

# کاربرد پلیمر در اصلاح خواص قیر و تهیه آسفالت پلیمری

غلامعلی شفا بخش<sup>۱</sup>، عبدالحسین حداد<sup>۲</sup>، مهدی اکبری<sup>۳</sup>

۱، ۲: استادیار دانشگده مهندسی، دانشگاه سمنان

۳: دانشجوی دکترای راه و ترابری، دانشگاه سمنان

[m\\_akbari@semnan.ac.ir](mailto:m_akbari@semnan.ac.ir)

## خلاصه

امروزه قیرهای اصلاح شده جایگاه مهمی در پروژه‌های عمرانی بدست آورده‌اند. پلیمرها بعنوان مهمترین خانواده اصلاح کننده قیر، برای بهبود عملکرد و افزایش کارایی مخلوط نهایی، به قیر اضافه می‌شوند. افزودن پلیمر به قیرها، آثار مثبتی روی خواص و عملکرد آنها در دمای بالا و پایین، مقاومت در برابر شیارشدگی و ترک‌های گرمایی دارد. پلیمرها حساسیت گرمایی قیر، بویژه در دمای بالا که قیر جاری می‌شود را کاهش، مقاومت مخلوط‌های آسفالتی را در برابر خستگی افزایش و چسبندگی قیر را بالا می‌برد. در این مقاله سعی شده تا انواع این مواد افزودنی معرفی و برخی عملکردها و خصوصیات ویژه آسفالت‌های تولید شده از این نوع قیرها بیان شود.

کلمات کلیدی: قیر اصلاح شده، پلیمر پلی استایرن، پلیمر استایرن بوتادین رابر، گیلسونایت، آسفالت پلیمری.

## مقدمه

قیر بعنوان یک ماده مصرفی در صنایع مختلف بویژه راه و ساختمان از اهمیت و جایگاه خاصی برخوردار است [۱]. خصوصیات ویژه از قبیل انعطاف پذیری، آب‌گریزی و قیمت نسبتاً ارزان، آنرا نسبت به دیگر مصالح برتری داده است. این ماده علی‌رغم سهم کم در نسبت وزنی توده آسفالتی (حدود ۴ تا ۶ درصد)، در استحکام و پایداری پوشش جاده در مقابل عوامل فرسایشی نقش مهمی دارد و در نتیجه، هرگونه بهبود خواص قیر، در نهایت به بهبود عملکرد رویه راه خواهد انجامید [۲]. وقتی که قیر با کاهش دما مواجه می‌شود، اعمال بارهای سنگین موجب افزایش ترک و برعکس، با افزایش دما، رویه آسفالتی تغییر شکل داده و شیارشدگی و چین خوردگی پیدا می‌کند. عمده ضعف قیرها شامل حساسیت بالا، خاصیت الاستیسیته کم، محدود بودن دامنه سرویس‌دهی از نظر دما، مقدار مقاومت و بسیاری موارد دیگر است. اصلاح خواص قیر باعث بالا رفتن کیفیت آن و افزایش عمر سرویس‌دهی مخلوط آسفالتی شده و در نتیجه، هزینه‌های نگهداری و مرمت پوشش بنحو چشمگیری کاسته خواهد شد و حتی از بعضی مشکلات زیست‌محیطی کاسته می‌شود. بطور کل، افزودنی‌ها به موادی اطلاق می‌شود که در زمان تهیه آسفالت به مخلوط قیر اضافه می‌شوند و افزودن این مواد بهبود مشخصات فنی آسفالت را در بر خواهد داشت. یکی از بهترین افزودنی‌ها که نقش موثری در اصلاح خصوصیات محصول نهایی دارد، پلیمر است.

## اصلاح خواص قیرها

قیرها مواد مخلوط شیمیایی بسیار پیچیده‌ای هستند که ترکیب آنها در ابتدا براساس منبع خام (خوراک) صورت می‌گرفته است و به میزان کمتر نیز از فرآیند تولید متفاوت حاصل می‌شوند که در این صورت، اصلاح آنها دشوار خواهد بود. از آنجاییکه قیر به تنهایی هیچگاه از خواص فیزیکی مکانیکی کاملاً رضایت‌بخشی برخوردار نبوده است، استفاده از اصلاح‌کننده‌ها باعث بهبود خواص قیرهای مصرفی می‌شود. اصلاحات بر روی قیر به دو صورت انجام می‌شود که عبارتند از: شیمیایی و فیزیکی.

انجام واکنش‌های شیمیایی روی قیر با توجه به ساختمان بسیار پیچیده و ناشناخته آن، موجب حصول نتایج غیرقابل پیش‌بینی می‌شود که این پیامدها، انجام تحقیقات در این حوزه را محدود می‌کنند. دلیل عمده این نتایج پیش‌بینی نشده، تولید واکنش‌های ناخواسته است که خواص مطلوب و استاندارد این ماده را کاهش می‌دهند.

<sup>1</sup> [ghshafabakhsh@semnan.ac.ir](mailto:ghshafabakhsh@semnan.ac.ir)

<sup>2</sup> [ahadad@semnan.ac.ir](mailto:ahadad@semnan.ac.ir)

برخلاف روش‌های شیمیایی، اصلاح‌کننده‌های فیزیکی بیشماری برای بهبود خواص قیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این روش‌ها هیچگونه پیوند شیمیایی بین ماده اصلاح‌کننده و قیر تشکیل نمی‌شود (البته بجز پیوند هیدروژنی). اصلاح‌کننده‌های گوناگون می‌توانند خواص ربولوژیک قیر و چسبندگی آن به مصالح را افزایش دهند. از جمله این افزودنی‌ها شامل موارد زیر است: پلیمرهای ترموست، رزین‌های ترموپلاستیک (پلیمرهای پلی‌استایرن و SBR)، پلیمرهای کریستالی ترموپلاستیک، مبدل‌های شیمیایی، فیبرها، آنتی‌اکسیدان‌ها، قیرهای طبیعی (گیلسونایت، فورفورال اکسترکت)، عامل‌های چسبنده، گوگرد، کوپلیمر استایرن بوتادین (SBS).

### قیرهای پلیمری

افزودن پلیمرها به قیر آثار مثبتی روی خواص و عملکرد آن در دماهای بالا و پایین، مقاومت در برابر شیارشدگی و ترک‌های گرمایی دارد. پلیمرها حساسیت گرمایی قیر را کاهش می‌دهند، بویژه در دمای بالا که قیر جاری می‌شود. همچنین این مواد مقاومت مخلوط‌های آسفالتی را در برابر خستگی بالا برده و چسبندگی قیر به مصالح را افزایش می‌دهند. استفاده از برخی پلیمرها بخصوص لاستیک‌ها، بهبود شایانی در رفتار ویسکوالاستیک قیر پدید می‌آورند و خاصیت کشسانی قیر را در دماهای بالاتر حفظ می‌کنند. لازمه تغییرات یادشده ایجاد یک شبکه پلیمری در داخل قیر است و تا زمانی که این امر محقق نشود، در خصوصیات قیر بهبودی حاصل نخواهد شد [۲].

آنچه که بیشتر مورد نظر محققان بود تولید افزودنی‌هایی بود که بتوانند ضمن ایجاد خواص الاستیک در قیر، مشکلات امتزاج‌ناپذیری لاستیک‌ها با قیر را نداشته باشند. در همین راستا و با پیشرفت روش‌های کوپلیمراسیون، موثرترین افزودنی‌های پلیمری به بازار مواد قیری عرضه شدند که خواص رفتار لاستیکی و ترموپلاستیکی را بطور همزمان از خود بروز می‌دادند. طریقه افزودن مواد مضاف در قیر به شرح زیر است:

- ۱- مواد افزودنی مورد نظر بصورت قطعات ریز و خرد شده همانند فیلرها به نسبت ۳ درصد وزنی به مصالح افزوده می‌شوند.
- ۲- در زمان تهیه قیر به ۷۵ درصد قیر، ۲۵ درصد مواد افزودنی اضافه می‌شود (در بعضی موارد نسبت اختلاط ۸۰ به ۲۰ در نظر گرفته می‌شود).

### انواع متداول قیرهای پلیمری

#### پلیمر SBS

پلیمر SBS (کوپلیمر بلوکدار استایرن-بوتادین-استایرن) از جمله بهترین مواد اصلاح‌کننده قیر بشمار می‌رود. این اصلاح‌کننده خصوصیات لاستیکی و ترموپلاستیکی را بطور همزمان دارا می‌باشد. این پلیمرها در دمای بالای اختلاط بصورت کاملاً روان در می‌آیند و لذا ویسکوزیته آنها در دمای اختلاط بطور مطلوبی به ویسکوزیته قیر نزدیک خواهد بود و همچنین با کاهش درجه حرارت به پایین‌تر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد، یک شبکه لاستیکی در کالبد قیر شکل گرفته و آن را بصورت یک ماده لاستیکی در خواهد آورد که میزان آن بستگی به نوع و درصد پلیمر دارد. این پلیمرها در محدوده دمایی ۸۵- درجه سانتیگراد (Tg پلی بوتادین) تا ۱۰۰+ درجه سانتیگراد (Tg پلی استایرن) دارای یک مدول تخت می‌باشد. بنابراین در چنین محدوده وسیعی از دما خواص الاستیک ثابتی از خود نشان می‌دهند [۳].

کاربرد این پلیمرها در طرح‌های عمرانی، علی‌رغم هزینه سرمایه‌گذاری اولیه بالا و اختلاف زیاد قیمت پلیمرها با قیر از توجیه اقتصادی کافی برخوردار است، چرا که این افزایش هزینه، کارایی و طول عمر آسفالت را در پی داشته و در این رهگذر عملاً در هزینه‌های چندین نوبت بازسازی و تعمیرات، نیروی کار، مواد، مصالح و استهلاک ماشین‌آلات صرفه‌جویی خواهد کرد.

### آلیاژ PS و SBR

با وجود آنکه پلیمر SBS اصلاح‌کننده خوبی است اما قیمت بالای این پلیمر، از گسترش تحقیقات در این زمینه ممانعت بعمل آورده و در مقابل تحقیقات بر روی دیگر پلیمرهای هم‌خانواده آنرا تمرکز پیدا کرده است. آلیاژهایی از پلیمرهای پلی‌استر (PS) و کوپلیمر اتفاقی استایرن و بوتادین (SBR) از جمله این پلیمرها هستند که در درصدهای مختلف بعنوان ترموپلاستیک الاستومرهای فیزیکی تهیه و در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد توسط مخلوط‌کن با قیر مخلوط می‌شود.

در تحقیقات آزمایشگاهی گروه پلاستیک پژوهشکده فرآیند (پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران)، اثر آلیاژ PS و SBR بر قیر بررسی و قیر حاصله با قیر اصلاح‌شده با SBS مقایسه شده است. در این تحقیق از قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران (قیر پایه)، پلیمر PS پتروشیمی تبریز، پلیمر SBR پتروشیمی بندر امام و روغن HVS مخلوط‌هایی با درصدهای متفاوت پلیمرها و روغن تهیه و تحت آزمایش‌های تعیین درجه نفوذ، تعیین نقطه نرمی، تعیین نقطه شکست فراس، آزمون پایداری، شاخص نفوذ و درجه کارایی قرار گرفتند. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

طبق تعریف، نقطه شکست فراس ( $T_{Frass}$ ) دمایی است که اولین ترک در لایه قیر پهن شده روی صفحه فولادی که تحت خمش‌های پی‌درپی و در حال سرد شدن است، ظاهر می‌شود.

در جدول ۱، شاخص نفوذ ۳ (PI) با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شده است [۵].

<sup>3</sup> Penetration Index

$$A = \frac{\log 800 - \log(\text{Pen.at}25^{\circ}\text{C})}{T_{R\&B} - 25^{\circ}\text{C}} \quad (1)$$

$$PI = \frac{20 - 500.A}{1 + 50.A} \quad (2)$$

در رابطه ۱،  $T_{R\&B}$  دمای نقطه نرمی قیر است. هرچه شاخص نفوذ (PI) قیر به عدد ۱+ نزدیکتر باشد، آن قیر برای مصارف عمرانی مناسبتر است.

جدول ۱: نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های قیر [۴]

شخص نفوذپذیری	درجه کارآیی	نقطه شکست فراس (oC)	نقطه نرمی (oC)	درجه نفوذ دمای ۲۵ oC	درصد روغن HVS در قیر	درصد نسبت در آلیاژ		آمیزه
						SBR	PS	
-۰/۷۴	۷۰-۱۶	-۸	۵۴/۷	۳۹	-	-	-	قیر اولیه
-۰/۲۲	۷۶-۱۰	-۶	۵۸/۵	۳۳	-	-	-	قیر شاهد
۰/۶۹	-	-	۵۶/۱	۶۰	۵	۹۰	۱۰	۱
۰/۷۹	۷۶-۱۶	-۸	۵۸/۳	۵۲	۵	۸۰	۲۰	۲
۰/۶۸	۷۶-۱۶	-۱۰	۶۲	۴۶	۵	۷۰	۳۰	۳
۰/۷۳	۷۶-۱۶	-۱۰	۵۹	۴۸	۵	۶۰	۴۰	۴
۰/۲۱	۷۶-۲۲	-۱۱	۵۶	۵۰	۵	۵۰	۵۰	۵
۰/۲۶	۷۰-۲۲	-۱۱	۵۵/۴	۵۴	۵	۲۵	۷۵	۶
۰/۶	۷۶-۱۶	-۱۰	۶۳/۲	۳۸	-	۷۰	۳۰	۷

همچنین مقدار درجه کارآیی ۴ (PG) جدول ۱ نیز از روابط ۳، ۴ و ۵ حاصل شده است [۵].

$$T_{DSR} \approx T_{R\&B} + 20 \quad (3)$$

$$T_{BBR} \cong 2.T_{Frass} \quad (4)$$

$$PG = T_{DSR} + T_{BBR} \quad (5)$$

درجه کارآیی (PG) دارای دو مقدار است که مقدار اول ( $T_{DSR}$ ) مثبت و حداکثر دمای قابل تحمل قیر و مقدار دوم ( $T_{BBR}$ ) منفی و حداقل دمای قابل تحمل قیر می‌باشند.

با توجه به جدول ۱، نتایج آزمایشات را می‌توان بدین‌گونه تفسیر کرد که افزایش این آلیاژها موجب بهبود کارآیی قیر در دماهای بالا و پایین می‌شود؛ تغییر درصد آلیاژ تاثیر بسزایی بر خواص مخلوط دارد بطوریکه افزایش PS تا ۳۰ درصد وزنی در آلیاژ باعث کاهش درجه نفوذ و افزایش نقطه نرمی شده و در درصدهای بالاتر از ۳۰ درصد، حالت خلاف این موضوع برای این پارامترها اتفاق می‌افتد. نتایج تصاویر میکروسکوپی بیانگر بهبود پراکنش پلیمر در قیر با افزایش درصد PS تا حدود ۳۰ درصد بوده و در درصدهای بالاتر جداسازی اجزای آلیاژ در اثر اختلاط مشاهده می‌شود. با توجه بدست آمده، فاز هم‌پیوسته برای این آلیاژ در حدود ۳۰ درصد وزنی PS می‌باشد و افزایش نسبت وزنی آلیاژ PS-SBR به میزان قیر، خواصی نزدیک به قیر اصلاح‌شده با SBS می‌دهد [۴].

بطور کلی براساس نتایج جدول ۱، استفاده از مخلوط ۳ منجر به فرمول‌بندی مناسبی می‌شود که دارای خواص خوب در همه شرایط، پایداری و سازگاری است [۴].

### گیلسونایت

گیلسونایت یک هیدروکربن طبیعی رزینی است. این قیر طبیعی مانند قیر غلیظ نفتی است که بنام‌های قیر طبیعی و قیر معدنی خوانده می‌شود. گیلسونایت در حلال‌های معطر نفتی و حلال‌های چرب مانند قیر نفتی حل می‌شود. بخاطر سازگاری فوق‌العاده با محصولات نفتی غالباً برای شل و سفت کردن آنها استفاده می‌شود. گیلسونایت در میزان انبوه ماده‌ای سیاه‌رنگ و درخشان و شبیه مواد معدنی شیشه‌ای است. این ماده شکننده بوده و خیلی راحت تبدیل به پودر قهوه‌ای تیره می‌شود. این ماده معدنی در اوایل دهه ۱۸۶۰ کشف شد اما تا سال ۱۸۸۰ که ساموئل اچ گیلسون آنرا بعنوان ماده پوششی آب‌بند برای الوار و عایق کابل و روغن حلال استفاده کرد، بخوبی شناخته نشده بود [۶].

ویژگی منحصر بفرد گیلسونایت، میزان بالای نیتروژن آن است که بیشتر به شکل پیرول، پیریدین و گروه‌های تابع آمیدی می‌باشند. گروه‌های فنولیک و کربونیک هم وجود دارند که میزان کم اکسیژن نسبت به نیتروژن نشان‌دهنده عملکرد بالای نیتروژن است. این امر از ویژگی‌های سطح مرطوب گیلسونایت و مقاومت آن در برابر رادیکال‌های آزاد اکسیژن بشمار می‌رود. وزن متوسط مولکولی گیلسونایت ۳۰۰۰ می‌باشد که نسبت به دیگر

فرآورده‌های آسفالتی و رزین‌های سنتز شده، بالاتر است. این امر ممکن است به رفتار "نیمه پلیمری" گیلسونایت هنگامی که در سیستم‌های پلیمری و الاستومری بعنوان رزین اصلاح‌کننده بکار می‌رود، وابسته باشد. گیلسونایت پتانسیل واکنش‌پذیری دارد، واکنش‌های شاخه پیوندی و نوع افزوده دیده شده است. گیلسونایت تحت شرایط ویژه با اجزای فرمالئید واکنش می‌دهد. گیلسونایت موجود، در دسته قیرهای جامد که بنام آسفالت شناخته می‌شوند، قرار دارد. این رسوب‌ها بدلیل ویژگی‌های زیر با دیگر آسفالت‌ها (قیرهای جامد) متفاوت می‌باشند:

۱. میزان بالای آسفالتین
۲. میزان بالای حل‌شوندگی در حلال‌های ارگانیک
۳. میزان خلوص و سازگاری بالا
۴. میزان بالای نیتروژن

### قیر VB اصلاح شده

قیر ماده‌ای است که از تقطیر دوگانه نفت خام سنگین در فشار معمولی و تحت خلاء بدست می‌آید. در صورت سبک بودن نفت خام اولیه، پسمانده ستون تقطیر در خلاء ۵VB خوانده می‌شود که دارای درجه نفوذ بسیار بالایی می‌باشد. اما این ماده دارای قوام لازم و کافی جهت استفاده بعنوان یک ماده قیری در کاربردهای مختلف نمی‌باشد که علت این امر وجود درصد بالای مواد سبک و درصد پایین مواد آسفالتنی می‌باشد. از اینرو، از طریق تقطیر مجدد توسط تجهیزات و ستون‌های تقطیر جداگانه و یا از طریق فرآیند هوادهی، این پسمانده به قیر تبدیل می‌شود.

این تبدیل به دو روش انجام می‌گیرد. در روش اول، از درصد مواد اشباع کاسته می‌شود، در حالیکه در روش دوم در اثر عملیات هوادهی درصد مواد اشباع افزوده می‌شود. هرچند روش دوم باعث افزایش درصد مواد واکسی و در نتیجه عدم مطابقت با برخی استانداردها شده و شکنندگی در دمای پایین را افزایش می‌دهد اما بهر حال، بدلیل سهل‌الوصول و ارزان‌تر بودن، روش هوادهی اغلب در تبدیل پسمانده خلاء نفت‌های سبک به قیرهای نفوذی بکار برده می‌شود. تنها واکنشی که طی فرآیند هوادهی صورت می‌گیرد عمل هیدروژن‌گیری از ترکیبات نیمه‌اشباع و بالا بردن نسبت کربن به هیدروژن (H/C) در این نوع هیدروکربن‌ها می‌باشد که این کار باعث بالا رفتن درصد آسفالتین در قیر می‌شود. افزایش درصد مواد پلی‌آروماتیک باعث بهبود خواص و قوام قیر و در نهایت خواص مناسب کاربردهای مختلف عمرانی می‌شود [۷].

بطور کلی، افزودن قطران به VB باعث تولید یک ماده قیری می‌شود که خواصی نزدیک به برخی قیرهای مورد استفاده در طرح‌های عمرانی دارد. این نوع قیرها را دوپایه نامند. حذف مرحله هوادهی با استفاده از مواد قطرانی در تولید قیر باعث کاهش قیمت شده، از هدر رفتن مواد نفتی جلوگیری کرده و کاربرد جدیدی برای مواد قطرانی ایجاد می‌نماید. تولید قیرهای حاوی درصد بالایی از مواد آروماتیک باعث بهبود خواص قیر و آسفالت‌های حاصله می‌شود. قیرهای پلیمری نیز دوپایه نامیده می‌شوند و از کارآیی و خواص مناسبی جهت استفاده برخوردار هستند [۷].

### امولسیون‌های پلیمری قیر

امولسیون‌های قیر با پلیمر، از نوع امولسیون‌های روغن در روغن هستند که نسبت به امولسیون‌های آب در روغن و روغن در آب کمتر رایج می‌باشند و جهت بالا بردن کارآیی پوشش‌های آسفالتی توسعه یافتند. این نوع امولسیون‌ها از پراکنده شدن یک فاز پلیمری به عنوان فاز داخلی در قیر که بعنوان فاز خارجی یا پیوسته می‌باشد، حاصل می‌گردند. معمولاً جهت اطمینان از اختلاط دو فاز، قیر و پلیمر را در دمایی بالاتر از نقطه ذوب پلیمر با یکدیگر مخلوط می‌کنند. برخی از پلیمرها در قیر حل نشده و در اثر عمل مکانیکی مخلوط‌کن برش بالا (آسیاب کلونیدی)، به ذرات ریز مذاب در قیر تبدیل می‌شوند. انواع پلیمرها از جمله پلیمرهای گرماسخت (ترموپلاستیک)، گرمانرم (ترموالاستیک) و لاستیک‌ها در اصلاح خواص فیزیکی قیر بکار رفته‌اند. بطور کلی پلیمر مناسب جهت اصلاح خواص قیر باید شرایط زیر را دارا باشد:

۱. با قیر سازگار باشد.
۲. در دماهای اختلاط آسفالت مقاوم باشد.
۳. حساسیت حرارتی قیر را کاهش دهد.
۴. قابلیت فرآیندپذیری در اختلاط‌های مرسوم و تجهیزات مورد استفاده را داشته باشد.
۵. ویسکوزیته پوشش را در دماهای معمولی افزایش دهد.
۶. ویژگی‌های خودش را در طول ذخیره‌سازی، کاربرد و بهنگام اختلاط با قیر حفظ کند.
۷. از نظر قیمت مناسب باشد.

برای دستیابی به قیر اصلاح‌شده، پلیمر انتخاب‌شده باید یک شبکه ثانویه و یا یک سیستم توازن جدید بوسیله اثر متقابل مولکولی و یا بوسیله واکنش شیمیایی در داخل قیر در مخلوط ایجاد نماید. میزان اصلاح به خواص پلیمر، ترکیب درصد پلیمر، ترکیب خود پلیمر و طبیعت قیر بستگی دارد [۸]. نکته قابل توجه در مورد ترکیبات قیر و پلیمر، سازگاری دو فاز قیر و پلیمر و در نتیجه پایداری امولسیون حاصل می‌باشد. بدلیل پیچیدگی سیستم چند

<sup>5</sup> Vaccum Bottom

فازی قیر، افزایش پلیمر ساختار درونی این سیستم پیچیده (سیستم کلونیدی) را برهم زده، باعث رسوب آسفالتن می‌شود و در اثر ناسازگاری بین قیر و پلیمر یک جدایی فازی در طول مدت نگهداری امولسیون در دمای بالا اتفاق می‌افتد. برای آنکه یک قیر اصلاح‌شده با پلیمر بتواند وارد بازار مصرف شود، باید شرایط زیر را برآورده سازد:

۱. مخلوط قیر و پلیمر باید حداقل ۵ تا ۷ روز در دماهای بالا پایدار باشد.

۲. پلیمر در این مدت پایدار حرارتی باشد.

۳. زمان اختلاط طولانی یا دمای اختلاط خیلی بالا لازم نباشد.

بطور کلی تعریف مشخصی برای سازگاری قیرها با پلیمرها وجود ندارد. سازگاری را می‌توان از دو جنبه تعریف کرد. جنبه اول از نظر ترمودینامیک بیان شده است که در آن، سازگاری به وضعیتی گفته می‌شود که مخلوط قیر و پلیمر تشکیل یک سیستم تک فازی پیوسته بدهد. این تعریف از سازگاری بر پایه تأکیر بر فاکتور انحلال‌پذیری یک پلیمر در یک قیر صورت گرفته است. به بیان دیگر، زمانی گفته می‌شود پلیمر در قیر حل شده است که این ترکیب در هنگام ذخیره‌سازی بدون هم‌زدن مداوم، هیچگونه جدایی فازی نشان ندهد. جنبه دوم از نظر عملی بیان شده است که در آن، سازگاری زمانی وجود دارد که در صورت ترکیب یک پلیمر با قیر علاوه بر آنکه مخلوط حاصل از نظر خواص بهبود یافته است، جهت کاربرد و همچنین ذخیره‌سازی و یا نقل و انتقال به تجهیزات زیادی نیاز نباشد.

در مجموع می‌توان گفت که سازگاری قیر با پلیمر تا حد زیادی به فاکتور انحلال‌پذیری پلیمر در قیر بستگی دارد. انحلال‌پذیری پلیمرها در قیرها به عوامل زیادی بستگی دارد که مهمترین آنها عبارتند از:

۱. اختلاف فاکتور انحلال‌پذیری پلیمر و فاز مالتن قیر

۲. مقدار و نوع آسفالتن‌های موجود در قیر

جهت ایجاد یک سیستم تک فازی پایدار، پژوهشگران تحقیقات وسیعی روی این موضوع انجام دادند و این پدیده از جنبه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته و راه‌حلهایی ارائه گردیده است. مکانیسم پایداری ساده، روشی است که با استفاده از فناوری‌هایی همچون افزایش امولسیون‌ساز یونی و یا پرکننده‌های معدنی و یا استفاده از عوامل ژل‌کننده آلی، مشکل پایداری امولسیون را حل می‌کنند اما در اغلب موارد قیر بدست آمده از امولسیون دارای خواص نامطلوبی می‌باشد. پایداری فضایی یکی دیگر از روش‌های پایداری امولسیون قیر و پلیمر است که با تشکیل مانع‌کننده‌های فضایی، از بهم پیوستن ذرات جلوگیری بعمل می‌آورد. مانع‌کننده‌های فضایی با ایجاد نیروی دافعه فضایی بین ذرات سبب غلبه بر انرژی گرمایی سیستم بر نیروی جاذبه واندروالس می‌گردند.

پایداری گرانشی نیز ترکیبی از دو روش پایداری فضایی و استفاده از پرکننده‌های معدنی می‌باشد. بدلیل اختلاف در چگالی بین قیر و پلیمر قطرات امولسیونی به سطح حرکت می‌نمایند (Creaming) و سبب بهم چسبیدن قطرات و از بین رفتن پایداری می‌شوند. در این روش، علاوه بر پایدار کردن فضایی مخلوط قیر و پلیمر از پرکننده‌های معدنی نشانده‌شده روی پلیمرها برای افزایش چگالی قطرات و غلبه بر کرمی‌شدن (صعود به سطح) آنها استفاده می‌شود. استفاده از پرکننده‌های معدنی ریز نظیر اکسیدفریک ( $Fe_2O_3$ ) برای اتصال با پلی‌اولفین مالئیک‌دار باعث افزایش پایداری قطرات پلی‌اتیلنی در مقابل جداسازی وزنی می‌شود. از زنجیره‌های پلی‌اتیلنی بر روی ذرات دوده یا کائولین نیز برای این منظور استفاده شده است [۹].

همانطور که پیش از این بیان شد، بهترین پلیمرها برای اصلاح خواص حرارتی قیر در دماهای بالا و پایین، کوپلیمرهای SBS و SIS می‌باشند زیرا سازگاری بسیار خوبی با قیر دارند. اما گرانی این محصولات موجب گسترش تحقیقات بر روی دیگر افزودنی‌های مشابه شده است.

پلی‌اتیلن یکی از انواع پلیمرهایی است که در اصلاح قیر بکار می‌رود. ساختار شیمیایی زنجیره‌های پلی‌اتیلن کاملاً اشباع بوده و این پلیمر در برابر تخریب وسیع در خلال فرآیند اختلاط با قیر پایدار است. در طی فرآیند اختلاط گرم پلی‌اتیلن در قیر بصورت کاملاً متورم بوده و برخی از اجزای قیر را در قطرات خود جای می‌دهد. این عمل باعث افزایش کارایی قیر در دماهای بالا و کاهش شیاردار شدن پوشش آسفالتی می‌شود. امولسیون‌های پلی‌اتیلن در قیر در نبود نیروی اختلاط (امولسیون در حالت ساکن) پایدار نبوده و پژوهش‌های فراوانی صرف مطالعه و حل این مشکل شده است. اگر این مشکل بنحوی حل شود، پلی‌اتیلن را بعنوان بهترین اصلاح‌کننده قیر می‌توان مطرح کرد [۱].

در تحقیقات آزمایشگاهی که توسط گروه پلاستیک پژوهشکده فرآیند در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران صورت گرفت، تأثیر نمک استنارت کلسیم در پایداری امولسیونی از قیر و پلی‌اتیلن HPDE مورد بررسی قرار گرفته و فرمولاسیونی ارائه گردیده است. در این تحقیق با استفاده از قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران (قیر پایه)، پلی‌اتیلن HPDE و نمک استنارت کلسیم تجاری مخلوط‌هایی با درصد‌های متفاوت نمک و در دوره‌های مختلف اختلاط تهیه و تحت آزمایش‌های تعیین درجه نفوذ، تعیین نقطه نرمی، تعیین نقطه شکست فراس، آزمون پایداری به هنگام ذخیره‌سازی و آزمون مشاهده میکروسکوپی قرار گرفتند [۱۰].

در این تحقیق، نمونه‌ها به سه دسته تقسیم شدند و هر یک بطور جداگانه مورد بررسی قرار گرفتند. دسته اول شامل نمونه‌های A، B و C بودند که در آنها ۲ درصد پلی‌اتیلن با قیر در سرعت‌های مختلف آسیاب کلونیدی جهت بررسی تأثیر اندازه ذرات در پایداری امولسیون تهیه شدند. در این نمونه‌ها به ترتیب دور همزن با سرعت بالا را از نمونه A تا C افزایش داده شد و از ۱۰ هزار دور برای نمونه A به ۲۰ هزار دور برای نمونه C رسانده شد.

در بررسی تصاویر مربوط به نحوه توزیع پلیمر، مشاهده می‌شود که در نمونه A پلیمرها بطور کاملاً یکنواخت و بصورت ذرات ریزی در فاز قیر پراکنده شده‌اند و مشاهده می‌شود که با افزایش دور آسیاب در نمونه‌های B و C بترتیب ذرات پلیمر درشت‌تر شده‌اند بطوریکه می‌توان گفت در نمونه C دانه‌های پلیمر بشکل نامطلوبی درشت شده‌اند. از آنجا که زمان اختلاط برای تمامی این نمونه‌ها یکسان بوده است، این پدیده را می‌توان با دلایل

مختلفی توجیه کرد. از جمله اینکه، قطرات در امولسیون‌ها بعلاوه اثرات انرژی گرمایی، نیروی جاذبه و یا نیروهای خارجی در حرکت دائمی هستند و با یکدیگر برخورد می‌کنند. از دیگر عوامل بهم پیوستن قطرات می‌توان تماس طولانی مدت قطرات با یکدیگر را نام برد. این نوع بهم پیوستن در امولسیون‌هایی با غلظت قطرات بالا، قطرات منعقد شده یا با قطرات جمع شده در سطح یا عمق امولسیون دارای اهمیت است. در بررسی تصاویر مربوط به پایداری در نمونه‌های دسته اول، آنچه که در بالا ذکر شد، کاملاً قابل مشاهده است. در نمونه‌های B و C همانطور که از نحوه توزیع پلیمرها انتظار می‌رفت بدلیل درشت شدن ذرات، جدایی فاز بطور کامل صورت گرفته است. در نمونه A و در تصویر پایداری مربوط به پایین لوله آزمایش مقدار پلیمر باقیمانده بطور بسیار جزیبی نسبت به B و C بیشتر است ولی باز هم جدایی فازها مشاهده می‌شود [۱۰].

بطور کلی می‌توان گفت که گرچه نمونه A از نظر مشخصات فیزیکی مثل نقطه نرمی و درجه نفوذ در مقایسه با نمونه‌های B و C در حد پایین‌تری است ولی در کل، خواص قیر پایه را بهبود بخشیده و بعلاوه نتایج بهتری از نظر توزیع‌پذیری پلیمر و پایداری می‌تواند ارائه دهد.

دسته دوم از نمونه‌ها عبارتند از نمونه‌های D, E, F و G که این نمونه‌ها شامل قیر بعلاوه ۲ درصد پلی‌اتیلن و درصدها مختلف از نمک استئارات کلسیم می‌باشند. در این نمونه‌ها از نمک استئارات کلسیم بعنوان پایدار کننده استفاده شده است. در بررسی تصاویر مربوط به نحوه توزیع‌پذیری پلیمر می‌بینیم که بطور کلی با افزودن نمک به ترکیب قیر و پلیمر، در مقایسه با نمونه شاهد که همان نمونه B می‌باشد، توزیع‌پذیری پلیمر بهبود یافته است اما با افزایش درصد نمک ذرات پلیمر درشت تر شده‌اند، بطوریکه در تصاویر مربوط به پایداری نیز مشاهده می‌شود تقریباً در تمامی موارد، جدایی فازها بطور کامل صورت گرفته است اما این جدایی در پایین لوله پایداری نمونه D با ۰/۳ درصد نمک استئارات کلسیم بطور بسیار جزیبی کمتر است [۱۰].

در دسته سوم از نمونه‌ها (H, I و J)، نمک استئارات کلسیم و پلی‌اتیلن قبل از اختلاط با قیر، با یکدیگر ترکیب شدند. از آنجا که هدف از اضافه کردن نمک استئارات کلسیم کاهش سطح تماس بین دو فاز قیر و پلیمر است و با توجه به اینکه مقدار پلیمر و نمک مصرفی در مقایسه با مقدار قیر در نمونه‌ها کمتر است، لذا بنظر می‌رسد اختلاط پلیمر و نمک پیش از افزودن به قیر، می‌تواند در افزایش سطح تماس قیر و پلیمر موثر باشد. در بررسی تصاویر مربوط به نحوه توزیع پلیمر در نمونه‌های H, I و J بطور کلی در این سری نمونه‌ها، جز در نمونه I، توزیع‌پذیری نسبت به نمونه شاهد بهبود یافته است. اما در اینجا نیز با افزایش درصد نمک استئارات کلسیم ذرات پلیمر درشت‌تر شده‌اند. همچنین تمام این نمونه‌ها دچار جدایی فازها شده‌اند اما در پایین لوله پایداری مربوط به نمونه H، این جدایی بطور بسیار جزیبی کمتر است.

با مقایسه و بررسی هر سه دسته می‌توان به نتایج کلی زیر دست یافت [۱۰]:

۱. در بررسی تاثیر اندازه ذرات می‌توان گفت که هر چقدر ذرات ریزتر باشند، مخلوط قیر و پلیمر بیشتر حالت امولسیون داشته و ذرات پلیمر بطور یکنواخت در قیر پخش می‌شوند. از نظر پایداری نیز این مخلوط پایدارتر است زیرا در این حالت سطح تماس بین فاز قیر و پلیمر افزایش می‌یابد. بعبارت دیگر، زمانی که ذرات پلیمر درون قیر، درشت باشند، در اثر بروز دو مکانیسم انعقاد و بهم پیوستن ذرات، جدایی فازها رخ می‌دهد که می‌توان با کنترل نرخ‌های برش بالا از بروز آنها جلوگیری کرد.
۲. در مورد تاثیر نمک استئارات کلسیم، همانطور که دیدیم می‌توان گفت درصدهای کم این نمک در حدود ۰/۱ تا ۰/۲ درصد به‌مراه اختلاط اولیه پلیمر و نمک استئارات کلسیم، می‌توان نتایج مناسبی در توزیع‌پذیری پلیمر و پایداری امولسیون قیر و پلیمر حاصل، بدست آورد.

### پارامترهای مشخصه قیرهای اصلاح‌شده

برای کنترل و بررسی خصوصیات نرمال قیرهای اصلاح‌شده، چندین پارامتر معرفی شده است که از جمله آنها می‌توان به درصد واکس و حساسیت حرارتی اشاره کرد.

### درصد واکس

واکس پارافین به گروه گسترده‌ای از هیدروکربن‌های اشباع با وزن ملکولی بالا که عموماً در دمای محیط جامد باشند، اطلاق می‌شود. واکس‌های پارافینیک بر خواص ریولوژیکی قیر تاثیرگذار هستند. در خلال سرد شدن قیر مذاب، واکس‌ها کریستال می‌شوند و شبکه‌ای از کریستال‌ها را تشکیل می‌دهند که باعث می‌شوند قیر از حالت نرمال خود سخت‌تر شود. همچنین واکس‌ها در دماهای بالا بسیار سیال هستند و این تغییرات (جامد به مایع) در مورد واکس‌ها در محدوده دمایی محدودی انجام می‌پذیرد و لذا وجود واکس‌های پارافینیک در قیر حساسیت قیر را نسبت به تغییرات دمایی بالا می‌برد. چسبندگی واکس‌ها با هر نقطه ذوب بسیار کم است و وجود آنها در قیر باعث کاهش چسبندگی قیر (به سطوح سنگی و فلزی) می‌گردد، در حالیکه یکی از مهمترین خواص قیرها چسبندگی آنها می‌باشد. بنابراین مضراتی که واکس‌های پارافینیک با درصدهای بالا بر قیر دارند، بشرح زیر است:

۱. کاهش چسبندگی قیر به سطوح مختلف

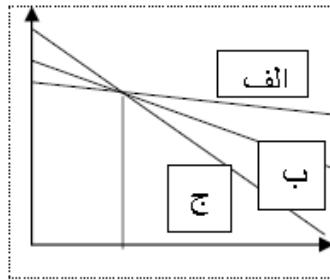
۲. تاثیر منفی بر روی خواص ریولوژیک قیر و کم کردن PI و PVN.

۳. ناپایداری سیستم کلونیدی قیر.

برخی محققان معتقدند که قیر باید عاری از واکس باشد و برخی نیز محدودیتی برای درصد واکس قائل نیستند ولی اکثریت معتقدند که درصد واکس‌های پارافینیک در قیر باید کمتر از ۲٪ وزنی باشد. با توجه به مطالب فوق، وجود گیلسونایت و فورفورال اکسترکت در قیرهای ساخته شده از V.B، گیلسونایت و فورفورال اکسترکت علاوه بر کم کردن درصد واکس، عوامل مقدار کشش و نقطه نرمی را بهبود می‌دهد [۱۱].

## حساسیت حرارتی

تغییرات خواص فیزیکی قیر چون گرانروی و یا درجه نفوذ با دما حساسیت حرارتی قیر نامیده می‌شود که برای قیرهای گوناگون متفاوت می‌باشد. شکل ۱ حساسیت حرارتی سه نوع قیر با درجه نفوذ مشابه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که اگرچه درجه نفوذ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد یکسان است ولی در دماهای ۶۰ و ۱۳۵ درجه سانتیگراد، درجه نفوذها تغییر می‌کنند و این بیانگر حساسیت قیر به دما است. هر یک از نمودارها با توجه به نوع شیب، بیانگر حساسیت حرارتی کم تا زیاد هستند. بطور مثال، نمودار (ج) با شیب زیاد بیانگر حساسیت حرارتی زیاد و نمودار (الف) بیانگر حساسیت حرارتی پایین هستند. این نمودارها نشان می‌دهند که اگرچه درجه نفوذ هر سه نوع قیر یکسان است ولی از نظر دوام و پایداری خواص فیزیکی و شیمیایی قیر در برابر حرارت تغییر می‌کند بطوریکه قیر (الف) یک قیر بادوام و قیر (ب) دارای تغییرات زیادی در خواص با تغییر درجه حرارت مشاهده می‌شود.



شکل ۱: نمودار حساسیت حرارتی انواع مختلف قیر

روش‌های گوناگونی برای تشریح تغییرات گرانروی با دما ارائه شده است. در زیر به دو روش تعیین حساسیت حرارتی اشاره شده است.

### روش محاسبه شاخص نفوذ (PI)

در این روش لگاریتم درجه نفوذ (P) را در مقابل دما (T) رسم کرده و معادله خطی رابطه ۶ حاصل می‌شود که در آن A حساسیت حرارتی و K مقدار ثابت می‌باشد. تغییرات A از ۰/۰۱۵ تا ۰/۰۶ که نشان‌دهنده اختلاف قابل توجه در حساسیت حرارتی می‌باشد. با توجه به اینکه محققان فرض کردند حساسیت حرارتی برای قیر مورد استفاده در طرح‌های عمرانی صفر بوده و به همین دلیل آنها شاخص درجه نفوذ را تعریف کردند (رابطه ۷) [۱۱].

$$\text{Log}(P) = AT + K \quad (۶)$$

$$PI = \frac{20(1-25A)}{1+50A} \quad (۷)$$

$$A = \frac{\text{Log}(\text{Pen}@T_1) - \text{Log}(\text{Pen}@T_2)}{T_1 - T_2} \quad (۸)$$

محققان از طریق آزمایشات مکرر و برون‌یابی و ارتباط نقطه نرمی  $\text{Pen}@T$  با درجه نفوذ قیر (S.P)، دریافتند که در نقطه نرمی قیر، درجه نفوذ قیر در حدود ۸۰۰ می‌باشد. بدین ترتیب این درجه نفوذ در دمای  $T_2$  شده و رابطه ۷ به رابطه ۹ تبدیل می‌شود [۱۱].

$$PI = \frac{1952 - 500\text{Log}(\text{Pen}@T_1) - 20(S.P)}{50\text{Log}(\text{Pen}@T_1) - S.P - 120} \quad (۹)$$

اما با توجه به اینکه، فرض نمودن میزان درجه نفوذ ۸۰۰ برای نقطه نرمی برای همه قیرها صادق نبوده و بهتر است که از روابط ۷ و ۸ استفاده شود.

### روش PVN

همانطور که در روش PI تشریح شد، فرضیات خطی بودن رابطه بین لگاریتم درجه نفوذ و حرارت و همچنین درجه نفوذ ۸۰۰ برای قیر در نقطه نرمی بسیار محدود کننده هستند. بهمین دلیل، محققان روش PVN را پیشنهاد کردند که براساس این روش، درجه نفوذ قیر در ۲۵ درجه سانتیگراد، گرانروی (ویسکوزیته V) آن در ۱۳۵ درجه سانتیگراد از رابطه ۱۰ تعیین می‌شود [۱۱].

$$PVN = -1.5 \frac{L - \text{Log}(V_{135^{\circ}\text{C}})}{L - M} \quad (۱۰)$$

$$L = 4.258 - 0.7967\text{Log}(\text{Pen}@25^{\circ}\text{C}) \quad (۱۱)$$

<sup>6</sup> Penetration Viscosity Number

$$M = 3.46289 - 0.610941 \log(Pen @ 25^{\circ}C) \quad (12)$$

به این ترتیب، قیرهای مصرفی در راهسازی بر حسب PVN بصورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

۱. قیر گروه A, AA: قیرهای مخصوص ترافیک سنگین با حداقل حساسیت حرارتی از ۰/۵- تا ۰/۵+.
۲. قیر گروه B: قیرهای مخصوص ترافیک متوسط با حساسیت حرارتی متوسط از ۰/۵- تا ۱-.
۳. قیر گروه C: قیرهای مخصوص ترافیک سبک با حساسیت حرارتی زیاد از ۱- تا ۱/۵-.

### نتیجه‌گیری

اصلاح خواص قیر باعث بالا رفتن کیفیت آن و افزایش عمر سرویس‌دهی مخلوط آسفالتی شده و در نتیجه، هزینه‌های نگهداری و مرمت پوشش بنحو چشمگیری کاسته خواهد شد و حتی از بعضی مشکلات زیست‌محیطی کاسته می‌شود. پلیمرهای لاستیکی حساسیت گرمایی قیر، بویژه در دمای بالا که قیر جاری می‌شود را کاهش می‌دهند.

پلیمر SBS (کوپلیمر بلوکدار استایرن-بوتادین-استایرن) از جمله بهترین مواد اصلاح‌کننده قیر بشمار می‌رود. این پلیمر خصوصیات لاستیکی و ترموپلاستیکی را بطور همزمان دارا می‌باشد. این پلیمر در دمای بالای اختلاط بصورت کاملاً روان در می‌آید و لذا ویسکوزیته آنها به ویسکوزیته قیر نزدیک خواهد بود و با کاهش درجه حرارت به پایین‌تر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد، یک شبکه لاستیکی در کالبد قیر شکل گرفته و آن را بصورت یک ماده لاستیکی در خواهد آورد. قیمت بالای پلیمر SBS مانع گسترش تحقیقات در این زمینه شده و تحقیقات روی دیگر پلیمرها از جمله آلیاژهایی از پلیمرهای پلی‌استر (PE) و کوپلیمر استایرن-بوتادین (SBR) متمرکز شده است. نوع دیگر اصلاح‌کننده‌ها گیلسونایت می‌باشد که در حلال‌های معطر نفتی و حلال‌های چرب مانند قیر نفتی حل می‌شود. بخاطر سازگاری فوق‌العاده با محصولات نفتی غالباً برای شل و سفت کردن آنها استفاده می‌شود. وزن متوسط مولکولی گیلسونایت ۳۰۰۰ می‌باشد که نسبت به دیگر فرآورده‌های آسفالتی و رزین‌های سنتز شده، بالاتر است. این امر ممکن است به رفتار "نیمه پلیمری" گیلسونایت هنگامی که در سیستم‌های پلیمری و الاستومری بعنوان رزین اصلاح‌کننده بکار می‌رود، وابسته باشد. افزودن قطران به VB باعث تولید ماده قیری اصلاح‌شده می‌شود که خواصی نزدیک به قیرهای متداول دارد. این نوع قیرها را دوپایه نامند. حذف مرحله هوادهی با استفاده از مواد قطرانی در تولید قیر باعث کاهش قیمت شده، از هدر رفتن مواد نفتی جلوگیری کرده و کاربرد جدیدی برای مواد قطرانی ایجاد می‌نماید. امولسیون‌های قیر با پلیمر، از نوع امولسیون‌های روغن در روغن هستند و جهت بالا بردن کارایی پوشش‌های آسفالتی توسعه یافته‌اند. این نوع امولسیون‌ها از پراکنده شدن یک فاز پلیمری به عنوان فاز داخلی در قیر که بعنوان فاز خارجی یا پیوسته می‌باشد، حاصل می‌گردند. معمولاً جهت اطمینان از اختلاط دو فاز، قیر و پلیمر را در دمایی بالاتر از نقطه ذوب پلیمر با یکدیگر مخلوط می‌کنند. برخی از پلیمرها در قیر حل نشده و در اثر عمل مکانیکی مخلوط‌کن برش بالا (آسیاب کلونیدی)، به ذرات ریز مذاب در قیر تبدیل می‌شوند.

### مراجع

- [۱] یوسفی، علی‌اکبر؛ "وضعیت قیر در کشور"، مجله مهندسی شیمی ایران، شماره ۲، صفحه ۳، ۱۳۸۱.
- [۲] صدرالدینی، محمدرضا؛ یوسفی، علی‌اکبر؛ کاووسی، امیر؛ "بهبود خواص قیر با مواد پلیمری"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال ۱۵، شماره ۲، ص ۱۰۳، ۱۳۸۱.
- [۳] صمدیار، حسین؛ صمدیار، حسن؛ "مشخصات قیر، قیرهای اصلاح‌شده"، سومین همایش قیر و آسفالت ایران، دانشکده فنی تهران، ۱۳۸۵.
- [۴] سبحانی، هادی؛ یوسفی، علی‌اکبر؛ "اصلاح خواص قیر بوسیله پلیمرهای استایرنی"، دومین همایش قیر و آسفالت ایران، دانشکده فنی تهران، ص ۶۲-۷۵، ۱۳۸۳.
- [5] Yousefi, A.A., "Polyethylene Dispersions in Bitumen: Polymer Structural Parameters Effect", J. of Appl. Polym. Sci., 2002.
- [6] Gaughan, R.L., "Development of High Strength Asphalt Mixes", Proceeding from the 15th Australian Road Research Board (ARRB) Conference, New Territories, Australia, 1990.
- [۷] بوهندی، حسین؛ یوسفی، علی‌اکبر؛ "تولید قیرهای اصلاح‌شده پلیمری از پسمانده برج تقطیر (Vaccum Bottom)", هفتمین کنگره مهندسی شیمی ایران، دانشگاه تهران، ۱۳۸۱.
- [8] Routes/Roads, "Modified Binders, Binders with Additives and Special Bitumens", World Road Association, PIARC, no. 303, III, 1999.
- [۹] برزگری، محمدرضا؛ یوسفی، علی‌اکبر؛ اشرفی‌زاده، سید نظام‌الدین؛ حسین‌زاده، مهرداد؛ "بررسی پایداری امولسیون‌های قیر-پلیمر"، مجله مهندسی شیمی ایران، ص ۳۰-۳۷، شماره ۵، ۱۳۸۰.
- [۱۰] فتح‌الهی، سهیلا سادات؛ یوسفی، علی‌اکبر؛ اشرفی‌زاده، سید نظام‌الدین؛ "امولسیون‌های قیر-پلیمر"، دومین همایش قیر و آسفالت ایران، دانشکده فنی تهران، ص ۷۲۱-۷۳۶، ۱۳۸۳.
- [11] Willamson, S.D., "Field Performance of Using Modified Binders", Proceedings from the 15th Australian Road Research Board (ARRB) Conference, New Territories, Australia, 1990.