظر، اگر از یک لایه نازک پرایمر استفاده شود نتایج حاصله بسیار مناسب تر خواهند بود. با انجام این عمل، تاثیرات مطلوبی در مورد افزایش مقاومت در برابر آب و افزایش چسبندگی ایجاد گردید. مشخصات پرایمر کاربردی در جدول ۴ گزارش شده است.

جدول ۴ – مشخصات پرایمر کاربردی

٪ زایلن	٪ قیر ۶۰/۷۰	-
40	60	P1

با اصلاح امولسیون ها از نقطه نظر انعطاف پذیری توسط لاتکس مصنوعی SBR نتایج خوبی حاصل گردید که ۴ نمونه ساخته شده به عنوان محصول نهایی مطابق بـا اسـتانداردهای ASTM D-1221-1187 انتخاب، که در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵ - مشخصات محصولات نهایی (پوشش امولسیونی رسی اصلاح شده با پلیمر)

دستگاه مخلوط کننده CMC و آزبست با امولسیون	دستگاه سازنده امولسیون	لاتکس مصنوعی ٪	آزبست ٪	CMC تجارتی ٪	کربنات سدیم ٪ Na2No3	٪ اسید سولفوریک 10٪	بنتونیت ٪	آب ٪	قیر ٪	نمونه
میکسر	هموژنایزر	3.8	2.8	0.19	0.048	1.3	2.88	45.68	43.4	1
میکسر	هموژنایزر	3.8	1.92	0.24	0.048	1.3	2.88	46.51	43.4	2
میکسر	هموژنایزر	3.8	5.77	-	0.048	1.3	2.88	42.9	43.4	3
میکسر	هموژنایزر	3.8	-	0.289	0.048	1.3	2.88	48.28	43.4	4

برای ساخت این نوع امولسیون از قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران و پودر وینسول رزین که توسط سودسوزآور صابونی شده و آرکوپال N-60 و روغن هانزا مول ۶ و مول ۱۰ استفاده شد.
در ابتدا رزین به تنهایی مورد آزمایش امولسیون کنندگی قرار گرفت و نتایج مطلوبی حاصل نگردید. لذا تصمیم گرفته شد تا از آرکوپال به عنوان کمک امولسیفایر استفاده شود. در نهایت نتایج زیر به دست آمد و فرمولاسیون امولسیون آنیونیک به همراه آرکوپال با کیفیت بالا تهیه گردید (جدول ۶).

جدول ۶ – فرمولاسیون امولسیون آنیونیک توسط امولسیفایر وینسول رزین و آرکوپال

PH مخلوط نهایی امولسیون	**آرکوپال**	**E1 وینسول رزین صابونی**	**آب**	**قیر**	-
10.5	1	2	37	60	A1

بعد از تهیه فرمولاسیون فوق تغییراتی بر روی آن اعمال گردید:

۱- جایگزینی بنتونیت به عنوان کمک امولسیفایر
۲- تغییر نوع امولسیفایر جایگزینی (روغن هانزا)

با جایگزینی بنتونیت به عنوان کمک امولسیفایر و جایگزینی روغن هانزا ۲ فرمولاسیون در مورد امولسیون های آنیونیک حاصل شد که در جدول ۷ مشاهده می گردد.

جدول ۷ – فرمولاسیون امولسیون های آنیونیک توسط امولسیفایرهای بنتونیت و روغن هانزا

–	قیر	آب	E1	بنتونیت	روغن هانزا	آرکوپال
A2	60	36.2	1	1.8	-	1
A3	50	47	-	-	3	-

حال برای فرمولاسیون امولسیون های فوق به صورت محصول نهایی و مطابق با استانداردهای ASTM-D1187,D1221 می بایستی از فیلرها (پرکننده ها) بهره گیری نمود [۲].

در این کار تحقیقاتی از فیلرهای آزبست ، کائولین و بنتونیت (به عنوان فیلر) استفاده شد.

با افزودن آزبست به مخلوط امولسیونی آنیونیک، به دلیل ویسکوزیته پایین مخلوط، این ماده پرکننده الیافی رسوب می کرد، برای حل این مسئله و پس از بررسی های علمی از آمونیاک و آب استفاده شد [۵]. بدین صورت که ابتدا آمونیاک و آب با آزبست به صورت خمیر در آمده و سپس به مخلوط امولسیونی افزوده گردید. در این خصوص آزمایش های زیادی انجام شد و در نهایت محصولاتی مطابق با استاندارد D1221 و ASTM-D1187 تهیه گردید که در جدول ۸ نشان داده شده است.

جدول ۸ – امولسیون های آنیونی به همراه پرکننده آزبست

–	قیر	آب	E1	آرکوپال	آزبست	NH4OH	کائولین	بنتونیت
A_1'	35	45.75	1.16	0.58	12.5	0.708	5	-
A_2'	40	42.92	0.66	0.66	10	0.56	4	1.2

A_2' امولسیونی است که در آن از بنتونیت به عنوان کمک امولسیفایر استفاده شد. با افزودن مقداری لاتکس مصنوعی به فرمولاسیون A_1' افزایش دامنه کاربرد و انعطاف پذیری بیشتری حاصل گردید و فرمولاسیونی بر اساس جدول ۹ تهیه شد.

جدول ۹ – فرمولاسیون های نهایی امولسیون های آنیونیک قیری به همراه پر کننده آزبست

–	قیر	آب	E1	آرکوپال	آزبست	NH4OH	کائولین	لاتکس
A_1''	33.3	43.5	1.1	0.55	11.9	0.674	4.76	4.76

در مورد استفاده از بنتونیت در ساخت امولسیون آنیونیک روش دیگری برگزیده شد که در این روش ابتدا لاتکس مصنوعی به همراه تثبیت کننده پلی وینیل استات (P.V.A) به بنتونیت افزوده شده و این مخلوط خمیری در نهایت به امولسیون آنیونیک تهیه شده افزوده می گردد [۶]. در این مورد آزمایش های زیادی صورت گرفت که نتیجه حاصله در جدول ۱۰ آمده است.

جدول ۱۰ – فرمولاسیون امولسیون آنیونیک قیری به همراه پر کننده بنتونیت

–	قیر	آب	E1	آرکوپال	بنتونیت	لاتکس مصنوعی	P.V.A
B1	36	50.5	1.2	0.6	4.5	5.5	1.7
B2	42	45.9	1.4	0.7	4.5	4	1.5

با انجام آزمایشهای استاندارد بر روی این دو نمونه نتایج خوبی حاصل گردید و هر دو نمونه کاملاً مطابق با استاندارد ASTM D1187 بوده اند.

بحث و نتیجه گیری

نتایج بدست آمده در این پروژه را میتوان بصورت زیر دسته بندی نمود:

۱- به کمک امولسیفایر بنتونیت می توان امولسیون نوع رسی با پایداری بالا تهیه نموده و آن را به عنوان پوششهای ضد رطوبت و محافظتی سطوح مختلف و بتونی بکار برد. این نوع امولسیفایر به دلیل ارزان بودن و تهیه آن از منابع داخلی نسبت به دیگر امولسیون ها برای کاربرد پوششهای ضد رطوبت توصیه می گردد.

۲- بنتونیت به عنوان پرکننده، تغلیظ کننده و پایدار کننده امولسیونهای آنیونیک مورد استفاده قرار گرفت و نتایج بسیار مطلوبی حاصل شد.

۳- برای افزایش چسبندگی و مقاومت پوششهای امولسیونی در مقابل آب می بایستی از یک لایه پرایمر قبل از اجرای مخلوط امولسیونی بهره برد. این پرایمر علاوه بر خواص فوق از نفوذ آب به سطح فلز و یا بتون جلوگیری می کند.

۴- امولسیونهای رسی برای محیط هایی که تماس کاملاً مستقیم با آب دارند مناسب نیستند زیرا بنتونیت به مقدار ناچیزی آبگیر بوده و طی تماس مداوم با آب ، امکان برگشت امولسیون وجود دارد. لذا در محیط های فوق الذکر ، استفاده از امولسیونهای آنیونیک پیشنهاد می شود.

۵- از پودر وینسول رزین که امولسیفایر وارداتی است به جهت ساخت امولسیون آنیونیک استفاده گردید و نتایج مطلوبی حاصل شد.

۶- آرکوپال به عنوان کمک امولسیفایر نقش بسزایی در یکنواختی، پایداری و سهولت ساخت امولسیون دارد.

۷- صابون های تجارتی هانزا مول ۶ و مول ۱۰ به تنهایی قادر به امولسیون کردن قیر هستند.

۸- کائولین و آزبست را می توان به عنوان پرکننده در امولسیونهای آنیونیک بکار برد. خصوصاً در زمانی که ساخت امولسیون های غلیظ و خمیری شکل مد نظر باشد. این نوع از امولسیونها در سطوح شیبدار و افقی و پرکردن ترکهای عریض کاربرد دارند.

۹- پلیمرهایی که به امولسیون های قیری افزوده می شوند به صورت لاتکس مصرف می شوند تا به راحتی عملیات مخلوط شدن انجام گیرد.

۱۰-لاتکس های طبیعی و مصنوعی که هر دو دارای خاصیت لاستیکی هستند در امولسیونهای آنیونیک قیر مورد استفاده قرار گرفتند و باعث افزایش کیفیت و خواص مکانیکی خصوصاً انعطاف پذیری این نوع امولسیون در دماهای پایین شدند و این امر باعث مصرف پوششهای امولسیونی در محیط های سرد می گردد، ضمن آنکه مقاومت فیلم پوششی امولسیون در مقابل شره در سطوح شیبدار و عمودی افزایش می دهد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از پژوهشگاه صنعت نفت که با در اختیار گذاردن امکانات خود ما را در انجام این پروژه یاری نمودند تشکر و قدردانی می گردد.

منابع و مراجع

1. Reinhold, Emulsion Theory and Practice, Publishing Corp N.Y, (1965).

2. Arnold J.Hoiberg, Bituminous materials: Tar, Asphalt and Pitches, Volume (I,II,III), Publishing Company Huntington, new york, (1965).

3. K.O Calvert, Polymer lattices and Their application, Applied Science Publishers L.T.D London, (1985).

4. Annual books of ASTM; (04 03), (04 04), (2002).

5. Process for Production of Sealing and waterproof masses based on a bituminous emulsion, Patent No. GB 2096622, (1982).

6. walter D.Buckley, Berkeley, Paule. Mc coy, Method of Preparing an adhesive by mixing a rubber latex filler and a bituminous Emulsion, Patent No. US 2506339, (1950).