

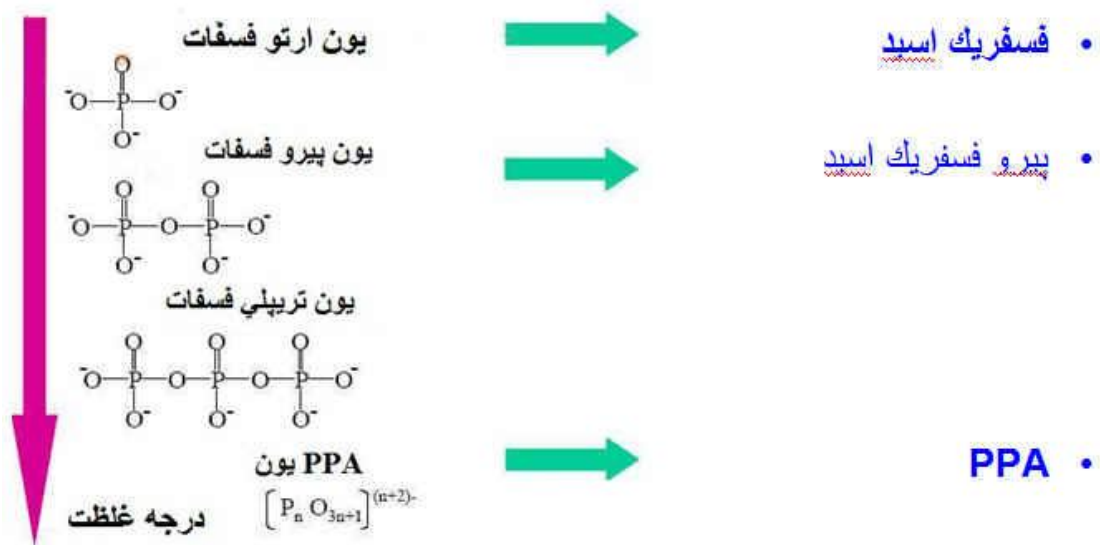
## اصلاح شیمیایی قیر

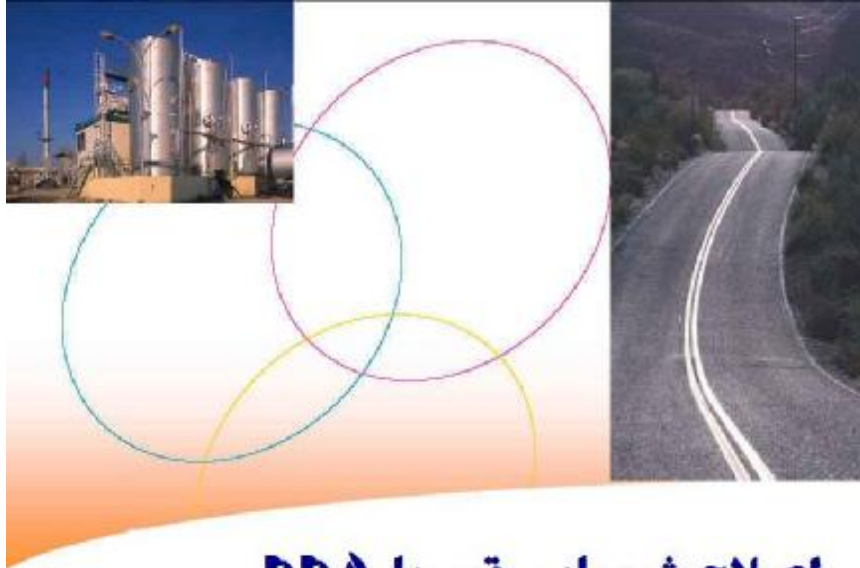
- پلی فسفریک اسید یا PPA چیست ؟
  - این پلیمر چگونه عمل میکند؟
  - آیا عملکردش در تمامی قیرها مشابه است؟
  - آیا قیر اصلاح شده با PPA با شن و ماسه مصرفی در تولید آسفالت خیابانها سازگار است؟
  - آیا PPA میتواند با دیگر پلیمرها همراه شود؟
  - آیا آمیزه PPA / پلیمر با شن و ماسه سازگار است؟
  - آیا تاثیر PPA بطور عملی دیده شده است؟
- اینها سوالاتی هستند که بطور معمول مصرف کننده با آنها مواجه است و میخواهد بداند این پلیمر در قیر و آسفالت چه عملکردی دارد و یا اگر از آن استفاده نماید قیمت تمام شده محصولش چه تغییراتی خواهد کرد؟ ضمناً آثار کیفیتی کاربرد آنها از اهم نکات مورد توجه تولید کنندگان آسفالت و عایق رطوبتی است .
- بطور خلاصه ، پلی فسفریک اسید ، یک پلیمر غیر آلی است که از آبدگیری حرارتی ارتو فسفریک اسید بدست میآید.



مقدار آب آزاد در آن صفر درصد و ویسکوزیته آن در 25 درجه سانتیگراد 480 سانتی پویز است در این دما به شکل مایع ای بی رنگ و کمی سفید و غلیظ است. نقطه انجمادش بین صفر تا 15 درجه

سانتیگراد میباشد اسیدیته آن در حدود 6 و قابل انحلال در سایر مواد معدنی است مولکولهای این پلیمر اکسیده نمیشوند ضمناً این پلیمر هیچ شباهتی با اسید فسفریک از حیث شیمیایی و رفتارهای فیزیکی ندارد ذیلاً یونهای اسید فسفریک ، پیرو فسفریک اسید و PPA مقایسه میشوند.





## اصلاح شیمیایی قیر با PPA

تا کنون برای اصلاح قیر در کاربردهای مختلف تلاشهای بسیاری انجام گرفته است اما تا قبل از شناسایی این روشها از قیرهای پالایش مستقیم معروف به قیرهای PEN گرید برای ایزولاسیون درجا استفاده میشد. نیاز روز افزون به افزایش نقطه نرمی و کاهش میزان نفوذ پذیری قیر پارامتر دیگری بنام PI یا شاخص نفوذ پذیری را برای ارزیابی ویژگی های قیر در صنعت ایزولاسیون دخالت داد هر چه PI یک قیر کمتر باشد حساسیت آن به دما بیشتر میشود به همین علت قیرهای پالایش مستقیم نسبت به دما بسیار حساس هستند در حالیکه با دمیدن هوا به قیر این حساسیت کاهش می یابد از طرف دیگر چون قیر یک ماده ویسکو الاستیک است لذا شناسایی مدول سختی نیز از دیگر پارامترهای مورد توجه تولید کنندگان آسفالت و عایق رطوبتی خواهد بود بعبارتی ضعف الاستیسیته قیر در دماهای پایین زمانی قابل اندازه گیری میشود که مدول سختی قیر شناخته شود. از آنجائیکه افزایش PI موجب کاهش الاستیسیته قیر در دماهای پایین میشود

لذا تولید کنندگان آسفالت در ابتدای امر مجبور به استفاده از مخلوطی از قیرهای پالایش مستقیم و دمیده بودند و بلحاظ پاسخ مثبتی که مخلوطهای قیری در ایزولاسیون به تولید کنندگان داده بود کار تولید انواع قیرهای دمیده و یا R-GRADE رونق گرفت به نحویکه تولید کنندگان قیرهای دمیده توانستند انواع متفاوتی از این خانواده از قیرها را به بازار عرضه نمایند یکی از این قیرها R<sup>۱۰۰/۴۰</sup> و دیگری R<sup>۸۵/۴۰</sup> بود که انعطاف پذیری قابل توجهی از خود در دماهای پایین نشان دادند. تحقیق در خصوص بررسی مکانیزم واکنشی که حین دمیدن رخ میدهد محققین را وادار میکرد تا قیر را بیش از پیش بشناسند از طرفی با علم به اینکه با دمیدن قیر میتوان PI را اصلاح کرد تولید کنندگان به این فکر افتادند که با تغلیظ سایر فرآورده های نفتی چیزی شبیه قیر تولید نمایند به همین علت در بازار ایران بدلیل محدود شدن فروش و تحویل قیر به تولید کنندگان عایق، قیری به بازار عرضه شد که از تغلیظ نفتکوره استحصال میگردد.

به هر حال دو نتیجه کلی از تغلیظ و دمیدن هوا به قیر قابل استنباط است:

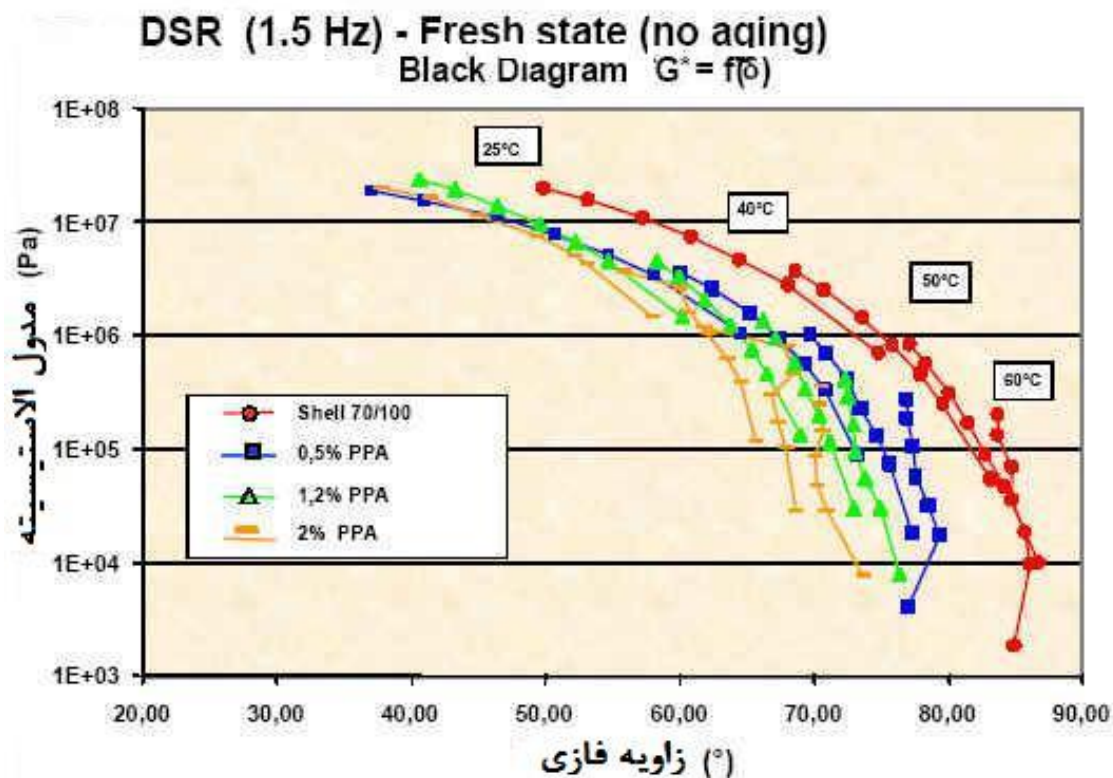
- افزایش غلظت و وزن مولکولی به علت واکنشهای تراکمی
  - افزایش پلاریتی آسفالتینها به علت واکنشهای پی در پی با اکسیژن
- افزایش غلظت و پلاریتی آسفالتینها که در اثر دمیدن هوا حاصل میاید باعث میشود تا توزیع وزن مولکولی به مقادیر بالاتر شیفیت کند و چون افزایش وزن مولکولی جاذبه بین مولکولی آسفالتینها را زیاد میکند لذا حساسیت قیر به دما کاهش می یابد به عبارتی دمای نقطه نرمی قیر زیاد میشود. پیدایش این نوع رفتارهای فیزیکی در قیر باعث شد تا در خصوص ترکیب شیمیایی قیر هم مطالعات بیشتری صورت پذیرد به نحویکه امروزه میتوان مواد سازنده قیر را به دو بخش یا گروه شیمیایی تقسیم نمود 1- آسفالتین ها و 2- مالتینها

مالتین ها خود از سه ماده دیگر شامل رزینها و آروماتیکها و آلکانها تشکیل شده اند بنابراین قیرها را میتوان از دیدگاه شیمیایی هم بر حسب مواد سازنده آنها طبقه بندی نمود. ترکیب درصد مواد سازنده قیر بستگی مطلق به نوع نفت خام و فرایند پالایش دارد به همین علت در اصلاح شیمیایی قیر می بایست به ترکیب درصد مواد سازنده آن توجه نمود

در تحقیقاتی که در خصوص اصلاح شیمیایی قیر با PPA صورت پذیرفته، از انواع قیرهای عربستان که از خانواده قیرهای پارافینی هستند و قیر ونزوئلا استفاده شده است ذیلا خواص شیمیایی دو گروه متفاوت از قیرها نشان داده شده است .

نوع نفت خام	آلکانها (%Wt)	آروماتیکها (%Wt)	رزینها (%Wt)	آسفالتینها (%Wt)	پن گرید
پارافینیک	۴	۴۸	۳۰	۹,۳	۷۰/۱۰۰
نفتیک	۴	۳۸	۳۲	۱۷	۷۰/۱۰۰

رفتار رئولوژیک قیر پس از افزایش 1.2 درصد پلی فسفریک اسید بدون دمیدن هوا بشدت تغییر میکند به نحویکه نشان داده شده خاصیت رئولوژیک قیر پارافینی بهبود یافته و منجر به افزایش مدول الاستیسیته (G) و کاهش زاویه فازی میشود.

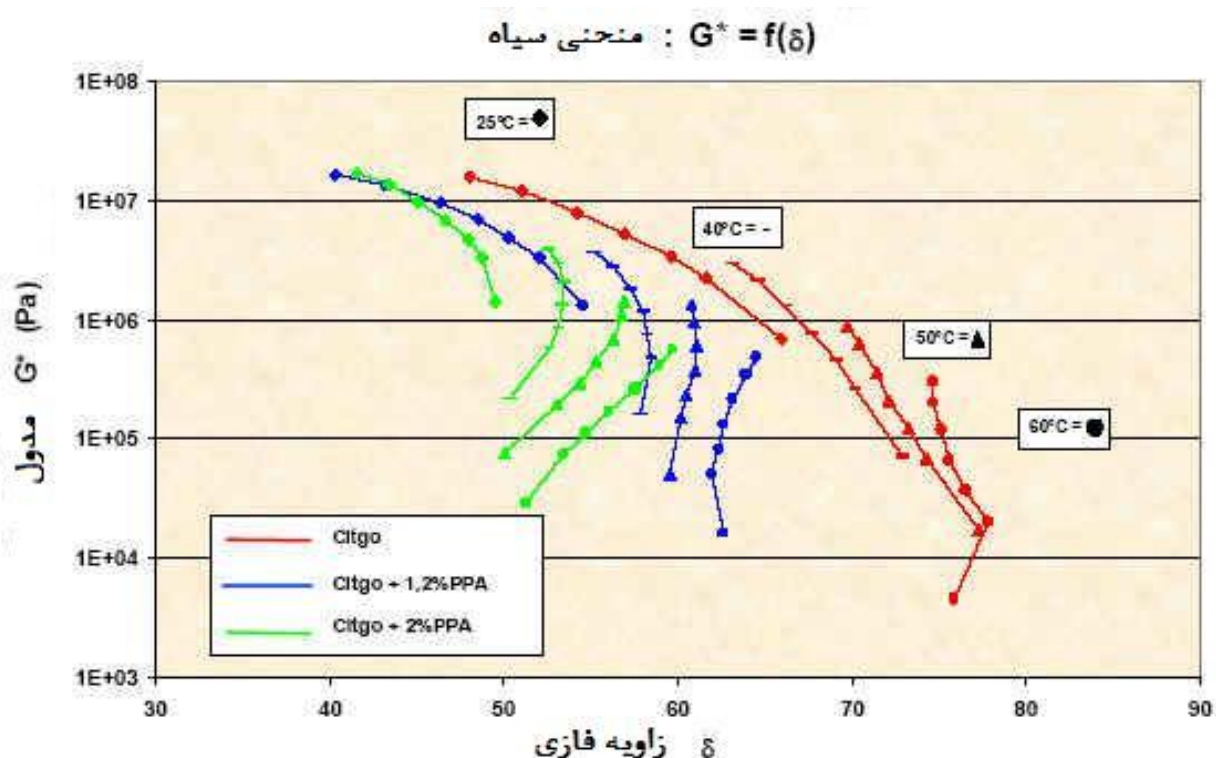


چنانچه ملاحظه میگردد در حالتیکه به قیر هیچ ماده ای اضافه نشده زاویه فازی در دمای معین به مراتب بیشتر از حالتی است که پلی فسفریک اسید به قیر اضافه شده است بهبود مدول با افزایش 1.2 درصد پلیمر به اوج خود میرسد ولی با افزایش مقادیر بیشتر از پلیمر و در حدود 2 درصد افت و خیزهایی در زاویه فازی بویژه در دمای 40 درجه سانتیگراد مشاهده میگردد.

	قیر	قیر و ۱,۲% PPA
مدول در ۶۰ درجه (kPa)	۱,۹۵	۵,۸۲
زاویه فازی در ۶۰ درجه	۸۵,۵	۸۱
مدول در ۲۵ درجه (MPa)	۰,۷۹	۱,۲۷
$G^*/\sin \delta: T_c(°C)$	۶۴	۷۱,۵

در دمای 60 درجه سانتیگراد مدول قیر اصلاح شده با PPA سه برابر می‌گردد به زبان ساده تر الاستیسیته قیر در دماهای پایین بهبود خواهد یافت به همین علت شاخص نفوذ پذیری قیر افزایش می‌یابد. چون نسبت مدول به سینوس زاویه فازی دمای بحرانی را بیان میدارد لذا در این آزمایش دمای بحرانی 64 درجه سانتیگراد برای قیر خالص و 71.5 درجه برای قیر دارای 1.2 درصد PPA میباشد. در آزمایش دیگر که با قیر نفتنیک انجام گرفته نتایج مشابهی بدست می‌آید که نشان میدهد نوع نفت خام تاثیر چندانی در عملکرد پلی فسفریک اسید ندارد هرچند که همپوشانی منحنی‌ها در دماهای مختلف کمتر میشود.

افت زاویه فازی با افزایش مقدار PPA کاملا مشهود است به عبارتی رفتار رئولوژیک قیر در دماهای پایین تقویت میشود ولی در دماهای بالاتر اثر منفی میگذارد. این تاثیر منفی در مقادیر 1.2 درصدی PPA کمتر می‌باشد.

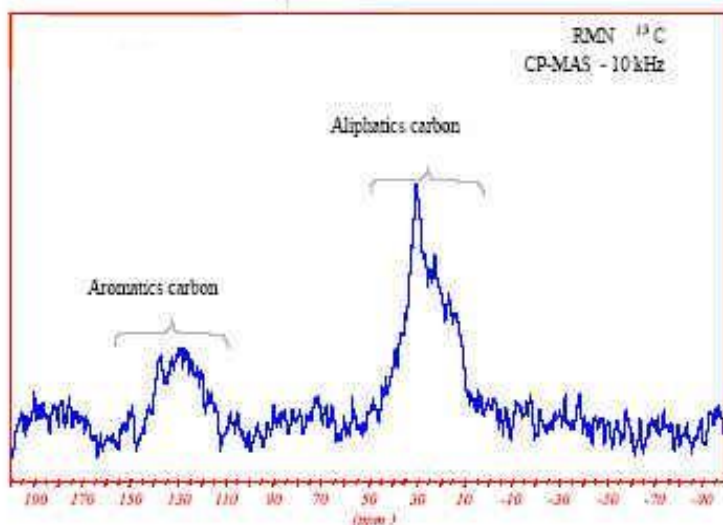


	فیر فکتیک	۱,۲ درصد PPA
$G^*_{60^\circ}$ (kPa)	۴,۵۸	۱۶,۳۲
$\delta_{60^\circ}$	۷۵,۹	۶۲,۶
$G^*_{25^\circ}$ (MPa)	۰,۶۸	۱,۳۱
$G^*/\sin\delta: T_c(^\circ C)$	۶۹,۵	۸۲

حالا باید دید چگونه پلی فسفریک اسید میتواند این رفتار فیزیکی را در فیر بوجود آورد، مدلی که برای توجیه این رفتار پیش بینی شده عملی بر خلاف فولکوله کردن (تجمع ذرات) در تصفیه آبهاست یعنی پلی فسفریک اسید از طریق دی فولکولاسیون (پراکنش) موجب پخش آسفالتین ها در فاز مالتین ها میشود.



### EXTRACTED ASPHALTENS (WASHED IN WATER)

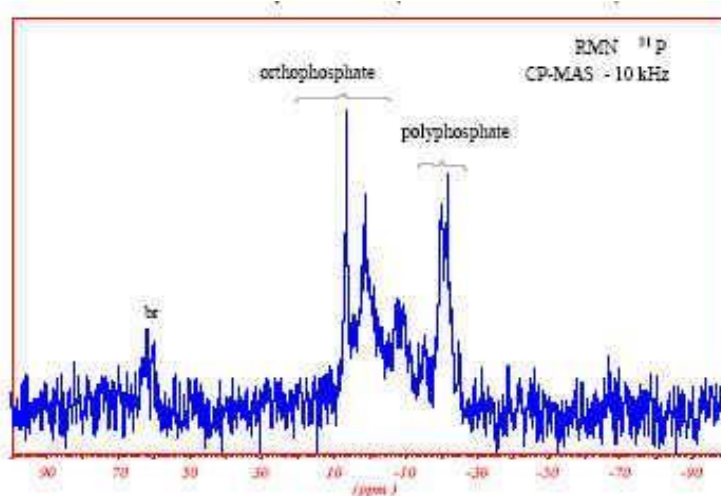


دیگرام  $^{13}\text{C}$  NMR

غیر الیفاتیکی  
پیوند کووالانی P  
با آروماتیکی C



تولید استرهای فسفات

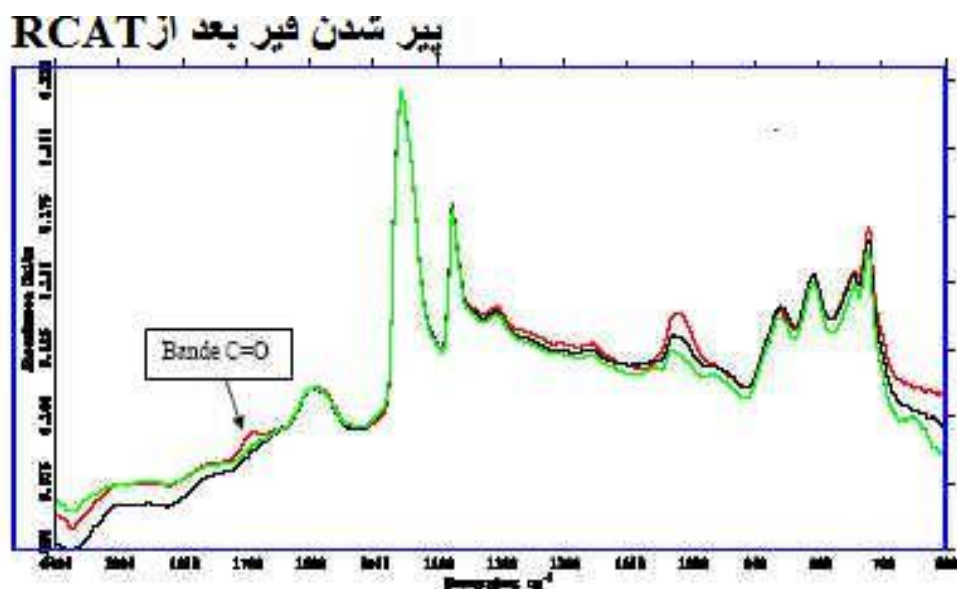


NMR  $^{31}\text{P}$

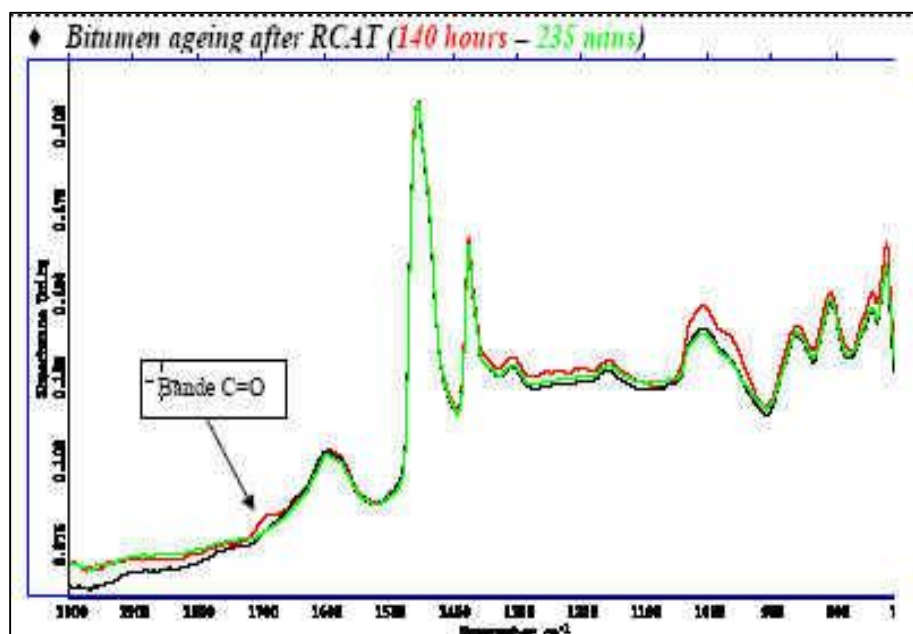
در منحنی NMR ترکیب قیر / PPA باندهای اورتو فسفات و پلی فسفات دیده میشود در حالیکه برای قیر بدون PPA فقط باندهای آروماتیکی C و غیر الیفاتیکی با پیوند کووالانی P وجود دارد. این پدیده در حالتیکه برای اصلاح قیر از طریق دمیدن هوا استفاده میشود رخ نمیدهد در صفحات

بعدی منحنی های فرسودگی قیر و قیردمیده و قیر اصلاح شده با PPA بعد از 140 ساعت مقایسه

میشوند



قیر پالایش مستقیم در زمانهای متفاوت



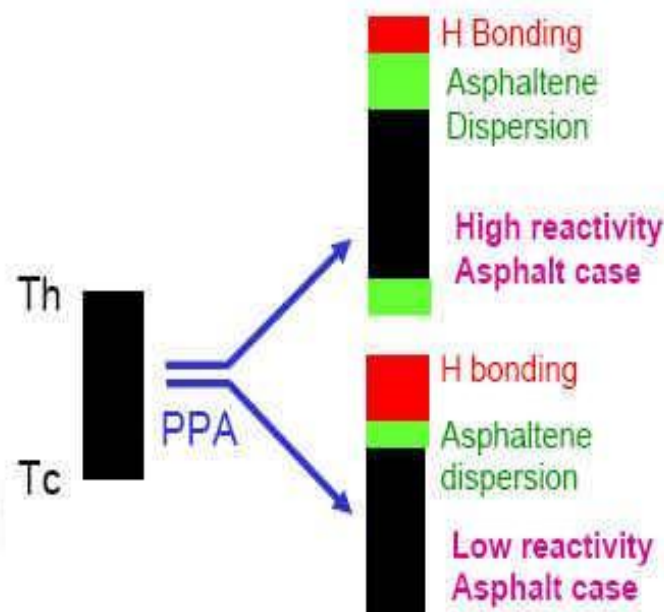
قیر اصلاح شده با PPA

## مکانیز و واکنش

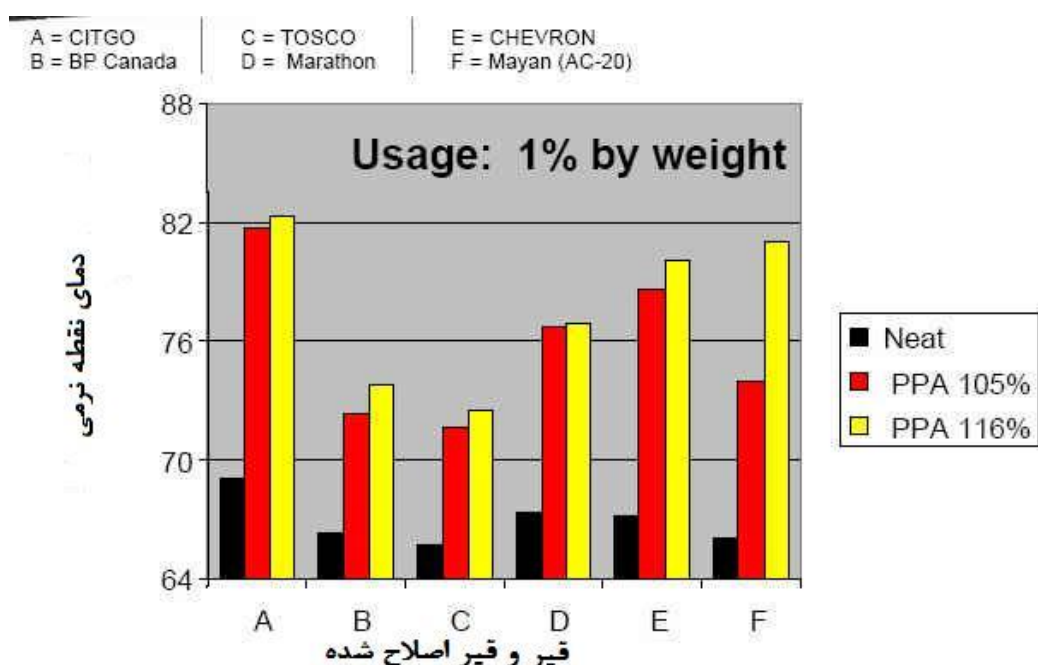
در ترکیب PPA با قیر دو اثر متوالی رخ میدهد

- پراکنش آسفالتین ها به علت واکنش بین PPA و آسفالتین ها ، که باعث تقویت قیر در برابر شکنندگی میشود.
- پیوند هیدروژنی بین PPA وارد واکنش نشده و آسفالتین ها موجب افزایش ویسکوزیته قیر میشود - این اثر جزئا برگشت پذیر است.

باید توجه داشت که بر حسب تمایل به واکنش دهی قیر هر دو اثر یاد شده میتوانند تغییرات جزئی پیدا کنند بعبارتی ممکنست پیوند هیدروژنی در حضور باز قوی بوجود نیاید بنابراین میبایست از حضور باز قوی در آمیزه جلوگیری بعمل آورد از طرفی چون اسیدیته آزاد با باز موجود در محیط از جمله آمینها واکنش میدهد امکان تخریب پیوند های هیدروژنی تشکیل شده نیز وجود دارد .



چنانچه بر حسب نوع قیر مقدار مورد نیاز پلیمر دقیقا مشخص شود آنگاه تفاوت دمای انعطاف پذیری قیر در سرما و دمای ثبات شکلی آن افزایش یافته و خاصیتی که مورد نظر تولید کنندگان عایق و آسفالت است استحصال میگردد. توضیح اینکه تاثیر PPA با خلوص 115 همواره بیشتر از نوع 105 درصدی است.



استفاده از PPA برای اصلاح خواص بیندزهای آسفالت خیابانها به منظور بهبود خواص رئولوژیک دما بالا بدون افت در خواص رئولوژیک دما پایین آنها از سال 1970 در آمریکا معمول شده است. اخیرا از این پلیمر معدنی برای تولید بیندزهای با کارایی بالا که از آنها تحت عنوان (spg) یاد میشود استفاده زیادی میگردد و علت آن اینستکه این پلیمر توانسته با افزایش تاب حرارتی و پایین تر بردن دمای سرما پذیری تمامی نیازمندیها را در هر منطقه ای تامین نماید. هنوز هم مکانیزم واکنش قیر با پلی فسفریک اسید کاملا شناخته شده نیست، در این مقاله سعی میشود کلیه مشاهداتی که تا کنون محققین به آن دسترسی پیدا

کرده اند و یا آزمایشاتی که برای شناخت مکانیزم واکنش انجام گرفته مطرح و مورد بررسی قرار گیرند .  
روشهایی که واکنش قیر با پلیمر را تحت بررسی قرار داده عبارتند از .  
تراسب آسفالتینها ، کروماتوگرافی لایه نازک ( TLC ) رزونانس مغناطیسی هسته ای ( NMR ) ،  
کروماتوگرافی نشت ژل ( GPC ) ، و استفاده از میکروسکوپ های اتمی ( AFM ) . بررسی ها نشان داده  
است که مکانیزم واکنش بستگی به پایه قیر دارد به نحویکه در مواردی پلی فسفریک اسید موجب پخش و  
پراکنش آسفالتین ها در فضای مالتین ها میشود و در مواردی ماتریس آسفالت را تحت تاثیر قرار داده  
است. در هر دو مورد PPA موجب سفت شدن فاز اصلاح شده میگردد تا کنون چندین علت برای سفت  
شدن قیر اصلاح شده بیان گردیده است .

پتنت آمریکایی به شماره 3751287 تهیه شده در آگوست 1973 روش خاصی از تحقیق و اصلاح قیر را  
تشریح مینماید که در آن ، مدل تحقیقی ابداع میگردد که محقق بدنبال رابطه و یسکوزیته و نفوذ پذیری  
قیر میرود ، در این تحقیق توجه به افزایش تاب حرارتی قیر در اولویت قرار میگیرد یعنی محقق در بالاتر  
بردن دمای نقطه نرمی قیر و افزایش ویسکوزیته در دمای بالا تمرکز میکند به همین علت کاری به پایین  
آمدن درجه نفوذ پذیری در 25 درجه سانتیگراد ندارد. در این روش از مخلوط مشتقات اسید فسفریکی  
استفاده میشود که میزان پنتا اکسید فسفر آن بیشتر از 100 درصد باشد.

در سال 1970 اندازه گیری ویسکوزیته نوع بیندر ها را مشخص میکرد برای دسترسی به کمینه درجه  
نفوذ پذیری بر طبق راهنمای AASHTO میبایست سازندگان آسفالت از AC-40 استفاده میکردند ( منظور از  
AC آسفالت سمنت یا ASPHALT CEMENT است ) . این بیندر ها در برابر ترمال  
کراکینگ مقاوم بودند با اینکه این توصیه استناداری درست بود و باعث افزایش مقاومت آسفالت در برابر  
آزمون اثر رد چرخ شده و کارایی آنرا را بالاتر میبرد ، ولی برای تولید کنندگان قابلیت اجرایی نداشت و یا  
دسترسی به آن بسیار مشکل مینمود . به همین علت از سوپر فسفریک اسید استفاده شد تا ویسکوزیته قیر

های استاندارد پالایشگاهی از جمله AC-۳۰ بالاتر نگاه داشته شود. در سالهای اخیر و با ظهور فوق آسفالتها و با استفاده از بیندراهای کارا (PG)، پذیرفته شده که نیازمندیهای کارایی آسفالت برای جاده های کم ترافیک و پر ترافیک بستگی مطلق به تاب حرارتی آن دارد مثلاً قیر استاندارد PG ۶۴-۲۲ برای ترافیک نرمال میتواند به سمت قیر PG ۷۰-۲۲ برای ترافیک سنگین و کند شیفت نماید و نهایتاً به قیر PG ۷۶-۲۲ برسد که خاص تحمل سخت ترین شرایط می باشد. تاب حرارتی قیرهای مذکور به ترتیب 86 ، 92 و 98 درجه سانتیگراد است . به طور کلی PG ها برای تحمل دمایی بیش از 90 درجه سانتیگراد می بایست اصلاح شوند ، ضمن اینکه برای اصلاح قیر استفاده از پلیمرها معمول و مرسوم می باشد با این حال اصلاح شیمیایی قیر هم مورد استفاده قرار میگیرد برای اینکه این پلیمر معدنی خواص رئولوژیک دما بالای قیر را بهبود بخشیده بدون اینکه تاثیر منفی روی تاب سرما پذیری آن گذارد. علیرغم اینکه کاربرد PPA برای اصلاح بیندراهای کارایی خود را به اثبات رسانده اما کماکان اصلاح شیمیایی قیر مورد منازعه و بحث قرار میگیرد پیدایش چنین مخالفتی ناشی از عدم درک فواید PPA در بهبود خواص بیندراها و عدم وجود یک مکانیزم قابل اتکا و جامع در توجیه علمی این واکنش است . بعضی مخالفین این پلیمر از زیانهای خاصیت اسیدی آن صحبت میکنند در حالیکه PH این پلیمر چنین ادعایی را توجیه نمینماید ، برخی دیگر مدعی عدم توجیه اقتصادی مصرف آن هستند در حالیکه این پلیمر از تمامی پلیمرهای آلی اصلاح کننده قیر ارزانتر است . برای درک بهتر از مکانیزم عملکرد PPA آزمایشات زیر را به نمایش گذاشته و نتایج آنرا با تمسک به روشهای تراسب آسفالتین ها ، TLC ، NMR ، GPC ، و AFM تحلیل مینماییم :

## آزمایش

### فرمول بیندرها

قیرهای عربستان سعودی و ونزوئلا (Venz) که PG های آنها با شماره های PG ۶۴-۲۲ و PG ۶۷-۲۲ نشان داده شده با PPA اصلاح میشوند تا به گرید PG ۷۰-۲۲ برسند برای رسیدن به این قیر مقادیر 1.2 درصد و 0.62 در صد PPA به قیرهای سعودی و ونزوئلا اضافه شده است.

جدول 1 - معرفی قیر و رفتارهای آن

ملاحظات	PG واقعی	PG	نوع قیر
کنترل نمونه	67.6-23.5	64- 22	عربستان سعودی
با PPA	72.25-25.1	70- 22	عربستان سعودی اصلاح شده
کنترل نمونه	68.5-24	67- 22	ونزوئلا
با PPA	71.6-25.4	70- 22	ونزوئلا اصلاح شده

### ترکیب درصد مواد سازنده قیر

هر یک از چهار نمونه فوق به روش تراسب آسفالتین ها مطابق استاندارد ASTM D<sup>۳۲۷۹</sup> تجزیه میشوند مواد نامحلول در هپتان نرمال که آسفالتین ها (As) باشند رسوب میکنند و مالتین ها در نرمال هپتان باقی میمانند متعاقبا مالتین ها در Etruscan TH-۱۰ از هم جدا شده و نشان میدهد که مالتین ها شامل آلکلانها (S) با هیدرو کربنهای اشباع شده و سیکلانها (C) و رزین ها (R) می باشد. از نرمال هپتان برای رقیق نمودن اشباع شده ها و از محلول 90 به 10 تولوئن /کلروفرم برای رقیق نمودن سیکلانها استفاده میگردد رزینها رقیق نشده و در ظرف باقی میمانند. با استفاده از آنالیزورهای NMR ، GPC و AFM نیز میتوان به ترکیب درصد مواد سازنده قیر پی برد که از ذکر جزئیات روشهای آن احتراز میشود.

در آزمون AFM، توپوگرافی و فیلمبرداری زمانی انجام میگیرد که 72 تا 96 ساعت از پخش قیر بر روی صفحه مربوطه در دمای محیط گذشته باشد. کاوشگرهای سیلیکونی AFM سختی 40 نیوتن بر متر را نشان میدهند. هر میکرو فتوگراف میتواند از محدوده ای به ابعاد  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  عکس برداری نمایند.

### نتایج

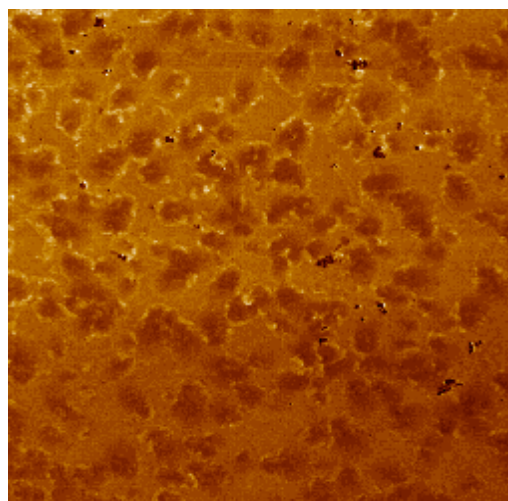
مقادیر آسفالتین های رسوب کرده و مالتین های موجود در قیر های مورد آزمایش در جدول شماره 2 نشان داده شده است. مقدار آسفالتین ها در قیر سعودی که با 1.2 درصد PPA اصلاح میشود از 9.1 درصد به 14.7 درصد افزایش مییابد و قیر ۲۲-۷۰ PG را میسازد به همین ترتیب مقدار آسفالتین ها در قیر ونزوئلا از 10.5 درصد به 14.9 رسیده و قیر ۲۲-۷۰ PG تولید میشود.

جدول 2- ترکیب قیر

S	C	R	A	نوع قیر
4.4	75.5	11.2	9.1	عربستان سعودی
0.4	74.4	10.5	14.7	عربستان سعودی اصلاح شده
2.8	65.2	21.5	10.5	ونزوئلا
6.8	63.1	15.2	14.9	ونزوئلا اصلاح شده

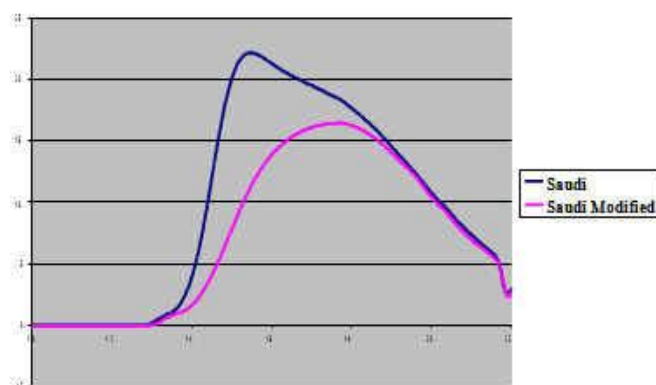
در آنالیز آسفالتین های رسوب کرده بوسیله NMR هیچگونه ترکیبات فسفری در حالتی که قیر با PPA اصلاح نشده، مشاهده نمی گردد ولی وقتی اصلاح شیمیایی قیر رخ دهد مقادیری مواد فسفری در بخش آسفالتین ها دیده میشود. در حالیکه در جزء مالتین ها هیچ ترکیب حاوی مواد فسفری با مالتین ها همراه نمیشود. به این ترتیب آزمون NMR نشان میدهد که PPA فقط روی آسفالتین ها اثر میگذارد.

در مشاهده فیلم قیر سعودی بوسیله میکروسکوپ های اتمی دو دامنه نشان داده شده است ، یک ماتریس همگن و دومی ، دامنه پولک مانند همراه در فضای همگن اولیه .پولکها تعدادشان بیشمار بوده و خیلی نزدیک به فاز مداوم قرار دارند اندازه متوسط آنها در حدود  $1 \mu\text{m}$  است. تصویر گرفته شده توسط AFM یکنواخت و دارای سطحی صاف میباشد.



شکل 1- تصویر قیر اصلاح شده سعودی

ترسیم GPC برای آسفالتین های رسوب کرده از قیر سعودی در شکل 2 و جدول 3 نشان داده شده ،این نتایج پس از 15 دقیقه شستشوی آنها معلوم مینماید که وزن مولکولی آسفالتین ها کاهش یافته است.



افزایش وزن مولکولی از چپ به راست

شکل 2- نتیجه ترسیم GPC برای قیر سعودی قبل و بعد از اصلاح شیمیایی

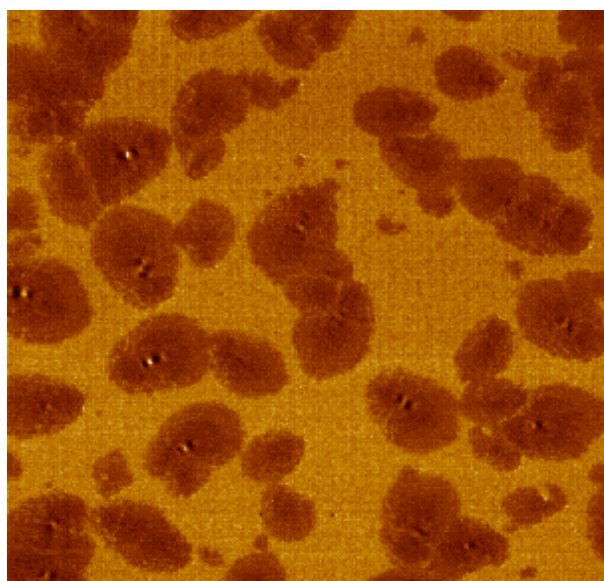
این نتایج را میتوان بصورت عددی هم در مقاطعی از زمان نشان داد.

نوع قیر	وزن مولکولی در بیشینه	دامنه وزن مولکولی تا نیمه اوج
عربستان سعودی	5500 گرم بر مول	11000 تا 300 گرم مول
عربستان سعودی اصلاح شده	1200 گرم بر مول	7300 تا 170 گرم مول

جدول 3 - وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی در قیر عربستان قبل و بعد از اصلاح با PPA

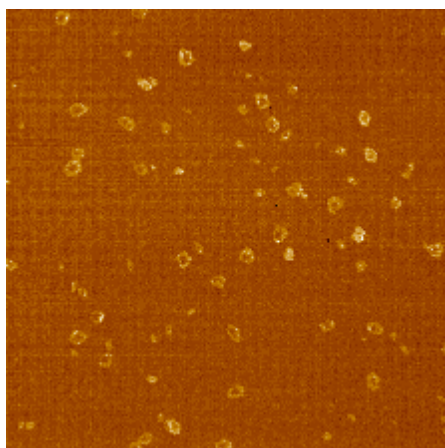
ساختار میکروسکوپی قیر عربستان بعد از اصلاح شیمیایی با PPA در تصویر 3 نشان میدهد که دامنه تخم مرغ شکلی با اندازه  $2\ \mu\text{m}$  در ماتریس همگنی پخش شده است این دامنه بزرگتر از حالت اصلی قیر بوده ولی تعداد آنها از تعداد دامنه پولک مانند در قیر اولیه کمتر شده است

تصویر 3 - قیر سعودی اصلاح شده با PPA

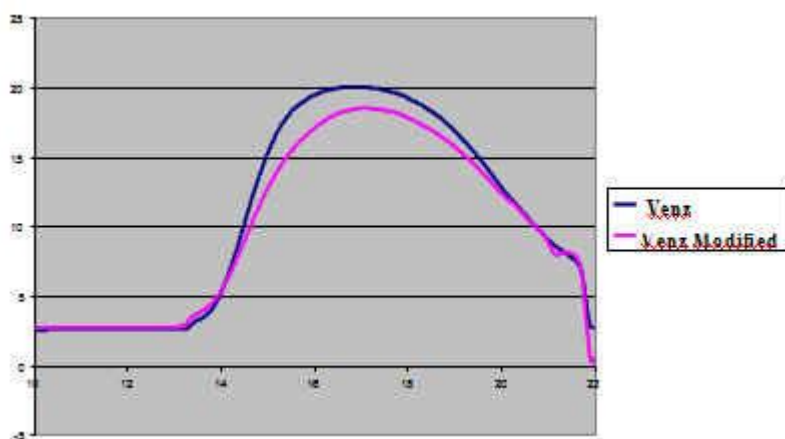


با توجه به داده های فوق معلوم میگردد قیر سعودی اصلاح شده با PPA تغییراتی در وزن مولکولی آسفالتین ها را متحمل شده و توزیع مواد سازنده آنها بسیار یکنواخت تر از حالت اولیه آن میباشد. عینا این آزمایشات برای قیر ونزوئلا هم تکرار میگردد در حالی که هنوز قیر با PPA وارد واکنش نشده تصویر فازی آن به قرار زیر است :

شکل 4



و ترسیم GPC هم توزیع وزن مولکولی را در شکل 5 نشان میدهد.

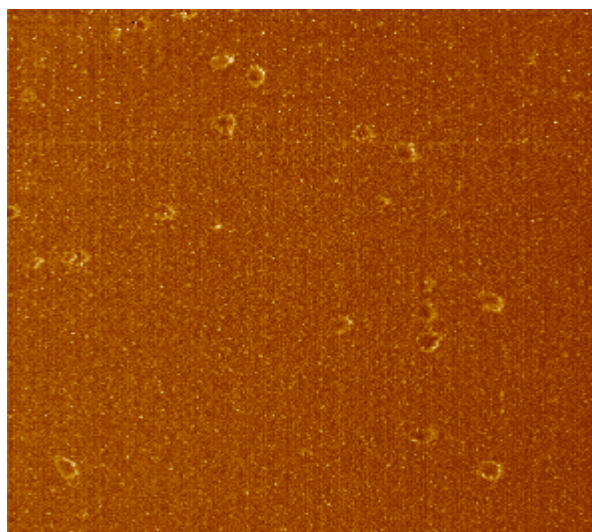


شکل 5 - توزیع وزن مولکولی قیر و نزنولا

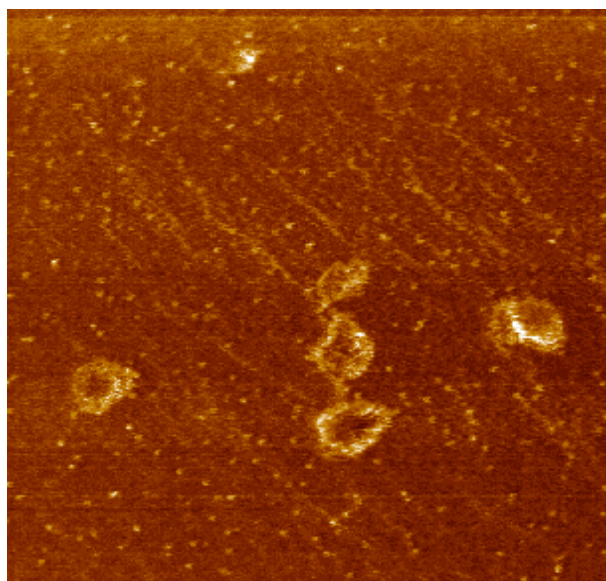
نوع قیر	وزن مولکولی در بیشینه	دامنه وزن مولکولی تا نیمه اوج
ونزنولا	2100 گرم بر مول	11000 تا 160 گرم مول
ونزنولا اصلاح شده	1200 گرم بر مول	7300 تا 140 گرم مول

جدول 4 - توزیع وزن مولکولی قیر و نزنولا قبل و بعد از اصلاح شیمیایی

در تصویر میکروسکوپی قیر اصلاح شده و نزنولا مشاهده میگردد که فاز پراکنده تغییر چندانی نکرده ولی از تباین آن با دامنه ماتریسی کاسته شده (شکل 6) از طرفی اگر زوم تصویری بیشتر شود مشخص میگردد دامنه ماتریسی هم کاملاً یکنواخت نیست (شکل 7).



شکل 6 - قیر اصلاح شده ونزوئلا



شکل 7 - قیر اصلاح شده ونزوئلا با زوم 5 برابر

آنچه که مبرهن میباشد پلی فسفریک اسید باعث شده که متوسط وزن مولکولی از 2100 گرم مول به 1700 گرم مول کاهش یابد و ترکیب درصد مواد سازنده انهم بکلی تغییر کند به نحویکه مقدار آسفالتین ها و اشباع شده ها افزایش یابد.

آزمایشات دیگری هم بر روی قیر 60/70 ایران انجام گرفت ، بدلیل عدم دسترسی به AFM و GPC فقط تغییرات فیزیکی مشاهده شده ثبت گردید به این ترتیب که بعد از افزایش پلیمرها ولی به میزان کمتر از مقادیر معمول در ساخت شیره ایزوگام (بجای 13 درصد پلیمرهای PP و PE از 8 درصد PP استفاده شد) حدود 1 تا 2 درصد PPA به آمیزه اضافه شد دمای آمیزه قبل از افزایش PPA در حدود 175 درجه سانتیگراد بود ولی به محض اصلاح شیمیایی دمای آن در حدود 25 تا 30 درجه افت میکرد ولی ویسکوزیته بشدت افزایش می یافت به منظور کنترل ویسکوزیته درصد PPA به تدریج کاهش داده شد تا اینکه در مقادیر 1 تا 1.2 درصد امکان کنترل ویسکوزیته میسر گردید .با ادامه حرارت دهی به ترکیب جدید بدون هم زدن مقادیری کف در محلول مشاهده شد که با همزدن مجدد کف از بین رفته و دوباره ویسکوزیته محلول افزایش می یافت این اتفاقات تا حد اکثر سه بار قابل تکرار بود ولی بعد از آن دیگر هیچ تغییری در ویسکوزیته مشاهده نمیشد. با کاهش مقدار PPA تعداد دفعات کف کردن و افزایش ویسکوزیته تقلیل یافت پیش بینی میشود وجود کف در محلول از پیدایش آب و یا تولید آب بدلیل شکست باندهای هیدروژنی باشد و افت دما هم از گرماگیر بودن واکنش قیر با PPA نشئت گرفته باشد اما دلیل اینکه در ادامه حرارت دهی بدون هم زدن آب تولید میشود در حالیکه همراه با همزدن این پدیده دیر تر اتفاق میافتد مشخص نیست ولی یقینا شکست پیوند های هیدروژنی در صورت ادامه همزدن و حرارت دهی قطعی است دلیل آنهم میتواند از این منظر باشد که چون پیدایش باندهای هیدروژنی عامل افزایش ویسکوزیته هستند پس با ادامه حرارت دهی بدلیل افت ویسکوزیته میبایست پیوند های هیدرونی شکسته شده باشند. در رابطه با سفت شدن قیر بلافاصله بعد از افزایش PPA نمیتوان علت آنرا کاملا وابسته به PPA دانست برای اینکه واکنش اصلاح قیر گرما گیر بوده و بدلیل پایین آمدن گرما انتظار سفت شدن قیر هم میرود.

به هر حال پلی فسفریک اسید با قیر ترکیب شیمیایی میدهد و بر خواص شیمیایی و فیزیکی آن اثر میگذارد حتی آنهایی که با مصرف این پلیمر مخالفت مینمایند از پذیرش تاثیر آن بر قیر امتناع نمیکنند فقط هنوز نمی توانند استفاده از آنرا در حین فرایند تحت کنترل درآورند.



شکل 8

معمولا در تولید اسفالت از 6% قیر و 90% دانه های معدنی و 4% سایر مواد استفاده میگردد در خصوص قیر خواص مورد انتظار سازنده آسفالت های خیابانی ، شامل تراضی دمای بالا و پایین آن همچنین دوام و بقای قیر است که تمامی این نیازمندی ها را میتوان در شکل زیر خلاصه کرد.



شکل 9

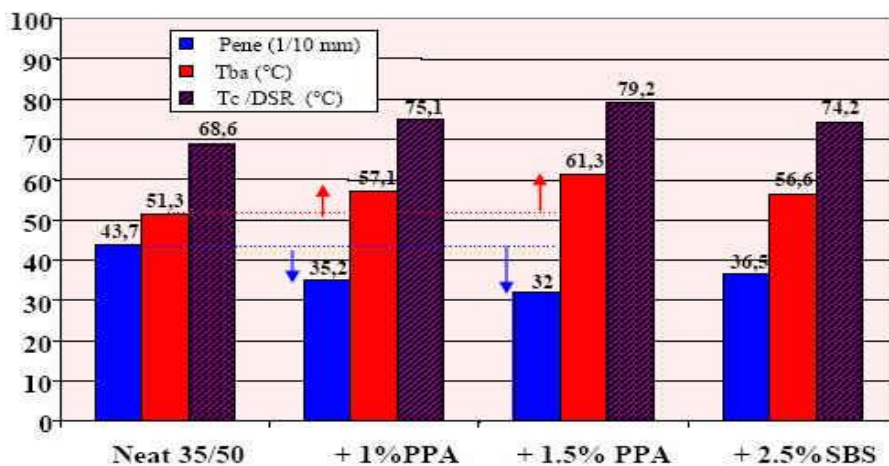
کارایی آسفالت را میتوان با کنترل خواص قیر مصرفی به حد مطلوب رساند مواردی که این مطلوبیت را بوجود میاورند عبارتند از :

- Rutting (high temp.) : اثر رد چرخ در دمای بالا

- Thermal Cracking(low temp.) : تاب سرما پذیری

- چسبندگی قیر / دانه های معدنی

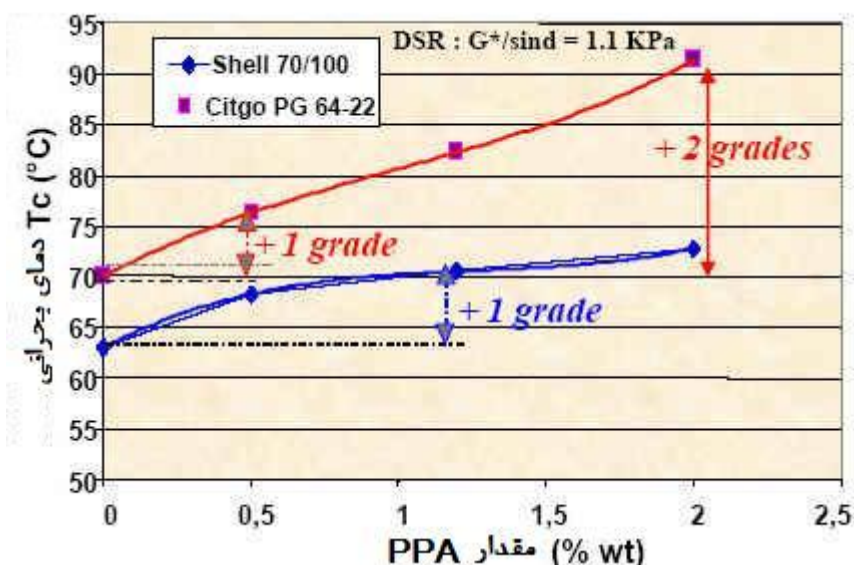
براس دسترسی به خواص فوق ابتدا بدنبال این قابلیتها در قیر میگردیم ولی چون استاندارد های قیر محدود به شرایط فرایندی آن می باشد بنابراین از قیرهایی که تاب سرماپذیری بیشتری داشته باشد استقبال میشود برای افزایش تاب گرما پذیری تولید کنندگان فرایند دمیدن هوا را نیز بکار خواهند برد اما چون انجام اقدامات مذکور برای تامین خواسته ها کافی نیست پای مصرف پلیمرهایی مثل EVA و SBS هم به میان میاید با افزایش تا 4% از پلیمرهای مزبور میتوان تاب حرارتی قیر را بالاتر برد اما اگر مصرف را بیش از 5 درصد برسانیم دمای انعطاف پذیری در سرمای قیر هم اصلاح میشود. اما PPA به تنهایی و یا همراه با SBS نتایج مطلوب تری را میدهد. شکل زیر که قیر پایه آن 35/50 است نشان میدهد که چه تغییراتی در خواص فیزیکی قیر پایه بلحاظ مصرف اصلاح کننده ها بوجود میاید تغییراتی که مورد توجه و علاقه سازندگان آسفالت است :



شکل 10

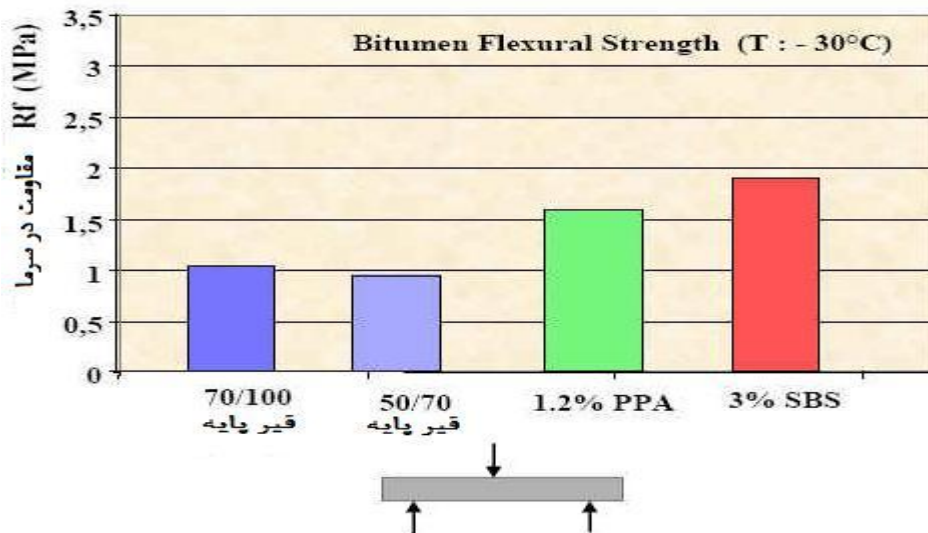
چنانچه ملاحظه میشود 1% PPA کارایی همپراز با 2.5 درصد پلیمر گرانیقیمت SBS از خود نشان میدهد. در عین حال از تاثیر مقدار آسفالتین ها در قیر بخاطر PPA نباید چشم پوشی کرد چراکه درست است قیر اصلاح شده با PPA درصد آسفالتینها را زیادتیر می نماید ولی اگر این قابلیت در قیر پایه وجود داشته باشد تاثیر PPA دو چندان میشود . به شکل 11 نگاه کنید.

شکل 11 - مدول سختی



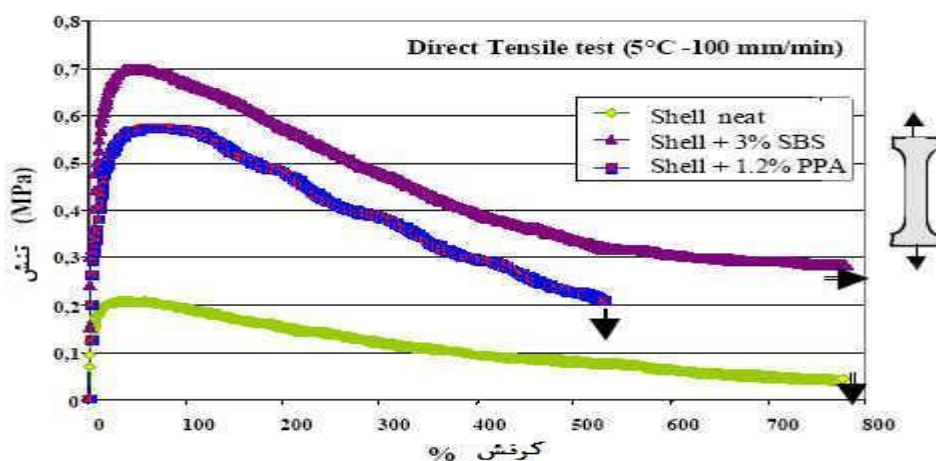
در بهبود خاصیت گرما پذیری بیندرها، در مقادیر مشا به از PPA نتایج بهتری برای قیر با درصد بیشتری از آسفالتین ها بدست میاید ولی برای سرماپذیر کردن قیر ، نوع پلیمر نقش اصلی را ایفا می نماید مثلا SBS از جمله پلیمرهایی است که قابلیت خوبی برای بهبود انعطاف پذیری در سرما دارد . در این مورد نیز PPA با آن رقابت میکند ولی چون امکان اضافه نمودن PPA به هر میزانی وجود ندارد اجبارا با SBS همراه میشود. به شکل 12 توجه نمایید:

شکل 12 - انعطاف پذیری در سرما



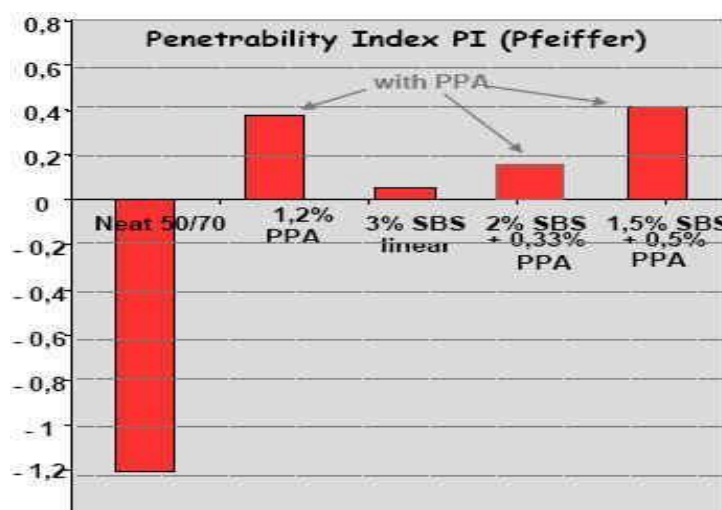
در آزمون تنش کرنش نتایج PPA به مراتب دلگرم کننده تر از نتایج حاصله از قیر اصلاح نشده است در شکل 13 ملحوظ است ، داکتیلیتی قیر اصلاح شده با PPA نسبت به قیر پایه کم میشود اما تاب کششی قیر افزایش می یابد ، در حالی که 3% از پلیمر SBS استفاده میگردد هیچ افتی در داکتیلیتی رخ نمیدهد چه بسا افزایش هم می یابد و در عین حال تاب کششی بیندر نیز زیاد میشود.

شکل 13 - مقاومت کششی



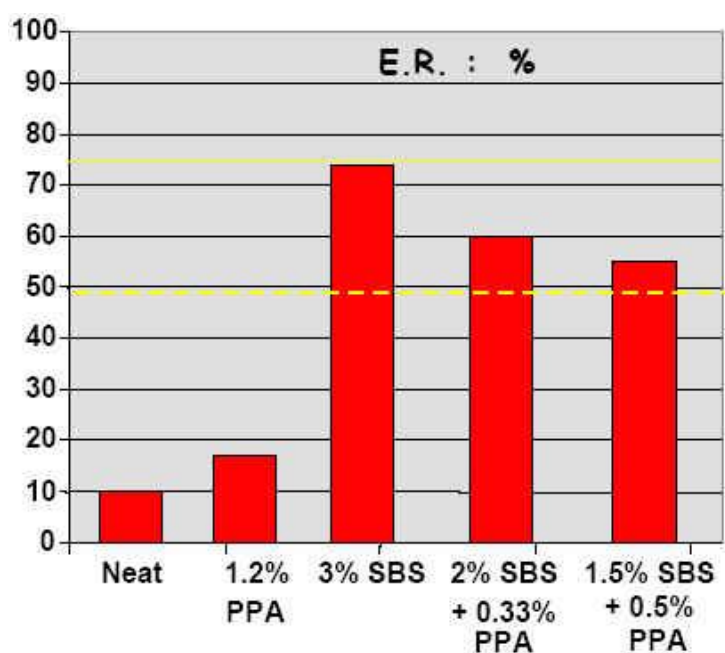
اما در رابطه با اصلاح PI ، پلی فسفریک اسید بهتر از SBS عمل میکند به نحویکه 1.2 درصد PPA شاخص نفوذ پذیری بسیار بالاتری نسبت به 3% استایرن بوتادین استایرن میدهد.

شکل 14 : شاخص نفوذ پذیری



خاصیت کشسانی را نباید از PPA انتظار داشت به همین علت با افزایش پلی فسفریک به قیر حاوی SBS از خاصیت ارتجاعی بوجود آمده توسط آن کاسته میشود.

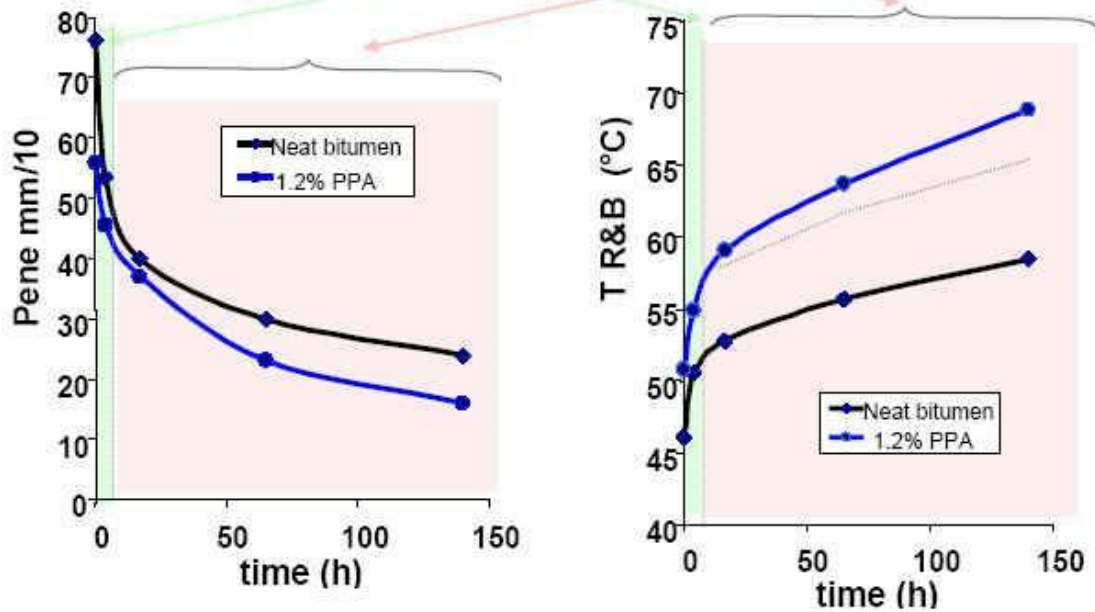
شکل 15 - کشسانی



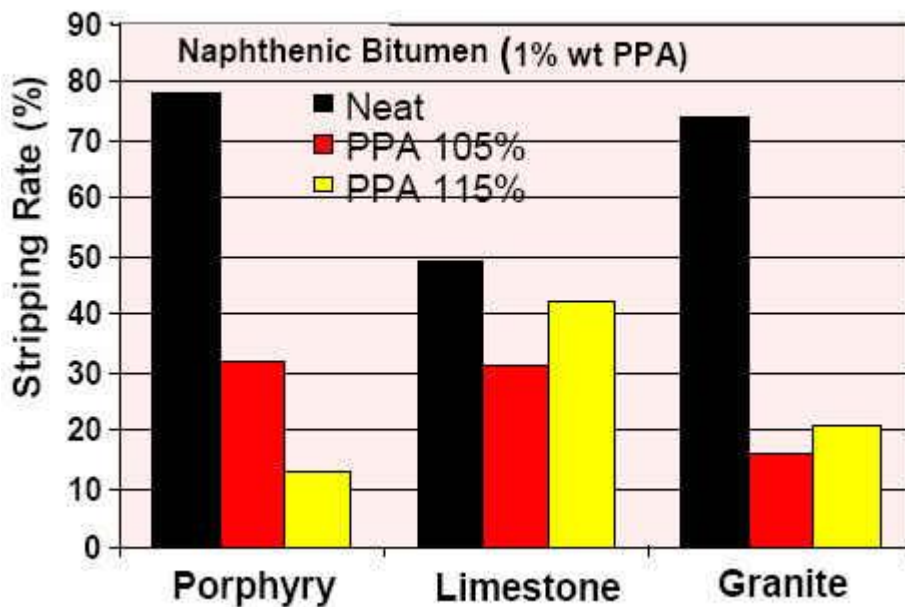
## دوام و بقا

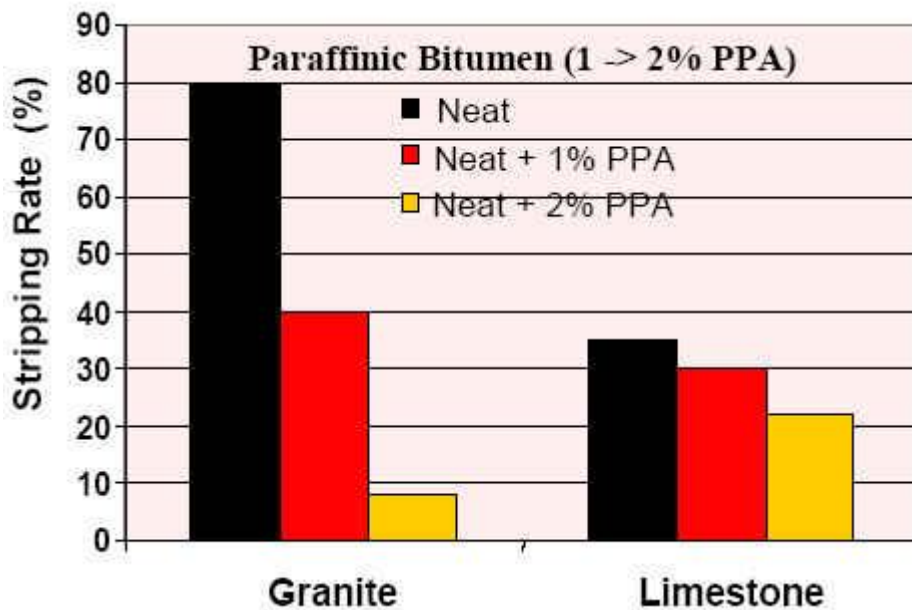
یکی دیگر از پارامترهایی که در قیر جستجو میشود دوام و بقای آن

Aging : 163°C/air (4h) + 90°C/oxygen (-> 140h)

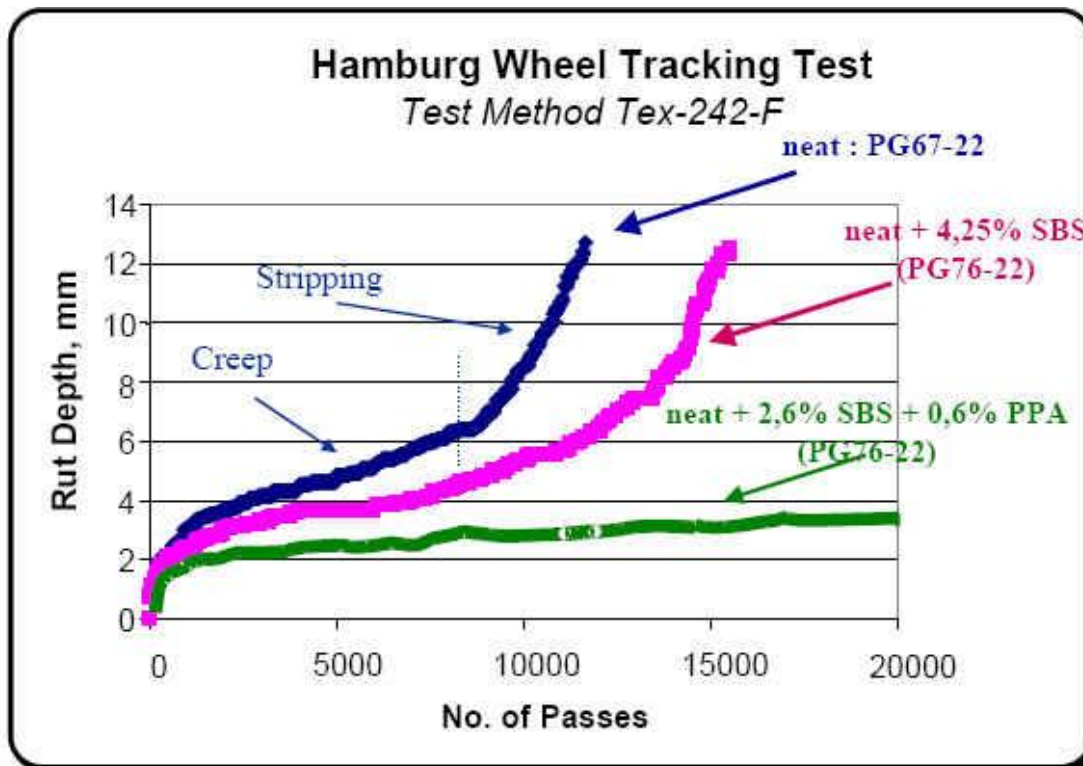


چسبندگی و مقاومت در برابر رطوبت





مقاومت در برابر اثر رد چرخ



به این ترتیب به نظر میرسد کاربرد PPA همراه با SBS میتواند تمامی نیازهای تولید کنندگان آسفالت را تامین کند به همین علت آزمایشاتی روی قیر عربستان انجام گرفته تا این ادعا را اثبات نماید .

PG Grade Achieved	76-22	76-22	76-22	76-22
PPA %	0	0.2	0.4	0.6
Polymer %	4.75%	4.10%	3.75%	3.40%
Brookfield Vis.@ 135	2950	3870	3290	2230
ODSR	1.606	1.532	1.561	1.534
Phase Angle	67.1	64.5	66.2	69.2
Wt. Loss	-0.105	0.21	-0.053	-0.034
RDSR	2.378	2.613	2.569	3.03
PDSR	1198	1126	1422	1276
BBR S Value	125	142	148	143
BBR M Value	0.325	0.335	0.332	0.327
Elastic Recovery	87.50%	86.70%	85.00%	85.00%

جدول 5

PG Grade Achieved	76-22	76-22	76-22	76-22
PPA %	0	0.2	0.4	0.6
Polymer %	4.25	3.75	2.9	2.6
Brookfield Vis.@ 135	2350	2030	1510	1360
ODSR	1.557	1.524	1.366	1.42
Phase Angle	68.7	68.6	78.3	79.4
Wt. Loss	0.012	-0.024	0.23	0.008
RDSR	2.472	2.802	2.281	2.58
PDSR	1424	2038	1804	1934
BBR S Value	138	150	163	172
BBR M Value	0.32	0.31	0.311	0.306
Elastic Recovery	80.00%	77.50%	69.00%	64.00%

جدول 6

PG Grade Achieve	76-16	76-16	76-16	76-10
PPA %	0	0.2	0.4	0.6
Polymer %	5.5	4.4	3.8	3.25
Brookfield Vis.@ 135	2060	1450	1310	1140
ODSR	2.092	1.595	1.414	1.253
Phase Angle	55.8	61.5	67.3	72.2
Wt. Loss	0.11	0.24	0.127	0.049
RDSR	2.327	2.521	2.335	2.296
PDSR	1959	2203	2782	1719
BBR S Value	211	286	291	115
BBR M Value	0.337	0.317	0.312	0.425
Elastic Recovery	85.00%	87.50%	85.00%	82.50%

جدول 7

## بحث و نتیجه گیری

نتایجی که از این آزمایشات بدست آمده میتواند مکانیزمی را برای واکنش PPA با قیر پیش بینی نماید و راهکارهای چگونگی استفاده از PPA را روشن تر کند .....

ادامه دارد

محمد حیدری