

تعیین تغییرات توزیع وزن مولکولی قیر با تابع رئولوژیکی دلتا

Determination of Bitumen Molecular-weight Distribution via its Delta Rheological Function

علی اکبر یوسفی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۱/۹/۲۳، پذیرش: ۸۲/۴/۱۴

چکیده

در این پژوهش، توزیع وزن مولکولی قیر پایه و تغییرات آن در نمونه شاهد با استفاده از داده‌های تجربی رئولوژیکی زاویه فاز محاسبه و مدل دلتا (زاویه فاز) ارائه شده توسط استاستنا و همکاران از راه محاسبه زمانهای آسایش با استفاده از داده‌های تجربی رئولوژیکی هر دو قیر مطالعه شد. با توجه به توزیع وزن مولکولی محاسبه شده مشخص شد که گونه‌های مولکولی سازنده قیر هر دو نوع تغییر افزایش و کاهش وزن مولکولی یا اندازه تجمعات مولکولی (خوشه‌ها) را طی اختلاط در دمای بالا تحمل می‌کنند. از آنجا که این گونه محاسبات قبلاً در مورد قیر پایه و شاهد انجام نشده بود، مشاهده کاهش وزن مولکولی یافته جدیدی است که در مطالعه رفتار قیرهای پلیمری باید در نظر گرفته شود. با توجه به غیرمخرب بودن این روش و عدم استفاده از حلال در تحلیل ساختار قیر، این روش را می‌توان به سهولت برای کنترل کیفیت و ساختار قیرها در حین تولید در پالایشگاه‌ها، تعیین عمر مفید مصالح ساخته شده از قیر و تغییرات ایجاد شده در کیفیت قیر مصرف شده بکاربرد.

واژه‌های کلیدی

قیر، رئولوژی، روش دلتا،
توزیع وزن مولکولی، زاویه فاز

مقدمه

(زمانهای آسایش) و در نتیجه در توابع رئولوژیکی ماده مانند گرانروی یا مدولهای کشسان (G') و اتلاف (G'') دارند. تعیین خواص رئولوژیکی از روی توزیع وزن مولکولی روشی مستقیم بوده و بسادگی می‌توان مدول آسایش با $G(t)$ نمونه و حتی طیف آسایش آن را با

توزیع وزن مولکولی مواد ویسکوالاستیک مانند پلیمرها نقش اصلی را در تعیین خواص رئولوژیکی این مواد دارد. مولکولهای دارای وزن مولکولی معین سهم مشخصی در برهم کنشهای بین مولکولی و رهایی از تنشهای مکانیکی اعمال شده به ماده ویسکوالاستیک

Key Words

bitumen, rheology,
delta method,
molecular weight distribution,
phase angle

در این معادلات t زمان و ω فرکانس است. در هر مورد پس از داشتن مدول آسایش، طیف آسایش ($H(\lambda)$) با تقریب قابل محاسبه است:

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) d\lambda = \int_0^{\infty} H(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) d \ln \lambda \quad (5)$$

در این معادله λ زمان آسایش است. حتی از این روش با حذف مدول آسایش از محاسبات می توان تک تک توابع رئولوژیکی را به طیف آسایش ربط داد که برای اختصار معادلات مزبور در اینجا درج نمی شوند.

روشهای رئولوژیکی دیگری نیز وجود دارند که به روشهای G^* (مدول مختلط) و دلتا (δ ، زاویه فاز) مشهورند. در این دو روش از راه برازش مدل‌های ناپیوسته مدول مختلط و زاویه فاز در داده‌های رئولوژیکی و یک شبه طیف (pseudospectrum) می توان به توزیع وزن مولکولی دست یافت و نیازی به عملیات پیچیده و زمانبر محاسبه طیف آسایش و محاسبه مجدد داده‌های تجربی نیست. از طرفی، تابع دلتا نسبت به مدول مختلط حساسیت بیشتری به تغییرات وزن مولکولی و ساختاری دارد. از این رو، روش دلتا نسبت به دیگر روشهای رئولوژیکی از مزایای زیادی برخوردار است.

کروماتوگرافی ژل تراوایی همیشه در حالت محلول انجام می شود. قیر از نظر ساختاری با پلیمرهای مصنوعی متفاوت است و بین اجزای آن برهم کنشهای فیزیکی وجود دارد که در پلیمرها وجود ندارد. حل شدن قیر باعث بروز مشکلاتی در تجزیه و تحلیل ساختار فیزیکی واقعی آن می شود. در مجاورت یک حلال برهم کنشهای موجود در بین برخی اجزای قیر (آسفالتن‌ها در ساختار ژل) از بین می رود و تصویر متفاوتی از ساختار آن بدست می آید. حل کردن قیرهای پلیمر در حلالی مانند تتراهیدروفوران (THF) نیز به استخراج روغنهای جذب شده از فاز پلیمر منجر می شود. از آنجا که در ناحیه ویسکوالاستیک خطی (LVE) ساختار مواد به هم نمی ریزد، بدست آوردن توزیع وزن مولکولی از اندازه گیریهای رئولوژیکی در این ناحیه می تواند جالب توجه باشد.

همان طور که اشاره شد، داده‌های رئولوژیکی بطور وسیعی در محاسبه توزیع وزن مولکولی (MWD) پلیمرهای خطی بکار رفته‌اند [۱-۱۴]. با آنکه قیر ساختار بسیار پیچیده‌ای دارد اندازه گیریهای رئولوژیکی بخوبی در محاسبه MWD قیرهای خالص و اصلاح شده با پلیمر بکار برده شده‌اند [۱۵-۲۰]. در این مراجع MWD قیر بدست آمده از GPC، آزمایشهای رئولوژیکی و محاسبات مقایسه شده‌اند. ملاحظه شده است که GPC به وزنهای مولکولی کم حساس است، روش رئولوژیکی از دقت زیادی در محدوده وزنهای مولکولی زیاد برخوردار

دانستن توزیع وزن مولکولی محاسبه کرد. این ملاحظات نشان دهنده وجود ارتباط بین حوزه‌های فرکانس یا سرعت برش و وزن مولکولی و امکان تبدیل بین این دو حوزه بسیار متفاوت است. این نوع محاسبات نسبتاً ساده‌اند ولی اهمیت صنعتی شایانی ندارند. در حالی که عکس این عملیات یعنی استخراج توزیع وزن مولکولی از داده‌های رئولوژیکی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. در جهت عکس باید ابتدا از داده‌های رئولوژیکی مدول آسایش یا طیف آسایش را بدست آورد. از نظر عملیات ریاضی این کار مانند تعیین یک انتگرال (طیف آسایش) از جواب آن (مدول آسایش) است (معادله ۵). بنابراین، جواب حاصل (تابع اولیه محاسبه شده یا همان طیف آسایش) منحصر بفرد نیست و جوابهای متعددی بدست می آیند. از راه محاسبه مجدد توابع رئولوژیکی و مقایسه آنها با داده‌های تجربی و تکرار عملیات برای به حداقل رساندن اختلاف، تنها در محدوده داده‌های تجربی استفاده شده، به صحت طیف آسایش محاسبه شده می توان پی برد. این نوع مسائل در ریاضی به نام مسائل ill-posed مشهوراند و حل آنها نیاز به تقریبهایی خاصی مانند تقریب تیخونف دارد. در مراجع مختلف بطور مفصل به این موضوع پرداخته شده است [۱-۱۴]. ملموسترین و ساده‌ترین مثال تعیین وزن مولکولی پلیمرها از گرانروی ذاتی $[\eta]$ آنها به کمک معادله مشهور مارک-هوینک $[\eta] = KM^\alpha$ است. در این معادله K و α ضرایب ثابت ماده‌اند. از این روش M_V بدست می آید که به وزن مولکولی متوسط وزنی (\bar{M}_W) بسیار نزدیک است. ولی، تعیین توزیع وزن مولکولی یک نمونه پلیمری از راه رئولوژی کار بسیار پیچیده‌تری است و نیاز به دانستن همه پاسخهای مکانیکی ماده (طیف آسایش) دارد. ارتباط توابع مختلف رئولوژیکی با مدول آسایش و طیف آسایش را با معادلات پیوسته و ناپیوسته می توان نشان داد. در اینجا حالت‌های پیوسته معادلات ارتباط دهنده (رئولوژی - توزیع وزن مولکولی) برای مدولهای کشسان و اتلاف نشان داده می شوند (معادلات ۴-۱):

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin(\omega t) dt \quad (1)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos(\omega t) dt \quad (2)$$

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G'(\omega)}{\omega} \sin(\omega t) d\omega \quad (3)$$

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G''(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega \quad (4)$$

حداقل موضعی در این منحنیهاست. μ_k در غلظتهای زیاد پلیمر صفر است، همان طور که در مورد نمونه‌های زان زوتو و همکاران [۱۶] مشاهده شده است.

تعیین توزیع وزن مولکولی سیستمهای پیچیده مانند قیر با روشهایی مانند کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) کار ساده‌ای نیست. حداقل می‌توان گفت در یک مرحله نمی‌توان این کار را انجام داد. همان طور که اشاره شد، زاویه فاز (δ) حساسترین تابع رئولوژیکی به تغییرات ساختاری و توزیع وزن مولکولی و ساختارهای فیزیکی و شیمیایی مواد است. در گذشته از این روش برای محاسبه تغییرات ساختاری قیرهای پلیمری استفاده شد [۱۸-۲۰]. آنچه در آن محاسبات در نظر گرفته نشده بود تغییرات ساختار قیر خالص (شاهد) در اثر گرمایش و اختلاط بود. برای لحاظ کردن این تغییرات، در این مقاله سعی شده است تا با تهیه قیر شاهد و مقایسه خواص رئولوژیکی آن با قیر پایه، این تغییرات بطور کمی محاسبه شود. از این رو، روش دلتا که قبلاً تشریح شده است برای محاسبه توزیع وزن مولکولی قیر پایه و شاهد بکاربرده شده و از مقایسه آنها تغییرات ساختاری حاصل نتیجه گیری شده است.

تجربی

مواد و دستگاهها

قیر استفاده شده در این پژوهش از شرکت Ultramar واقع در شهر کبک کانادا تهیه شده که درجه کارایی آن برابر ۵۸-۲۸ است. از دستگاه رئومتر Bohlin CVO برای اندازه گیریهای رئولوژیکی استفاده شده است.

روشها

اختلاط

اختلاط قیر در یک مخلوط کن معمولی مجهز به همزن چهارپره ای به مدت یک ساعت در دمای 163°C انجام شد. سپس، از طریق شیر تخلیه زیر مخلوط کن، قیر به داخل ظروف فلزی قرار گرفته در آب سرد منتقل شد. برای جلوگیری از تغییرات ساختاری ظرف دارای نمونه در داخل یخچال قرار داده شد.

تجزیه رئولوژیکی

اندازه گیریهای رئولوژیکی به وسیله دستگاه رئومتر با استفاده از صفحات موازی دارای قطر ۱۰، ۱۵ و ۴۰ mm بسته به دمای آزمایش انجام شد. فرکانس اندازه گیریها در گستره ۰/۰۰۲ تا ۱۲۵ rad/s قرار داشت. قبل از آزمایشها، برای اطمینان از قرار گرفتن اندازه گیریها در ناحیه

است. در واقع، پیک بزرگتر واقع در ناحیه وزنه‌های مولکولی کم را می‌توان به تفکیک مولکولهای سبک از ذرات آسفالتن نسبت داد. از آنجا که GPC به اجزای سنگین قیر کمتر حساس است، نمی‌توان به وسیله آن این تغییرات آسفالتن را تشخیص داد. مزیت ذکر شده دیگر قابلیت روش رئولوژیکی در تشخیص آسایش بین سطحی است که خود را به صورت یک پیک منفی در شبه طیف نشان می‌دهد، در حالی که GPC اطلاعاتی درباره این پدیده بدست نمی‌دهد. بر پایه مشاهدات یاد شده، داده‌های رئولوژیکی قیرهای اصلاح شده و خالص برای بدست آوردن اطلاعات وزن مولکولی فراروش شده‌اند. بنا بر عقیده زان زوتو و همکاران [۱۵، ۱۶] زاویه فاز از مدول مختلط به تغییرات وزن مولکولی حساستر است. با استفاده از قاعده حرکت مارگونه دوگانه [۴] زاویه فاز را با معادله زیر می‌توان به توزیع وزن مولکولی ربط داد:

$$\delta(\omega) = \int_0^{\infty} W(M')c(M', \omega)dM' \quad (6)$$

در این معادله $W(M')$ و $c(M', \omega)$ به ترتیب تابع توزیع وزن و زاویه فاز تک پراکنده و فرکانس است. با استفاده از تابع Heaviside و فرضهای زیر:

$$M' = k10^{-ax}, \quad x = \log \omega \quad (7)$$

برای یک تابع توزیع وزن مولکولی بهنجار ($W(M')$) خواهیم داشت:

$$\delta(\omega) = 1 - \int_{M = k10^{-ax}}^{\infty} W(M')dM' \quad (8)$$

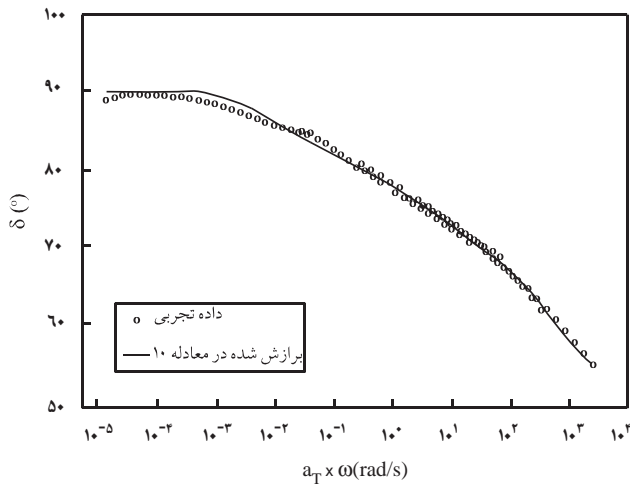
که در این معادلات M' وزن مولکولی و a و k ثابت‌اند. با دیفرانسیل گیری به کمک فرمول لایبنتز معادله ۹ بدست می‌آید:

$$W(M') = - \frac{10^{ax}}{ak \ln 10} \frac{d\delta}{dx} \quad (9)$$

در حالی که $M' = k10^{-ax}$ است. در مقاله دیگری استاستنا و همکاران [۱۸] مدل نایبوسته‌ای را برای زاویه فاز قیرها پیشنهاد کرده بودند:

$$\delta(\omega) = 90 - \frac{1}{\beta} \left(\sum_{k=1}^n \arctan(\omega \lambda_k) - \sum_{k=1}^m \arctan(\omega \mu_k) \right) \quad (10)$$

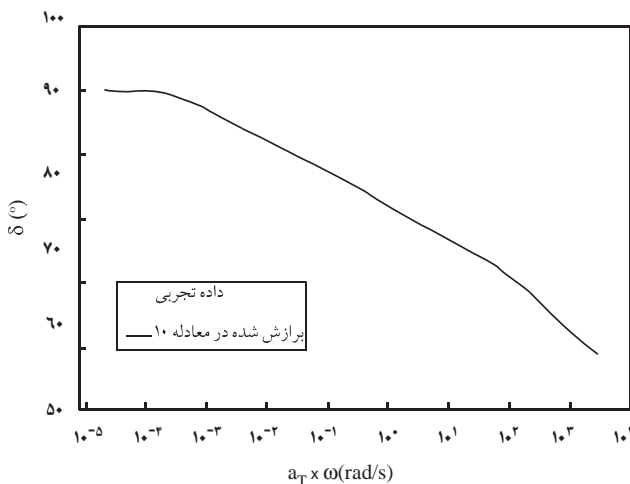
در این معادله λ_k و μ_k زمانهای آسایش و m و n ثابت‌اند. λ_k^{-1} نشان دهنده موقعیت یک حداکثر موضعی مثبت در منحنیهای $d\delta/d\log\omega$ در برابر $\log\omega$ است در حالی که μ_k^{-1} نشان دهنده موقعیت



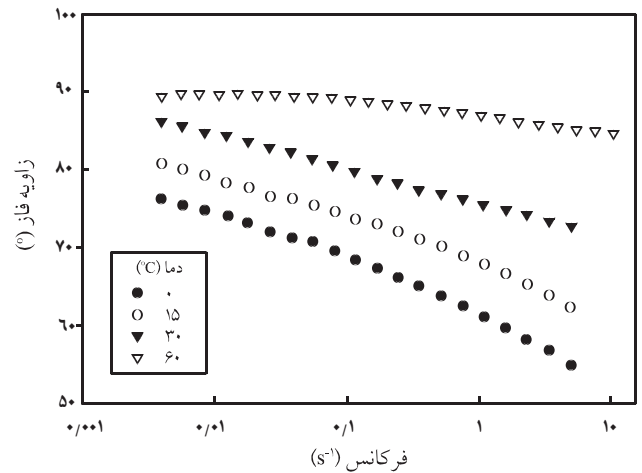
شکل ۳- منحنی مادر زاویه فاز قیر پایه و منحنی برازش یافته طبق مدل معادله ۱۰.

نمی‌شود. نکته جالب توجه درباره ضرایب جابه‌جایی این است که این ضرایب برای قیر شاهد نسبت به قیر پایه بزرگتر است. این موضوع نشان‌دهنده تغییرات ساختار فیزیکی شدیدتر قیر شاهد با دما در مقایسه با قیر پایه است. در عین حال، به دلیل انطباق خوب داده‌های مختلف در دماهای متفاوت می‌توان نتیجه گرفت که اصل انطباق دما - زمان به خوبی برای این دو سیال صدق می‌کند.

پس از بدست آوردن منحنیهای مادر، معادله ۵ به ترتیب با $n=11$ و $n=12$ و $m=0$ در منحنی مادر زاویه فاز برازش شد و به ترتیب ۱۱ و ۱۲ زمان آسایش برای قیر شاهد و پایه بدست آمد. زمانهای آسایش حاصل در جدول ۲ ارائه شده‌اند. به دلیل حفظ اختصار از توضیح کامل عملیات ریاضی در اینجا خودداری می‌شود. آنچه قابل توجه است تکرار یا



شکل ۴- منحنی مادر زاویه قیر شاهد و منحنی برازش یافته طبق مدل معادله ۱۰.

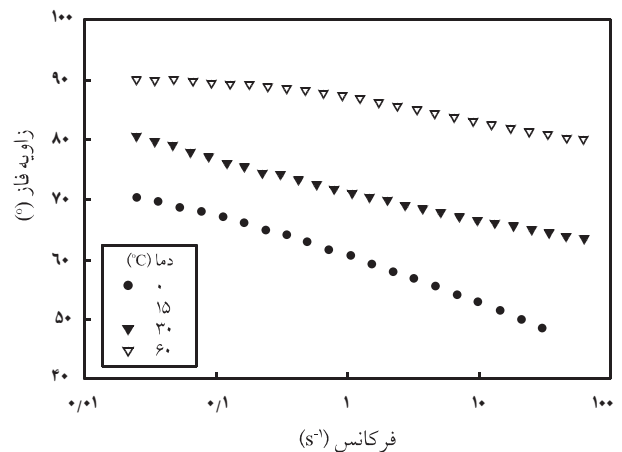


شکل ۱- داده‌های رئولوژیکی تجربی زاویه فاز قیر پایه.

ویسکوالاستیک ماده رویش تنش در 10 rad/s انجام شد.

نتایج و بحث

منحنیهای تجربی داده‌های زاویه فاز قیرهای پایه و شاهد در دماهای 0°C در شکل‌های ۱ و ۲ و منحنیهای مادر داده‌های تجربی تابع رئولوژیکی دلتای قیرهای پایه و شاهد در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. این منحنیها از راه اصل برهم‌نهی دما - زمان و بر اساس اصل برهم‌نهی بولتزمن داده‌های شکل‌های ۱ و ۲ بدست آمدند. ضرایب جابه‌جایی (a_T) هر دو قیر در دماهای مختلف در جدول ۱ گزارش شده‌اند. وابستگی ضرایب جابه‌جایی قیرها در این محدوده دما معمولاً از نوع آرنیوس است که به دلیل خارج بودن از بحث به آن پرداخته



شکل ۲- داده‌های رئولوژیکی تجربی زاویه فاز قیر شاهد.

جدول ۲ - زمانهای آسایش برای قیر پایه و شاهد.

زمانهای آسایش (s)	
قیر شاهد	قیر پایه
$3/369 \times 10^{-5}$	$8/8417 \times 10^{-5}$
$3/369 \times 10^{-5}$	$8/8417 \times 10^{-5}$
$3/369 \times 10^{-5}$	$8/8417 \times 10^{-5}$
$1/149 \times 10^{-5}$	$8/8417 \times 10^{-5}$
$1/149 \times 10^{-5}$	$8/8417 \times 10^{-5}$
$1/149 \times 10^{-5}$	$8/8417 \times 10^{-5}$
$9/1518 \times 10^{-3}$	$2/7051 \times 10^{-4}$
$1/2170 \times 10^{-3}$	$2/7563 \times 10^{-3}$
۰/۳۴۰۴	۰/۲۲۱
۱۲/۸۵۵۶	۰/۲۴۳۴
۵۴۵/۲۶۷۹	۹/۲۸۷۳
	۶۱۶/۶۸۰۷

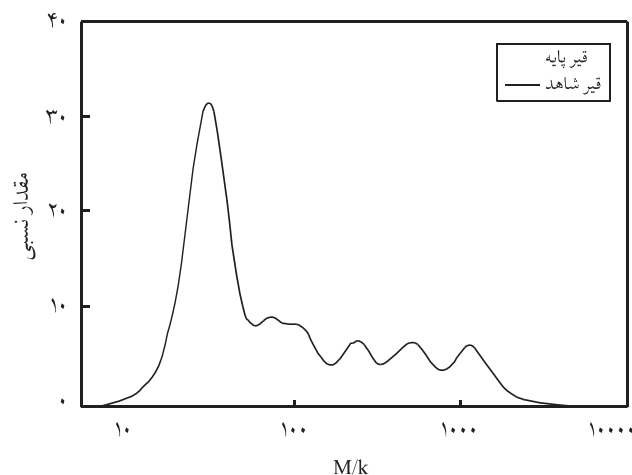
جزئی به سمت وزنهای مولکولی کم جابه جا شده اند. در عین حال، درصد این مواد افزایش یافته است. نکته قابل توجه دیگر ایجاد کاهش در حوالی $M/k=180$ در توزیع وزن مولکولی قیر شاهد است و بیانگر این مطلب است که مواد این ناحیه از توزیع وزن مولکولی قیر تمایل به تغییر ساختار دارند. نکته مهم دیگر جابه جا شدن توزیع وزن مولکولی در محدوده وزنهای مولکولی کم ($M/k=20-60$) به طرف وزنهای مولکولی کمتر است. این مشاهده با اطلاعات و نتایج گزارش قبلی [۱۸] مطابقت ندارد. در واقع، این کاهش وزن مولکولی نشان دهنده جذب این گونه ترکیبات با وزن مولکولی کم در فاز پلیمر قیرهای پلیمری است. در مطالعات قبلی با وجود افزایش گرانی و مدول قیر در مجاورت پلیمر گمان می رفت اجزای سازنده قیر تنها به سمت افزایش وزن مولکولی بروند. این پدیده را اثر پوشاندگی یا جذب به وسیله پلیمر می توان نامید. این نتایج توانایی روشهای رئولوژیکی را در تعیین تغییرات ساختار قیر و دیگر ترکیبات دارای ساختار شیمیایی و فیزیکی پیچیده طی عملیات فیزیکی و شیمیایی مختلف روشن می سازد. از این رو، روش دلتا را می توان برای کنترل عملیات هوادهی یا تقطیر مجدد پسماند برج خلاء در تولید قیر بکاربرد. این نوع کنترل فرایند منجر به تولید قیرهای با توزیع وزن مولکولی ثابت علاوه بر خواص فیزیکی معین خواهد شد. افزون بر این، استفاده از روش دلتا در تعیین تغییرات ساختاری قیر

جدول ۱ - ضرایب جابه جایی قیرهای پایه و شاهد در دماهای مختلف.

قیر	a_T	0°C	15°C	30°C	60°C
پایه	۸۳	۱۰/۵	۱	۰/۰۰۰۶۱	
شاهد	۱۰۰	۲۷	۱	۰/۰۰۰۸۷	

نزدیک بودن برخی از زمانهای آسایش در مورد هر دو قیر است. این زمانهای آسایش تکراری می توانند به عنوان زمانهای آسایش اصلی در نظر گرفته شوند که به وزن مولکولی مشخص، ترکیبات همدرده یا خوشه های دارای اندازه های مختلف مولکولهای مجتمع شونده مربوط اند. دلیل تکرار این زمانهای آسایش می تواند زیاد بودن درصد این مواد در قیر باشد. نکته دیگری که در مورد این دو قیر مطرح است، طولانی تر بودن زمانهای آسایش قیر پایه در مقایسه با قیر شاهد است. هرچند انتظار می رفت همزدن قیر در دمای بالا منجر به تغییراتی در جهت افزایش وزن مولکولی آن شود [۲۰-۱۸]، ولی این نتایج بیانگر کاهش وزن مولکولی در اثر عمل مکانیکی همزدن است. البته، در هیچ یک از مطالعات قبلی تغییرات ساختار قیر شاهد بررسی نشده و فرض بر این بود که در اثر اختلاط گرم قیر به سوی وزنهای مولکولی بیشتر می رود.

دستیابی به یک برازش مناسب مدل در داده های تجربی منحنی مادر زاویه فاز قیر پایه کار دشواری است. در صورتی که فرض شود خطاهای تجربی در حد معقول اند، آن گاه تغییرات توزیع وزن مولکولی قیر قابل محاسبه و تفسیر خواهد بود (معادله ۲). توزیع وزن مولکولی قیرهای پایه و شاهد بر اساس اطلاعات شکل های ۳ و ۴ و جدول ۲ در شکل ۵ رسم و با یکدیگر مقایسه شده اند. ملاحظه می شود وزنهای مولکولی زیاد بطور



شکل ۵ - توزیع وزن مولکولی قیر پایه و شاهد محاسبه شده از داده های رئولوژیکی.

گرما باعث کاهش وزن مولکولی برخی گونه‌ها در مقایسه با قیر شاهد می‌شود. البته داده‌های قبلی مبنی بر افزایش سهم گونه‌های دارای وزن مولکولی زیاد دوباره تایید شد. نکته دیگر کاهش ناحیه با وزن مولکولی کم در قیر شاهد است که مشخص کننده حساسیت این نوع ترکیبات به تغییر ساختار است. روش دلتا را برای کنترل فرایندهای مختلف تولید قیر و کنترل کیفیت آن می‌توان بکار برد. همچنین، از این روش تحلیل داده‌های رئولوژیکی برای تعیین عمر مفید فرآورده‌ها و محصولات قیری قبل از مصرف و تعیین پیرشدگی آنها پس از مصرف در محل کاربرد می‌توان استفاده کرد. این روش را می‌توان جایگزین روشهای تجزیه شیمیایی کرد. در این روشها معمولاً از حلال استفاده می‌شود که باعث تغییر یا تخریب ساختارهای فیزیکی موجود در قیر می‌شوند.

قدردانی

از اعضای گروه رئولوژی بخش مهندسی شیمی دانشگاه لاوال بویژه مرحوم پروفیسور Abdellatif Ait-Kadi و پروفیسور Mosto Bousmina به دلیل در اختیار گذاشتن مواد و رتومتر تشکر می‌شود.

مراجع

- Shaw M.T. and Tuminello W.H., A Closer Look at the MWD-Viscosity Transform, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 159-165, 1994.
- Shroff R. and Marvidis H., New Measures of Polydispersity from Rheological Data on Polymer Melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1605-1626, 1995.
- Tuminello W.H., Molecular Weight and Molecular Weight Distribution from Dynamic Measurements of Polymer Melts, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1339-1347, 1986.
- Tuminello W.H., Relating Rheology to Molecular Weight Properties of Polymers, *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Cheremisinoff N.P. (Ed.), **9**, 209-242, Houston, 1990.
- Wood-Adams P.M. and Dealy J.M., Use of Rheological Measurements to Estimate the Molecular Weight Distribution of Linear Polyethylene, *Rheology*, **40**, 761-778, 1996.
- Marvidis H. and Shroff R., Appraisal of a Molecular Weight Distribution-to-Rheology Conversion Scheme for Linear Polyethylenes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 299-318, 1993.
- Llorens J.M., Rude E. and Macros R.M., Polydispersity Index from Viscoelastic Data: Unimodal and Bimodal Linear Polymer Melts, *Polymer*, **44**, 1741-1750, 2003.
- Malkin A.Y.A. and Tieshev A.E., Flow Curve-Molecular Weight Distribution: Is the Solution of the Inverse Problem Possible, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1590-1596, 1991.
- Anderssen R.S., The Pragmatics of Solving Industrial (Real World) Inverse Problems with Exemplification Based on the Molecular Weight Distribution Problem, *Inverse Problems*, **15**, R1-R40, 1999.
- Van Ruymbeke E., Keuning R. and Bailly C., Determination of Entangled Linear Polymers from Linear Viscoelasticity Data, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **105**, 153-175, 2002.
- Braun H., Eckstein A., Fuchs K. and Friedrich C., Rheological Methods for Determining Molecular Weight and Molecular Weight Distribution, *Appl. Rheol.*, **6**, 116-123, 1996.
- Van Ruymbeke E., Jeuning R., Stephenne V., Hagenars A. and Bailly C., Evaluation of Reptation Models for Predicting the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers, *Macromolecules*, **35**, 2689-2699, 2002.
- Wasserman S.H., *The Relationship Between Polydispersity and Linear Viscoelasticity in Entangled Polymer Melts*, PhD dissertation, Department of Chemical Engineering, Princeton Univer-

نتیجه گیری

در حین کاربرد در آسفالت یا عایق رطوبتی پس از تحمل شرایط مختلف محیطی مانند ترافیک، بارندگی و غیره اطلاعات زیادی در مورد تغییر رفتار قیر با مرور زمان (پیرشدگی) بدست خواهد داد. از این راه و با استفاده از اطلاعات حاصل و دانستن شرایط محیطی مؤثر روی قیر حتی می‌توان عمر مفید آسفالت و عایق رطوبتی یا هر محصول قیری دیگر را پیش بینی کرد. حتی از این روش می‌توان عمر باقیمانده و طی شده این گونه مواد را از راه مقایسه با خواص رئولوژیکی ماده قیری پایه معین کرد.

روش رئولوژیکی دلتا روش سریع و دقیقی برای تعیین تغییرات ساختاری قیر در هنگام عملیات مختلف فرایند تولید و مصرف در کاربردهای مختلف است. اطلاعات حاصل بیانگر حساسیت گرمایی بیشتر خواص رئولوژیکی قیر شاهد به تغییرات دماست. برخلاف آنچه در مورد قیرهای پلیمری بدست آمده بود مشخص شد که همزدن قیر در

- sity, USA, 1994.
14. Mead D.W., Determination of Molecular Weight Distribution of Linear Flexible Polymers from Linear Viscoelastic Material Functions, *J. Rheol.*, **38**, 1797-1827, 1994.
15. Stastna J., Zanzotto L. and Ho K., Fractional Complex Modulus Manifested in Asphalts, *Rheol. Acta*, **33**, 344-354, 1994.
16. Zanzotto L., Stastna J. and Ho K., Characterization of Regular and Modified Bitumens via their Complex Modulus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1897-1905, 1996.
17. Stastna J., Zanzotto L. and Kennepohl G., Dynamic Material Functions and the Structure of Asphalt, *Transportation Res. Record*, **1728**, 15-20, 2000.
18. Yousefi A.A., Ait-Kadi A. and Roy C., Composite Asphalt Binder: Effect of Modified RPE on Asphalt, *J. Mater. Civil Eng.*, **12**, 113-123, 2000.
19. Yousefi A.A., The Effect of Recycled Polyethylene on the Properties of Bitumen, *Geotechnique Mater. Strength J.*, **17**, 49-73, 1999.
20. Yousefi A.A., *Preparation and Rheological Behavior of Polymer-Modified Asphalt*, PhD thesis dissertation, Department of Chemical Engineering, Laval University, Canada, 1999.