Journal of Education and Science
Vol. 27, No.2, 2018, pp. 20-29
ISSN 1812-125X
http://edusj.mosuljournals.com

تحوير الخواص الريولوجيه لإسفلت بيجي كيميائياً باستخدام نظام (كبريت:ايبوكسي)

عمار أحمد حمدون **موفق عايش ربيع**

قسم الكيمياء / كلية التربية /جامعة الموصل

تاريخ الاستلام 2013/03/11 تاريخ القبول 14/05/ 2013

Abstract

There is a growing need for the production of a certain types of asphaltic materials having a good rheological properties compared with the non-modified asphaltic materials, thus many experiments were performed to prepare a modified asphalt that can be used in different fields. This study aimed to modifying asphalt with addition of (epoxy and hardener) according to three steps as follow:-

1.The modification of asphalt with different ratios from epoxy (without adding hardener) in the presence of 1%(Wt%) sulfur at 180ºc for (1 ,2 and 3)hrs.

2.The best sample was obtained from step(1)treated with different ratios of hardener at the same conditions.

3.The step(1)and(2)was repeat in the presence of 0.25%(Wt%) $AlCl_3$ as the catalyst for this treatment and 1%(Wt%) sulfur at 180ºc for(1 , 2 and 3)hrs.

From this work we obtained the asphaltic materials which can be used in paving and mastic according to the measuring of the (ductility,penetration and softening point).

الخلاصة

نظرا للحاجة الماسة لانتاج مواد ذات جدوى اقتصادية كبيرة تتمثل في انتاج مواد اسفلتية ذات مواصفات ريولوجية تختلف عن مواصفات المادة الاسفلتية الاساس و تلائم الاستخدام في مجالات لا يصلح فيها استخدام الاسفلت الاعتيادي,اشتملت هذه الدراسة على معاملة الاسفلت مع المضافات و بمسارات:-

1.معاملة الاسفلت مع نسب مختلفة من الايبوكسي (بدون اضافة المصلد) و بوجود 1% وزنا من الكبريت عند 180مْ و زمن(1,2و3) ساعة

2.عومل افضل نموذج نتج من المعاملة(1) مع نسب مختلفة من المصلد عند نفس الظروف
3.الخطوات اعلاه اعيدت بوجود 0.25% من كلوريد الالمنيوم اللامائي بوصفه حفاز لهذه المعاملة و بوجود 1%وزنا من الكبريت عند 180مْ و زمن(1,2و3) ساعة
تم الحصول من المسارات اعلاه على نماذج اسفلتية ذات مواصفات ريولوجية بالإمكان استخدامها في مجال التبليط و اخرى يمكن استخدامها كمواد مانعة للرطوبة اعتمادا على القياسات التي تم اجرائها (درجة الليونة و النفاذية و الاستطالة)

المقدمة

الاسفلت هو عبارة عن مادة ذات لون اسود او بني غامق غروية ,شبه صلبة وتكون ذات لزوجة عالية في درجة حرارة الغرفة ويتم الحصول عليه من النفط بوساطة عمليات التقطير المختلفة[1] والقير عموما هي المادة الاكثر استعمالا في التبليط بسبب اداء خدمته المتميزة من حيث الثبات و التحمل و مقاومته للماء[2] وان الخمول الكيميائي الذي يتميز به الاسفلت و المتوافق مع خواصه الفيزيائية هو الامر الذي يجعله مؤهلا لاستخدامات واسعة في الصناعة و البناء منذ الازل وان طبيعة الصفات الفيزيائية له هي التي تحدد طبيعة الاستخدام [4,3]ان عملية تحسين اداء الخلطات الاسفلتية ينجز بطرق مختلفة باستخدام المضافات و تمثل البوليمرات المضافات الاكثر استعمالا في التحوير[5] تؤدي عملية تحوير الخواص الريولوجيه للإسفلت بالمواد البوليمرية الى تصلب الاسفلت و تحسين مقاومته تجاه درجات الحرارة لان التصلب الزائد يحسن من مقاومة الاسفلت على تكوين الحفر في المناخ الحار, فضلا عن انه يؤدي الى تحسين اداء الاسفلت بشكل افضل في درجات الحرارة الواطئة, و يلاحظ كذلك انه يحسن خواص التلاصق و التماسك[6] وخلال الثلاثين سنة الاخيرة ازداد ميل الباحثين تجاه استعمال الكبريت لتحسين الاستقرارية والتوافق لمزائج اسفلت بوليمر[7] حيث يعتقد ان الكبريت يرتبط كيميائيا بالبوليمر والاسفلت من خلال تكوين اواصر كبريتيد sulfid bonds (RSR) او كبريتيدات متعددة polysulfide-bonds (RS_XR) كما يعمل الكبريت كعامل تشابك crosslinking[8] ويمكن تقسيم اسلوب المعالجات التي استخدمت من قبل الباحثين الى قسمين رئسيين,الاول استند على اجراء مزج فيزيائي للمضاف مع الاسفلت حيث ان مواصفات الاسفلت الناتج بهذه الطريقة تكون وقتية و تتغير بعد وقت قصير و السبب هو حدوث ظاهرة انفصال الاطوار,اما الثاني فيعتمد على اجراء معالجات كيميائية محفزة وغير محفزة تنتهي بربط المادة المضافة مع المادة الاسفلتية بأواصر كيميائية[10,9] و بالرجوع الى الادبيات نجد العديد من الدراسات التي تناولت عملية تحوير مواصفات الاسفلت بطرق و مضافات مختلفة منها ما قام

به Abraham[11] من دراسة لتحوير المواصفات الريولوجيه للأسفلت حيث قام بعاملة الاسفلت مع نسب مختلفة من الكبريت وعند درجات حرارة متفاوتة و اقل من نقطة غليان الكبريت للمحافظة عليه من التحول الى الحالة الغازية و حصل على نتائج مختلفة ، كما درس Morchan و Lvor[12] تأثير اضافة الكبريت الى الاسفلت فقد حضرا مزيج من (الكبريت–اسفلت)بالمزج عند درجة حرارة 120 مْ و وجدوا ان قياس الاستطالة يزداد عند اضافة (5–20%) وزنا من الكبريت و عند استخدام كمية اكبر من الكبريت فانه يؤدي الى زيادة في المقاومة الحرارية للمزيج اما القحطاني[13] استخدم الكبريت كمادة مضافة للإسفلت و بنسب ودرجات حرارية مختلفة وتمت الاضافة مره فيزيائيا بدون استخدام عامل مساعد و مره اخرى كيميائيا بوجود نوعين من العوامل المساعدة هي(كاربونات الكالسيوم و كلوريد الالمنيوم اللامائي) وتم الحصول على مزائج متجانسه و ذات مواصفات جديدة اما jianying [14] وجماعته فقد درسوا تأثير محتوى الايبوكسي على الخواص الريولوجيه للأسفلت واظهرت الدراسة نتائج ممتازة لمواصفات الاسفلت المعامل من حيث المقاومة الجيدة لدرجات الحرارة الواطئة و العالية و التحسن في خواص اللزوجة واستخدمت اللهيبي[15] نوع من اللواصق و الكبريت كمواد محسنة للخواص الريولوجيه للأسفلت واستطاعت في الحصول على قيم النفاذية و الاستطالة و درجة الليونة ضمن مدى مواصفات اسفلت التبليط العراقي .

الجزء العملي

اولا:– معاملة الاسفلت مع الايبوكسي

تضمنت عملية معاملة الاسفلت مع الايبوكسي مسارات عده و هي:–

1– اخذ وزن معين من الاسفلت و عومل مع نسب وزنية مختلفة من الايبوكسي (0.125 ,0.25 ,0.5 و 0.75)%, عند درجة حرارة 180مْ و بوجود 1% وزنا من الكبريت و بأزمان(2,1 و3) ساعة .وتم اضافة الايبوكسي من خلال اذابته بالكلورفورم (5 مل) لتجنب حدوث اي تكتلات للايبوكسي اثناء الاضافة.

2– اخذ افضل نموذج ناتج من المعاملة رقم (1) وعومل مع نسب مختلفة من المصلد(Hardener) [0.062 و 0.125]% بوجود 1% وزنا من الكبريت عند درجة حرارة 180مْ و بازمان (2,1 و3)ساعة , علما انه تم اضافة الايبوكسي و المصلد بعد اذابتهما بالكلورفورم (5 مل).

3- تم اعادة المعاملتين (1 و2) مع اضافة 0,25% وزنا من حفاز كلوريد الالمنيوم اللامائي تحت نفس الظروف.

ثانيا:- تحديد مواصفات المواد الاسفلتية الاصل و المعاملة

تم تحديد المواصفات للمواد الاسفلتية الاصل و المعاملة و شمل ذالك قياس كل من النفاذية[16] و الاستطالة[17] و درجة الليونة[18] وحساب دليل الاختراق(PI)[19] لجميع النماذج.

ملاحظة:

[الايبوكسي و المصلد المستخدم هو من نوع , Eaglestar /epoxysteel, part No. E- ESO70 made in USE] و المتوفر في الاسواق المحلية

النتائج و المناقشة

تعد عملية معاملة المواد الاسفلتية مع المضافات البوليمرية فيزيائيا و كيميائيا واحدة من اهم الطرق المستخدمة لتحسين خواص الاسفلت, تستخدم هذه الطرق في المعاملة من اجل زيادة مقاومة الاسفلت لعوامل الجو المختلفة من حرارة و برودة و الجدول(1)يمثل نتائج معاملة الاسفلت مع الايبوكسي.

جدول (1)المواصفات الريولوجيه للإسفلت المعامل مع نسب مختلفة من الايبوكسي عند درجة (180)مْ وبوجود 1% وزنا من الكبريت و زمن (2,1و3) ساعة

النماذج	الزمن ساعة	الايبوكسي Wt%	درجة الليونه م	النفاذية ملم. 100غم.5ثا 25. م	الاستطالة سم.25 م	دليل الاختراق(PI)
0	-----	-----	52	35	100+	-1.469
1	1	0.125	53	45	100+	-0.717
2	2	0.125	56	36	100+	-0.542
3	3	0.125	61	30	100+	0.065
4	1	0.25	56	23	100+	-1.394
5	2	0.25	60	24	100+	-0.552
6	3	0.25	55	26	100+	-0.379
7	1	0.5	55	25	100+	-1.449
8	2	0.5	75	30	100+	1.608
9	3	0.5	54	42	35	-0.644
10	1	0.75	54	40	100+	-0.749
11	2	0.75	55	30	100+	-1.115
12	3	0.75	60	25	100+	-0.476

نلحظ من الجدول(1) ان عملية معاملة الاسفلت مع الايبوكسي قد ادى الى الحصول على نماذج ذات قيم استطالة ممتازة لأغلب النماذج باستثناء النموذج رقم (9) حيث انهارت فيه قيم الاستطالة بشكل كبير جدا مع العلم ان قيم النفاذية و الليونة لهذا النموذج لا تزال ضمن القيم المقبولة لأسفلت التسطيح و كما هو واضح من الجداول (5 و7) التي تبين مواصفات الأسفلت المستخدم في أغراض مختلفة. وعند معاملة الأسفلت مع المصلد تحت نفس الظروف تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (2) .

الجدول(2) المواصفات الريولوجيه للاسفلت المعامل مع %(0,125) وزنا من الايبوكسي ونسب مختلفة من المصلد عند درجة (180)ﺩ وبوجود 1% وزنا من الكبريت و زمن (2,1و3) ساعة

النماذج	الزمن ساعة	الايبوكسي Wt%	المصلد Wt%	درجة الليونة ﺩ	النفاذية ملم. 100غم،5ثا،25ﺩ	الاستطالة سم،25ﺩ	دليل الاختراق(PI)
13	1	0.125	0.062	53	25	100+	−1.865
14	2	0.125	0.062	55	24	100+	−1.520
15	3	0.125	0.062	59	15	100+	−1.524
16	1	0.125	0.125	55	24	100+	−1.520
17	2	0.125	0.125	59	21	100+	−0.976
18	3	0.125	0.125	55	14	100+	−2.363

نلحظ من الجدول (2) ان عملية معاملة الاسفلت مع افضل نسبة تم الحصول عليها من المعاملة (1) ونسب مختلفة من المصلد(1 : 0,5) و (1 : 1) (ايبوكسي : مصلد) قد ادت الى انخفاض في قيم النفاذية مع بقاء قيم الاستطالة, وتم استخدام هذه النسب اعتمادا على ان النسبة المستخدمة لمزيج الايبوكسي هي (1 : 1) وكما هو مدون على العبوة .علما انه كنا قد اخذنا زيادة من المصلد نسبة الى الايبوكسي ولاحظنا تدهور النتائج بشكل كبير وربما يعزى ذلك الى ان عملية اضافة المصلد الى الايبوكسي أدت الى نشوء بوليمر ذا وزن جزيئي كبير أثر بدوره على قيم النفاذية ودرجة الليونة .

وعند مفاعلة الايبوكسي بدون المصلد تحت نفس الظروف وبوجود 0.25% من كلوريد الألمنيوم اللامائي كحفاز تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (3).

لجدول(3) المواصفات الريولوجيه للاسفلت المعامل مع نسب مختلفة من الايبوكسي عند درجة (180)مْ وبوجود 1% وزنا من الكبريت و 0.25% وزنا من $AlCl_3$ وزمن (2,1و3) ساعة.

النماذج	الزمن ساعة	الايبوكسي %Wt	درجة الليونة مْ	النفاذية مم. 100غم،5ث،25 مْ	الاستطالة سم،25مْ	دليل الاختراق (PI)
19	1	0.125	53	30	95	-1.540
20	2	0.125	54	29	87	-1.389
21	3	0.125	60	27	80	-0.330
22	1	0.250	57	31	100+	-0.642
23	2	0.250	60	25	100+	-0.476
24	3	0.250	66	22	100+	0.333
25	1	0.500	52	32	95	-1.640
26	2	0.500	54	25	88	-1.655
27	3	0.500	60	21	52	-0.792
28	1	0.750	62	32	35	-0.268
29	2	0.750	62	22	30	-0.350
30	3	0.750	61	22	27	-0.529
31	1	1.000	64	21	29	-0.088
32	2	1.000	66	20	36	0.156
33	3	1.000	67	18	24	0.129

ان اختيار نسبة 0.25% وزنا من الحفاز تم بعد اختبار عدة نسب من الحفاز حيث لاحظنا أن القيم الأعلى المستخدمة من الحفاز أدت الى حصول تكتلات في المزيج لذلك تم اختيار هذه النسبة كنسبة مثالية لهذه المعاملات.

نلحظ من الجدول اعلاه ان عملية اضافة المصلد بوجود الحفاز قد ادت الى تدهور المواصفات الريولوجيه للأسفلت ولمعظم النماذج علما انه قد تم الحصول على بعض النماذج الجيدة وخاصة النموذج رقم (22) , ويعتقد ان عملية الالكلة التي حدثت بوجود العامل المساعد (عملية محفزة كيميائيا) قد أثرت بشكل سلبي على خواص الاسفلت وخاصة كلما زادت نسبة الايبوكسي المضاف .

وبعد ذلك تم مفاعلة افضل نسبة مستخدمة من الايبوكسي 0.25% وزنا مع نسب مختلفة من المصلد وتحت نفس الظروف من استخدام الكبريت والحفاز و زمن (2,1 و3) ساعة و الجدول (4) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

الجدول(4) المواصفات الريولوجيه للأسفلت المعامل مع نسب مختلفة من الايبوكسي والمصلد عند درجة (180)مْ وبوجود 1% وزنا من الكبريت و 0.25%وزنا من AlCl3 و زمن (2,1و3) ساعة

النماذج	الزمن ساعة	الايبوكسي Wt%	المصلد Wt%	درجة الليونه ْم	النفاذية ملم. 100غم،5 ث،25 ْم	الاستطالة سم.25 ْم	دليل الاختراق (PI)
34	1	0.250	0.125	60	28	100+	-0.259
35	2	0.250	0.125	61	24	100+	-0.369
36	3	0.250	0.125	65	25	64	0.411
37	1	0.250	0.250	68	28	70	1.140
38	2	0.250	0.250	64	24	81	0.161
39	3	0.250	0.250	65	25	52	0.411
40	1	0.250	0.500	62	25	72	-0.112
41	2	0.250	0.500	63	25	95	0.065
42	3	0.250	0.500	72	22	60	1.276
43	1	0.250	0.750	60	24	64	-0.552
44	2	0.250	0.750	72	21	34	1.186
45	3	0.250	0.750	62	22	46	-0.350
46	1	0.250	1.000	66	21	32	0.246
47	2	0.250	1.000	69	21	30	0.727
48	3	0.250	1.000	72	18	31	0.897

نلحظ من الجدول (4) ان هذه العملية لم تؤدي الى تحسين كبير في مواصفات الاسفلت المعالج حيث ان معظم النماذج شهدت تدهورا في قيم الاستطالة وبشكل غير منتظم .ان الارتفاع في نسبة المضاف الممزوجة مع الاسفلت تؤدي الى انتاج انظمة اسفلتية ذات خواص ريولوجيه اقل جوده من النسب الاقل. ونلحظ من الدراسة ان تأثير الكبريت على الأنظمة المحورة يكمن في اعطائه مرونة للأنظمة المحضرة. فضلا عن ذلك فان درجة الحرارة المستخدمة (180مْ) تعمل على احداث انشطار في الحلقة الثمانية للكبريت S8 و تكوين جذور حره فعاله قادرة على التفاعل مع المادة الإسفلتية مما يؤدي على حدوث تشابك بينهما و بالتالي احداث تحوير في الخواص الريولوجيه للإسفلت[22,21,20] وان استخدام 1% من الكبريت جاء اعتمادا على دراسات سابقه اثبتت ان هذه النسبة افضل نسبة بالإمكان استخدامها لتحوير مواصفات الاسفلت الريولوجيه[15].وعليه وبالرجوع الى الجداول (5 و7) نجد ان هناك بعض النماذج المعالجة يمكن استخدامها كأسفلت تبليط بعد اخضاعها للاختبارات الهندسية ونماذج اخرى بالإمكان استخدامها كماستك مانع للرطوبة .كما ان لدينا دراسة للاستفادة من بعض النماذج المحضرة ذات المحتوى الاسفلتي العالي من اجل تحضير كاربون منشط لما لهذه المادة من اهمية كبيرة في عملية الحد من التلوث البيئي.

جدول(5)المواصفات القياسية الامريكية (ASTM(D491-41 للاسفلت المستخدم لانتاج الماستك(23)

القياسات الريولوجيه	الحد الادنى	الحد الاعلى
درجة الليونة(مْ)	54	65
النفاذية,ملم(100غم,5ثا,25مْ)	20	40
الاستطالة(سم,25مْ)	15	__

جدول (6) المواصفات القياسية العراقية للاسفلت المستحدم في التسطيح[24]

القياسات الريولوجيه	الحد الادنى	الحد الاعلى
درجة الليونة(مْ)	57	66
النفاذية,ملم(100غم,5ثا,25مْ)	18	40
الاستطالة(سم,25مْ)	10	__

جدول (7) المواصفات القياسية العراقية للاسفلت المستخدم في التبليط(25)

القياسات الريولوجيه	الحد الادنى	الحد الاعلى
درجة الليونة(مْ)	51	62
النفاذية,ملم(100غم,5ثا,25مْ)	40	50
الاستطالة(سم,25مْ)	100+	__

المصادر

1- Zhang,L.and Greenfield M. L,"Effects of polymer modification on Properties and microstructure of model asphalt systems" energy &fuels, Vol .22, pp. 3363-3375, (2008).

2- Polacco, G. Stastna, J.,Biondi, D. Antonelli, F., vlachovicova, Z.and Zanzotto,L., "Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers". J .of colloid and interface science, vol. 280, pp.366-373, (2004).

3- LesueurD., "The Colloidal Structure of Bitumen:Consequences on the Rheology and on the Mechanisms Modification" ,Advances in colloid and Interface,p.145,28-42, (2009).

4- "Introduction To Asphalt ",Asphalt institute manual series No.5(MS-5) P.2,9-11 ,14,61, (2001).

5- B. Shirkav, Hadav and Institute for Color Science and Technology,"Bitumen Modification with Polysulphide Polymer Prepared from Heavy End Waste " Iranian polymer journal .19(5) ,2010 p.3663-373

6- Awwad M.T and Shabeeb L., "The use of poly ethylene in hot asphalt mixture ",J.Appl.and Sci.,vol4,pp.390-396, (2007).

7- Kelly, K.P.; Butler, J.R.,"Method of preparation of stable bitumen Polymer compositions".US Patent,No.6, 180697,Fina Technology, (1999).

8-Guian,W., Yong,Z., Yinxi,Z., Kang,S. and Yongzhong,F., "Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts".Polymer testing,Vol.21,pp.295-302, (2002).

9- الدبوني ,ع. أ. , صالح, ل. ع و العكيدي , ش. س.,"تأثير اضافة البولي اثلين على الثبوتية الثرموداينميكية لمزائج (اسفلت-كبريت)" , علوم الرافدين , المجلد, 1, العدد 3. ص57-65, (2005).

10- AL_ Frakh, Abu shihada,A.A.,chem.Abst. vol. 96, (1982).

11- Abraham, H., "Asphalt and ailled substances" ,6th , NewYork, Vol 1.p.178, (1961).

12- Lvov, O. N. and Movchan, N. I. Vision Lvov Politelch. Inst, 155, 46, chem. Abst., 96:222296x, (1981)

13- القحطاني,أ.ع.,"تحوير المواصفات الريولوجية للاسفلت – تأثير المعالجات الكيميائية على الثبوتية الثرموداينميكية في مزائج اسفلت-كبريت",رسالة ماجستير , جامعة الموصل, (2002).

14- Peiliang,C., Jianying, Yu and Shuanfa , C.,"Effects of epoxy resin contents on the rhelogical properties of epoxy-asphalt blends [4] , Journal of applied Polymer Science ,Vol. 118 , pp.3678-3684, (2010).

15- اللهيبي ,س.ع. ص., "تأثير بعض المضافات البوليميرية على المواد الاسفلتية و مجال الاستفادة منها" , رسالة ماجستير , جامعة الموصل, (2012).

16- ASTM, Part II, (D_{36-70}), P.27, (1972).

17- ASTM, Section 4, (D_{5-83}),P .97, (1986).

18- ASTM, Section 4, (D_{5-85}),P .127, (1986).

19- Traxler, R.N.,"Asphalt its Composition ,Properties in Uses, ",Haff,Ltd.,London,p.3,72-73, (1961).

20- Considine, G. D., “Encyclopedia of Chemistry”. 4th ed., John Willey and Sons, Inc, New York, p.1570, (2005).

21 - مصطفى، أ. ع. والمختار، س. ع. "الكيمياء اللاعضوية والتناسقية"، جامعة الموصل، ص 227-228، (1988).

22- Cotton, F. A., Wilkson, G., “Advanced Inorganic Chemistry”. 5th ed., John Willey and Sons, Inc, New York, pp.494-499, (1988).

23- ASTM,Part II,(D_{491-41}),p.250-251, (1969).

24- المواصفات القياسية رقم 1196 العام 1988 الصادرة عن الجهاز المركزي للقياس والسيطرة النوعية عن القير المستعمل في التسطيح .

25- مواصفات هيئة الطرق والجسور (S.O.R.B) جمهورية العراق – وزارة الاسكان والتعمير –قسم الدراسات والتصاميم – بغداد – 1990 .