

تولید قیرهای اصلاح شده پلیمری براساس درجه کارایی برای کاربرد در مناطق مختلف ایران

مهدی شهابی^{*}, فریدون مقدس نژاد^۱, شعله کاظمی فرد^۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۶،
صفحه ۴۷۹-۴۶۷، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

۱- بوشهر، وزارت راه و شهرسازی، اداره کل حمل و نقل، صندوق پستی ۷۵۱۴۶۵۴۳۱۷

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، صندوق پستی ۱۵۸۷۵۰-۴۴۱۳

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهری، صندوق پستی ۱۸۱۵۵-۱۴۴

دریافت: ۹۰/۱۱/۱۱، پذیرش: ۹۰/۶/۲

چکیده

در این مطالعه، با توجه به پهنگندی درجه کارایی مناطق مختلف کشور و ضعف کارایی قیر ۶۰/۷۰ برای استفاده در روسازی‌ها، قیر پلیمری تولید شده است. در این راستا، نمونه‌های مختلف از قیر اصلاح شده پلیمری به وسیله قیر پایه با درجه نفوذ ۶۰/۷۰، درصدهای متفاوت VB (۲۰ و ۲۵ درصد)، به همراه درصدهای مختلف پلیمر SBS Calprene C501 (۴، ۴/۵، ۵ و ۵/۵ درصد)، در همگنساز با برش زیاد به مدت ۱ h در دمای ۱۶۰°C تولید شدند. به منظور تعیین درجه کارایی، آثار پیرشدگی، عملکرد دمای پایین، خواص ریولوژیکی مانند پررسی پارامترهای شیارشدنگی و خستگی روی نمونه‌های ساخته شده، آزمون‌های شارپ از قبیل RV، RTFOT، PAV، BBR و DSR انجام شد. نتایج نشان می‌دهد، نمونه‌های ۵/۵ درصد SBS به همراه ۲۰ و ۲۵ درصد VB در دماهای بالا بهترین درجه کارایی ۷۶ (درجه) و بیشترین مقاومت و رفتار کشسانی را در میان نمونه‌های ساخته شده دارند. همچنین نمونه‌های مزبور شرایط پارامتر شیارشدنگی و خستگی را برای هر دو ترکیب قیر پیرشدگه در RTFOT و قیر پیرنشده برآورده می‌سازند. در دماهای پایین ۶۰/۷۰، اگر چه افزایش SBS به قیر باعث افزایش دمای کاربری قیرهای اصلاح شده نسبت به قیر ۶۰/۷۰ نمی‌شود، اما در همان دما (۱۸°C) خواص قیرهای اصلاح شده را به مراتب بهبود می‌بخشد. بنابراین، درصدهای ۴، ۴/۵ و ۵ درصد SBS به همراه ۲۰ و ۲۵ درصد VB برای مناطقی قابل استفاده هستند که قیر ۶۰/۷۰ جوابگوی نیاز روسازی آنها نیست. در استان خوزستان که در این پهنگندی دارای درجه کارایی ۷۶ در دمای بالاست، قیرهای ساخته شده با ترکیب ۵/۵ درصد SBS به همراه ۲۰ و ۲۵ درصد VB مناسب‌اند.

واژه‌های کلیدی

استیرن - بوتانیک - استیرن،
پسماند برج تقطری در خلاء،
قیر اصلاح شده،
درجه کارایی،
آزمون‌های شارپ

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
moghadas@aut.ac.ir

مقدمه

می‌کند، SBS کشسانی قیر را افزایش می‌دهد و قیرهای اصلاح شده با SBS می‌توانند بازیافت شوند. در دماهای پایین، قیرهای اصلاح شده با SBS در مقایسه با قیرهای پایه و نیز قیرهای اصلاح شده‌ای که از لحاظ شیمیایی با پلیمرها واکنش نشان می‌دهند، کارایی بهتری دارند [۱۸]. Navarro و همکاران اصلاح قیر با پلیمرهای واکنش‌پذیر از قبیل MDI-PEG و واکنش‌پذیر نظری EVA، SBS و LDPE را مطالعه کردند. نتایج نشان می‌دهد، پلیمرهای واکنش‌پذیر اساساً در دماهای سرویس دهی بالا، خواص ریولوژیکی قیر را بهبود می‌بخشند. نمونه قیرهای اصلاح شده با پلیمرهای گرمانر در دماهای پایین به مقدار قابل توجهی مدول گرانبروکشسانی خطی را افزایش می‌دهند [۱۹].

Fernandes و همکاران خواص ریولوژیکی قیرهای اصلاح شده پلیمری را ارزیابی کردند. آنها در این پژوهش، از قیر پایه با درجه نفوذ $50/70$ درصد SBS خطی، $2/5$ درصد روغن آروماتیک، 2 و 4 درصد شیل نفتی (oil shale) استفاده و خواص ریولوژیکی نمونه‌های ساخته شده را بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، روغن‌های آروماتیکی و شیل‌های نفتی شده دارند. آنها پایداری ذخیره‌سازی و رفتار کشسانی قیرهای اصلاح شده دارند. آنها بر اساس استاندارد Super pave ملاحظه کردند، مقدار $G^*/\sin(\delta)$ برای نمونه‌های اصلاح شده با $3/5$ درصد SBS و 2 درصد روغن شیل نفتی می‌تواند در دماهای بیش از 70°C استفاده شوند [۲۰].

زیاری و همکاران، اثر 2 تا 5 درصد SBS را بر خواص و درجه کارایی قیر بررسی کردند. نتایج آنها نشان می‌دهد، قیر تولیدی از لحاظ کارایی و بهبود خواص دارای کارایی رضایت‌بخشی است [۲۱]. با وجود کاربردهای بسیار زیاد قیر از قبیل مواردی که چسبندگی و نفوذناپذیری مورد نیاز است، این ماده خواص فیزیکی - مکانیکی کاملاً رضایت‌بخشی ندارد و ضعف‌های عمدی دارد، از قبیل:

۱- امکان جاری شدن قیر، قیرزدگی، تغییر شکل دائمی و شیارشدنگی در دماهای بالا،

۲- امکان بروز ترک در مخلوط آسفالتی در اثر تنفس‌های گرمایی در دماهای پایین و بارگذاری‌های طولانی مدت و

۳- ترد و شکننده‌شدن، امکان ایجاد ترک‌های مکانیکی در دماهای پایین و بارگذاری‌های کوتاه مدت [۲۲].

با توجه به این که عمدی قیر مصرفی در ساخت روسازی‌ها در ایران قیر $60/70$ است، تنوع شرایط آب و هوایی، ضعف کارایی قیر $60/70$ و متناسب نبودن آن برای استفاده در تمام مناطق کشور این ضرورت را ایجاب می‌کند که با توجه به رده‌بندی‌های موجود، قیرهایی ساخته شوند که بتوانند درجه‌های کارایی مدنظر در مناطق

امروزه، افزایش عوامل ترافیکی از قبیل بارهای سنگین‌تر، حجم ترافیک بیشتر، فشار بیشتر ناشی از چرخ‌ها به اضافه شرایط محیطی و آب و هوایی سبب شده خرابی‌هایی نظیر شیارشدنگی در دماهی بالا، ترک‌های انقباضی در دماهای پایین، خستگی در دماهی متوسط، ساییدگی، روزدگی و پیرشدگی که سبب کاهش کیفیت و عملکرد روسازی‌ها می‌شود، بروز پیدا کند [۱-۹].

بر همین اساس در آمریکا طرحی به نام شارپ (strategic highway research program، SHRP) تعریف شد که هدف اصلی آن توسعه روش‌های جدید بر مبنای کارایی و عملکرد خواص قیر در راهسازی بود و به نام سامانه درجه کارایی (performance grade, PG) نام‌گذاری شد. این سامانه بر دو روش آزمایشی یکی تشخیص قیر در محدوده دماهی بالا و دیگری در محدوده دماهی پایین استوار بود. این قیر، PG H-L نامیده می‌شود که H محدوده دماهی بالا و L محدوده دماهی پایین است [۱۰]. بر اساس پژوهش‌های شارپ ۵۰ درصد از خرابی‌های اشاره شده مربوط به آثار قیر است [۱۱].

به منظور دست‌یابی به خواص مکانیکی بهتر، دوام بیشتر و اصلاح خواص ریولوژیکی قیرهای پایه و نیز برای غلبه بر خرابی‌ها و به تأخیر اندختن آنها، افزودنی‌های پلیمری زیادی توسط پژوهشگران استفاده شده است که کاربرد آنها به اوایل دهه ۷۰ میلادی برمی‌گردد [۱۱-۱۵، ۱۵-۱۸]. اما فقط تعداد اندکی از پلیمرها با مقداری تقریباً کمی در حدود ۲ تا ۸ درصد وزنی هستند که از نظر کارایی و قیمت رضایت‌بخش‌اند. در میان این پلیمرها SBS یکی از رایج‌ترین و پرکاربردترین نوع پلیمر است که از سوی پژوهشگران برای اصلاح خواص قیر استفاده شده است [۱۱، ۱۶، ۱۷].

یافته‌های پژوهش خدایی و همکاران با عنوان ارزیابی تغییر شکل دائمی مخلوط‌های آسفالتی اصلاح نشده و اصلاح شده با SBS با استفاده از آزمایش خرزش دینامیکی نشان داد، ۵ درصد پلیمر بهترین اثر را بر بهبود مقاومت تغییر شکل دائمی مخلوط‌های آسفالتی نسبت به ۴ و ۶ درصد پلیمر SBS نشان می‌دهد [۱۵].

Sengoz و همکاران خواص و ریزساختار قیرهای اصلاح شده پلیمری با SBS و EVA را بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که خواص مکانیکی مخلوط‌های آسفالتی تخلیه شده از قیرهای اصلاح شده پلیمری با SBS، با افزایش درصد پلیمر افزایش می‌یابد [۱۶]. Yildrim در مقاله‌ای با عنوان قیرهای اصلاح شده پلیمری اثر پلیمرهای SBS و SBR را بررسی کرد. یافته‌های وی نشان می‌دهد، SBS به علت سازگاری و مقاومت کششی بهتر تحت کرنش، در حال جای‌گزین شدن به جای پلیمر SBR است. هم‌چنین اشاره

جدول ۳- خواص فیزیکی و شیمیایی SBS.

مقدار	روش آزمایش	خواص
۵	MA04-3-064	گرانزوی در محلول تولوئن ۲۵ % (Pa.s)
۱۳	MA 04-3-003	گرانزوی در محلول تولوئن ۲۵ % ۵.۲۳% cst
۰/۴	ASTM D 5668	مقدار مواد فرار (%)
۲	ASTM D 1925-70	Hunterlab Color
۳۱	ASTM D 5775	مقدار استیرن (%)
۷۶	ASTM D 2240	سختی (shore A)
<۰/۱	MA 04-3- 018	انحلال پذیری در تولوئن ۳۲۵ mesh, (%)
<۰/۳۵	ASTM D 5669	مقدار خاکستر (%)

همگن ساز با سرعت برش زیاد استفاده شده است. ابتدا قیر ۶۰/۷۰ و قیر VB به مدت ۵ min در دمای ۱۶۰°C و سرعت ۵۵۰۰ rpm با هم مخلوط شدند. سپس، به مدت ۱۰ min درصدهای مختلف SBS به مخلوط قیر ۶۰/۷۰ و VB اضافه و اختلاط مواد به مدت ۶۰ min در همگن ساز انجام شد.

از همزن مکانیکی با سرعت ۳۰۰ rpm برای اختلاط بهتر پلیمر و قیر بهره گرفته شده است. پس از اتمام عملیات اختلاط، مخلوط قیر اصلاح شده در ظرف های ویژه تخلیه می شود و آزمون های شارپ روی هر نمونه انجام می شود. در جدول ۵ استانداردهای آزمون ها و مشخصات هر یک از دستگاه ها آمده است.

جدول ۴- ترکیب نمونه های استفاده شده در این پژوهش.

ترکیب نمونه			نمونه*
قیر(%)	SBS (%)	VB (%)	
۷۶	۴	۲۰	۲
۷۵/۵	۴/۵	۲۰	۳
۷۵	۵	۲۰	۴
۷۴/۵	۵/۵	۲۰	۵
۷۱	۴	۲۵	۶
۷۱	۴	۲۵	۷
۷۰	۵	۲۵	۸
۶۹/۵	۵/۵	۲۵	۹

* نمونه ۱، قیر ۶۰/۷۰ است.

جدول ۱- مشخصات قیر ۶۰/۷۰ و VB پالایشگاه تهران استفاده شده در این پژوهش.

کشش پذیری (cm)	دمای نرمی (°C)	درجه نفوذ (°C)	نوع قیر
>۱۰۰	۴۹/۴	۶۴/۷	۶۰/۷۰
۸۷/۹	۴۰/۶	۱۶۷/۵	VB

مختلف را پوشش داده و گسیختگی های موجود در روسازی ها را نیز کاهش دهنده یا باعث تأخیر در شکل گیری آنها شوند. بدین منظور در پژوهش حاضر، با استفاده از قیر ۶۰/۷۰، پلیمر SBS و پسماندهای برج تقطیر در خلاء (VB) و نیز بر اساس آزمون های شارپ، برای استفاده در روسازی ها نمونه های قیر پلیمری تهیه شده است.

تجربی

مواد و دستگاه ها

از قیر ۶۰/۷۰ پالایشگاه تهران (شرکت نفت پاسارگاد) به همراه پسماند برج تقطیر در خلاء (VB) به عنوان قیر پایه با مشخصات ارایه شده در جدول ۱ و نیز استیرن - بوتادی ان - استیرن (SBS) برای ساخت ترکیب درصدهای مختلف استفاده شده است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی پلیمر SBS در جدول های ۲ و ۳ آمده است. قیر ۶۰/۷۰ و VB به کار برده شده دارای درصد اجزای زیر بودند: قیر ۶۰/۷۰: ۷۰/۲۶٪ ۱۰/۲۶٪ آسفالت، ۳۵/۴۳٪ ۳۸/۴۳٪ آروماتیک و ۱۵/۸۳٪ مواد سیر شده. VB: ۳٪ آسفالت، ۳۲٪ رزین، ۴۰٪ آروماتیک و ۲۵٪ مواد سیر شده.

روش ها

آماده سازی نمونه ها

نمونه های تولید شده در این پژوهش در جدول ۴ آمده اند. به منظور اختلاط قیر ۶۰/۷۰، قیر VB و درصدهای مختلف پلیمر SBS، از

جدول ۲- مشخصات SBS استفاده شده در این پژوهش.

درصد بوتادی ان	درصد استیرن	ساختار مولکولی	کشور سازنده	نوع	پلیمر
۶۹	۳۱	خطی	اسپانیا	CALPRENE 501	SBS

برای مشخص کردن رفتار کشسانی و گرانزوی قیرها از مادول های برشی مختلط (G^*) و زاویه فاز (δ) استفاده می کند. G^* مقاومت کل ماده در برابر تغییر شکل است که به دما و بسامد بارگذاری بستگی دارد. δ نیز نشان دهنده مقادیر نسبی تغییر شکل های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر است. آزمایش برای قیر اصلی و قیرهایی که به وسیله دستگاه RTFOT پیر می شوند، با صفحه ای به قطر ۵ mm و فاصله $1000\text{ }\mu\text{m}$ و قیرهایی که به وسیله دستگاه PAV پیر می شوند، با صفحه ای به قطر ۸ mm و فاصله $2000\text{ }\mu\text{m}$ انجام می شود. اثر خراibi شیارشده کی بعده کمک هر دو پارامتر اشاره شده بررسی می شود که به طور عمومی در دماهای بالا اتفاق می افتد [۲۵]. تمام آزمایش DSR با بسامد rad/s ۱۰ انجام می شود که تقریباً برابر $1/59$ سیکل در ثانیه است.

جدول ۵- آزمون ها، استانداردها و مشخصات دستگاه های استفاده شده در این پژوهش.

آزمون	شماره استاندارد	مشخصات دستگاه
RTFOT	AASHTO T240	PNR12 مدل Petrotest
PAV	AASHTO-R28	RKA5 مدل Petrotest
RV	AASHTO T316	DDA3 مدل Petrotest
DSR	ASTM D4402	DDA3 مدل Petrotest
BBR	AASHTOT315	Petrotest
	AASHTO T313	

* تمام دستگاه ها ساخت کشور آلمان بودند.

آزمون های انجام شده روی نمونه ها در ادامه به اختصار شرح داده شده اند.

آزمون ریومتری تیر خمی

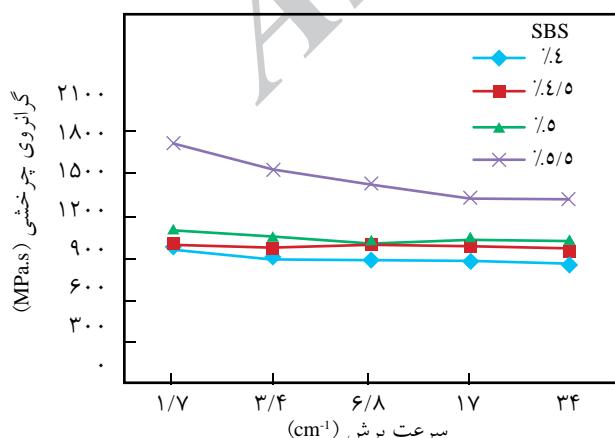
آزمون ریومتری تیر خمی (bending beam rheometer, BBR) برای تعیین کارایی دمای پایین قیرهایی استفاده می شود که در PAV پیر می شوند. این آزمایش طبق استاندارد AASHTO T313 انجام می شود. پارامترهایی که برای تحلیل نتایج ارزیابی می شوند، شامل سفتی خوشی، $S(t)$ ، که حداقل مقدار آن MPa ۳۰۰ و مقدار m (m value)، شبیب نمودار سختی بر حسب زمان، که حداقل ۰/۳۰۰ است و با نرم افزار BBR معین می شود [۲۶].

روش های پیرسازی استاندارد

پیرسازی قیرهای اصلاح شده پلیمری با استفاده از آزمون فیلم نازک چرخشی (rolling thin film oven testing) بر اساس استاندارد ASTM D1754 و آزمون ظرف پیرسازی فشاری pressure aging vessel, PAV) بر اساس استاندارد ASTM D6521 انجام شده است. آزمون فیلم نازک چرخشی، پیرسازی کوتاه مدت قیر را در جریان اختلاط با سنگدانه ها و در دوره تولید آسفالت شبیه سازی می کند، در حالی که آزمون پیرسازی فشاری، پیرسازی بلندمدت قیر را در مدت زمان سرویس دهی نشان می دهد [۲۳].

نتایج و بحث

هدف از انجام آزمون های شارپ روی نمونه های ساخته شده، تعیین



شکل ۱- نمودار گرانزوی چرخشی بر حسب سرعت برش برای درصد های مختلف SBS با ۲۰ درصد VB.

گرانزوی سنجی چرخشی

آزمون گرانزوی سنجی چرخشی در شرایط استاندارد ASTM D4402 روی تمام نمونه های ساخته شده، انجام شد. بر اساس این استاندارد گرانزوی قیرها برای دمای 135°C به منظور اختلاط، حداقل ۳ Pa.s برای عملیات تراکم حداقل 6 Pa.s در نظر گرفته می شود [۲۶]. آزمون گرانزوی سنجی چرخشی (AASHTOT 316)، برای بررسی تغییرات گرانزوی در دماهای بالا به عنوان تابعی از زمان های مختلف برهم کش، دماهای برهم کش و درصد های SBS استفاده شده است. آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار و در نهایت متوسط آنها اندازه گیری و گزارش شد [۲۴].

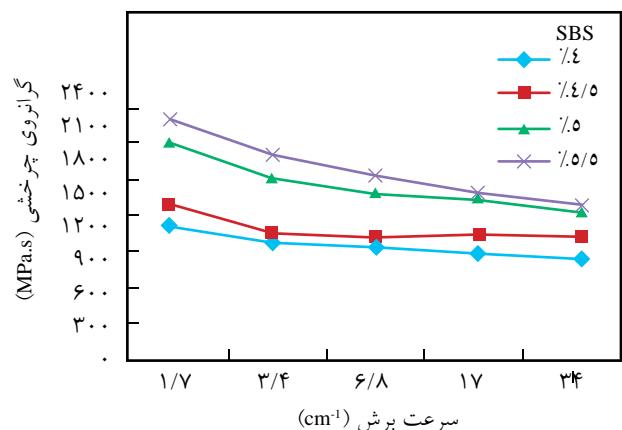
ریومتری برش دینامیکی

ریومتر برش دینامیکی (dynamic shear rheometer, DSR) خواص ریولوژیکی قیر را در دماهای متوسط تا بالا اندازه گیری و

جدول ۶- درجه کارایی قیر ۶۰/۷۰ و قیرهای پلیمری ساخته شده.

دما کاربری بالا							\triangle SBS4+VB20,25
۸۲	۷۶	۷۰	۶۴	۵۸	۵۲		○ SBS4.5+VB20,25
-	-	-	-	-	-	-۶	□ SBS5+VB20,25
-	-	-	-	-	-	-۱۲	◇ SBS5.5+VB20,25
-	-	◇	△○□	۶۰/۷۰	-	-۱۸	دما کاربری
-	-	-	-	-	-	-۲۴	پایین
-	-	-	-	-	-	-۳۰	

برش ۷، ۱/۷، ۳/۴، ۶/۸، ۱۷ و ۳۴ rpm برای نمونه‌های ۴، ۴/۵، ۵ و ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB به طور مجزا رسم شده است. همان طور که در شکل‌های ۱ و ۲ مشخص شده است، در سرعت‌های برش ثابت با افزایش درصد SBS، گرانروی چرخشی افزایش می‌یابد. اما این افزایش در نمونه‌های حاوی ۲۵ درصد VB نسبت به نمونه با ۲۰ درصد VB بیشتر است. در مقادیر کم SBS (۴ و



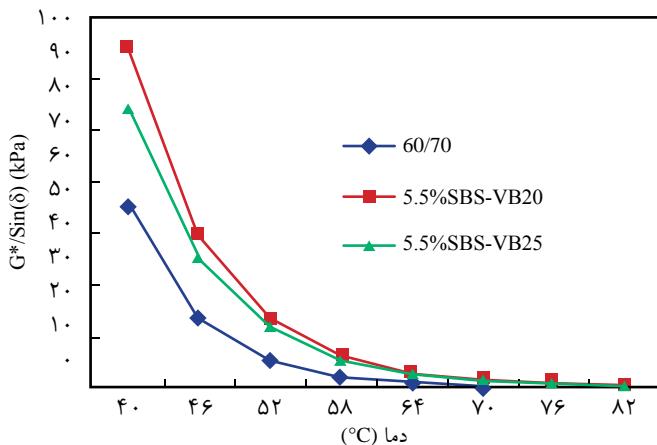
شکل ۲- نمودار گرانروی چرخشی بر حسب سرعت برش برای درصد های مختلف SBS با ۲۵ درصد VB.

درجه کارایی (PG) قیرهای اصلاح شده پلیمری با SBS برای مناطق مختلف ایران و نیز بررسی خواص ریولوژیکی آنها بوده است.

بودسی گرانروی چرخشی نمونه ها
برای درک بهتر گرانروی قیرها نمودار گرانروی بر حسب سرعت

جدول ۷- نتایج آزمایش PG روی نمونه‌های اصلی و پیرشده با استفاده از آزمون DSR

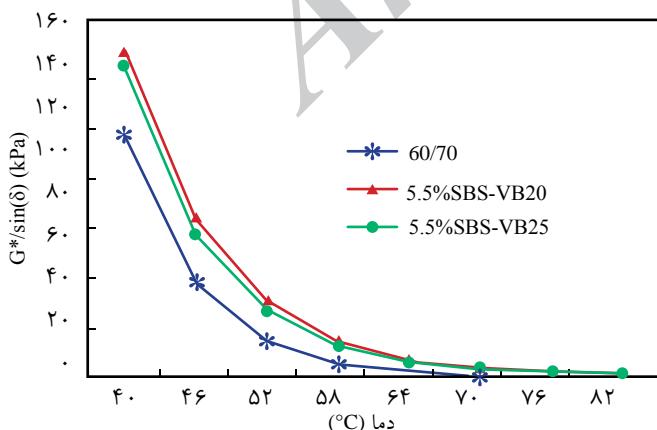
۶۰/۷۰ برای قیر $G^*/\sin\delta$		$G^*/\sin\delta \geq ۲/۲ \text{ kPa}$				$G^*/\sin\delta \geq ۱ \text{ kPa}$				درصد VB	دما (°C)
$۲/۲ \text{ kPa} \leq$	$۱ \text{ kPa} \leq$	درصد SBS (پس از پیرسازی کوتاه مدت)				درصد SBS (بدون پیرسازی)					
		۵/۵	۵	۴/۵	۴	۵/۵	۵	۴/۵	۴		
۴۲/۳	۱۹/۱	۷۱/۶	۶۸/۷	۶۰/۳	۵۳/۶	۴۱/۴	۴۰/۲	۳۲/۲	۲۴/۶	۲۰	۴۶
		۶۴/۳	۵۱/۹	۴۵/۸	۵۱/۵	۳۵/۵	۲۹/۳	۲۶/۷	۳۳/۲	۲۵	
۱۶/۴	۷/۳۶	۳۴/۳	۳۲/۵	۲۸/۴	۲۴/۵	۱۸/۷	۱۷/۵	۱۴/۱	۱۱/۱	۲۰	۵۲
		۳۰/۷	۲۴/۳	۲۱/۴	۲۲/۵	۱۶/۶	۱۳/۲	۱۱/۹	۱۴/۴	۲۵	
۷/۴۳	۲/۸۹	۱۶/۲	۱۵/۴	۱۳/۵	۱۱/۳	۸/۵۷	۷/۴۷	۶/۲۱	۵/۰۷	۲۰	۵۸
		۱۴/۸	۱۱/۵	۱۰/۱	۱۰/۶	۷/۹۴	۵/۹۱	۵/۰	۶/۲۸	۲۵	
۲/۶۲	۱/۲	۷/۶۳	۷/۳	۶/۳۵	۵/۱۹	۴/۱۲	۳/۲۴	۲/۸۱	۲/۳۷	۲۰	۶۴
		۷/۱۵	۵/۴۶	۴/۸۳	۴/۷۸	۳/۷۳	۲/۶۸	۲/۷۷	۲/۸۶	۲۵	
۱/۱۳	۰/۰۳۹	۳/۷	۳/۵۳	۳/۰۸	۲/۴۲	۲/۱۴	۱/۴۹	۱/۳۵	۱/۱۷	۲۰	۷۰
		۳/۵۷	۲/۷	۲/۴۲	۲/۲۱	۱/۸۲	۱/۲۹	۱/۴۱	۱/۴۱	۲۵	
-	-	۲/۴۸۳	۱/۷۷	۱/۵۷	۱/۱۷	۱/۴۸۵	۰/۷۴۴	۰/۷۰۱	۰/۶۴۲	۲۰	۷۶
		۲/۳۳۱	۱/۴۲	۱/۲۸	۱/۰۶	۱/۲۸۱	۰/۶۶۵	۰/۸۱	۰/۷۵۳	۲۵	
-	-	۱/۸۹	-	-	-	۰/۸۴۳	-	-	-	۲۰	۸۲
		-	-	-	-	۰/۸۸۲	-	-	-	۲۵	



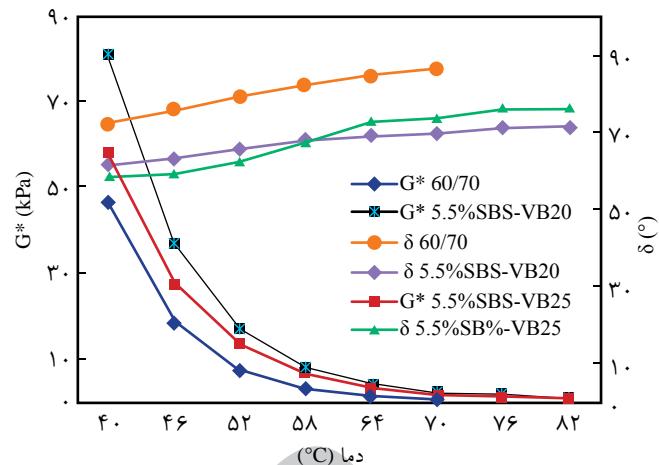
شکل ۵- نمودار شیارشدنگی در برابر تغییرات دما برای نمونه های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB با سامد ۱۰ rad/s.

است. نتایج آزمایش ریومتری برش دینامیکی برای قیرهای پیرشده در RTFOT و قیر پیرنشده در جدول ۷ آمده است. Fernandes در پژوهش خود به افزایش دمای کارایی قیرهای اصلاح شده پلیمری برای استفاده در دمای بیش از ۷۰°C اشاره کرده است [۲۰].

در تحلیل دینامیکی - مکانیکی، پارامتر G^* ، مقاومت کل ماده در برابر تغییر شکل است، در حالی که خواص گرانزوکشسانی نمونه ها به وسیله δ مشخص می شود. پارامترهای ریولوژیکی قیر تابع دما و بسامد است که ممکن است، این خواص به طور چشمگیری با افزودن پلیمرها اصلاح شوند. در نمونه ها با ۴، ۴/۵، ۵ و ۵/۵ درصد SBS و ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی VB، با افزایش دما، مقدار G^* کاهش یافته و با افزایش درصد پلیمر این مقدار افزایش می یابد. از میان نمونه های گفته شده، نمونه های ۵/۵:۲۰ و ۵/۵:۲۵ SBS/VB نسبت به قیر پایه و سایر نمونه های ساخته شده کارآمدترند و در برابر تغییر



شکل ۶- نمودار شیارشدنگی در برابر تغییرات دما برای قیرهای پیرشده با ۵/۵ درصد SBS و با ۲۰ و ۲۵ درصد VB با سامد ۱۰ rad/s.

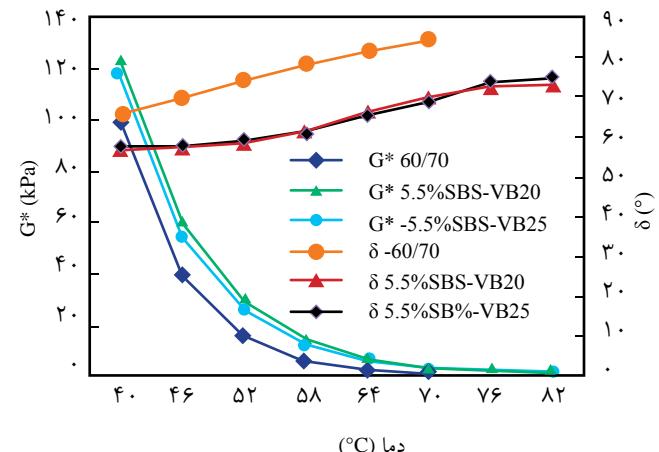


شکل ۳- نمودار ریولوژیکی نمونه های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB با سامد ۱۰ rad/s.

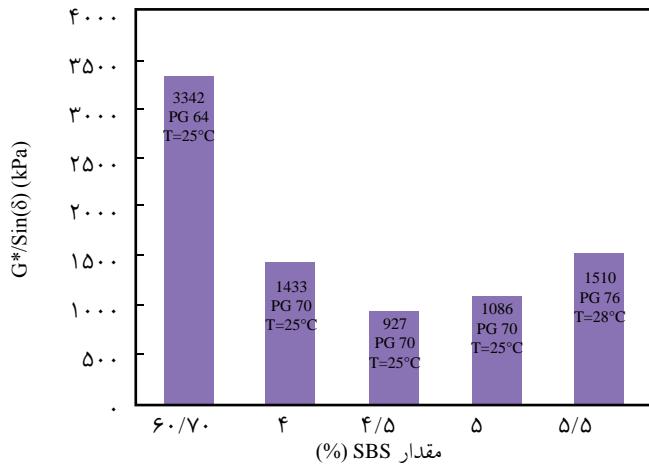
۴/۵ درصد) برای هر دو ترکیب ۲۰ و ۲۵ درصد VB، گرانزوی تقریباً یکسان است، اما در غلطه های بیشتر SBS (۵ و ۵/۵ درصد)، اختلاف زیاد در گرانزوی مشاهده می شود. شاید دلیل این تغییر را بتوان به برهم کنش های بین مولکولی در میان مولکول های SBS با برهم کنش بین مؤلفه های قیر و SBS از قبیل تورم یا حل شدن مربوط دانست.

بررسی ریومتری برش دینامیکی

نتایج ریومتری برش دینامیکی نشان می دهد، نمونه های ساخته شده SBS با ۴/۵ و ۵ درصد SBS یک درجه و نمونه با ۵/۵ درصد دو درجه کارایی را افزایش می دهند (جدول ۶). این افزایش در درجه کارایی برای هر دو ترکیب ۲۰ و ۲۵ درصد VB ظاهر شده



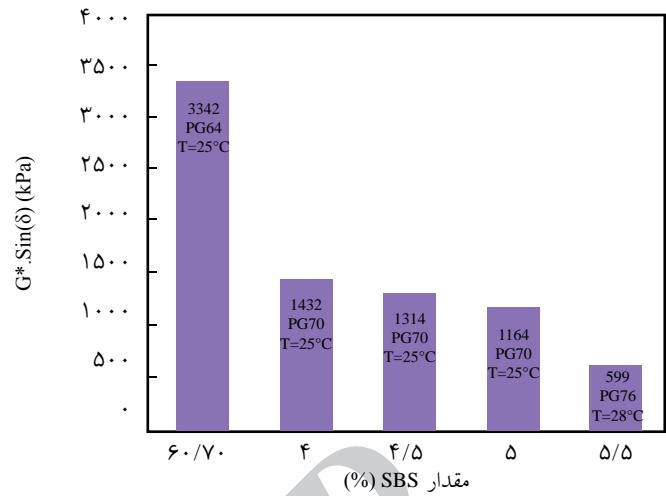
شکل ۴- نمودار اثر پیرسازی کوتاه مدت نمونه های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB با سامد ۱۰ rad/s.



شکل ۸ - نتایج آزمون DSR برای قیرهای پیرشده در PAV برای ترکیبات ۲۵ درصد VB.

شده می‌شود، با این حال خاصیت کشسانی تقریباً حفظ می‌شود. بنابراین اثر پیرشدگی در خاصیت کشسانی قیرهای پلیمری کم است. شکل ۴ نمودار اثر پیرشدگی کوتاه مدت روی نمونه‌های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB را در بسامد ۱۰ rad/s نشان می‌دهد. عامل شیارشدگی DSR یعنی $G^*/\text{Sin}(\delta)$ ، سفتی در دمای بالا یا مقاومت در برابر شیارشدگی نمونه‌های قیر را بیان می‌کند. با افزایش دما مقدار پارامتر مزبور در هر دو گروه از نمونه‌های حاوی ۴/۵، ۴ و ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی VB کاهش یافته و با مقایسه بیشینه ترکیبات با یکدیگر این نتیجه حاصل می‌شود که نمونه ۵/۵:۲۰ SBS/VB کارآمدتر است و در برابر شیارشدگی بهتر عمل می‌کند.

افزودن پلیمر به قیر به طور چشمگیری مقدار $G^*/\text{Sin}(\delta)$ را افزایش می‌دهد که منجر به افزایش کارایی دمای بالای محمل تولیدی می‌شود. اگر چه سازگارکننده‌ها مقدار $G^*/\text{Sin}(\delta)$ را به علت اثر مواد نرم کننده کاهش می‌دهند. اما با این حال، این مقادیر به قدری زیاد است که نمونه‌های اصلاح شده می‌توانند در محدوده دمایی گستردۀ تری در مقایسه با قیر پایه استفاده شوند. شکل ۵ اثر پارامتر شیارشدگی را روی نمونه‌های پیرشده با ۵/۵ درصد SBS نشان می‌دهد. آثار پیرسازی کوتاه مدت (RTFOT) روی پارامتر $G^*/\text{Sin}(\delta)$ برای نمونه‌های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB را می‌توان در شکل ۶ مشاهده کرد. در همین راستا نتایج Zora و همکاران نشان می‌دهد، قیرهای اصلاح شده با SBS قابلیت بهبود خواص گرانزوکشسانی مخلوط‌های آسفالتی را در دماهای بالا دارند و به طور چشمگیر شیارشدگی را در زیر بارهای تکرارشونده کاهش می‌دهند [۲۷].



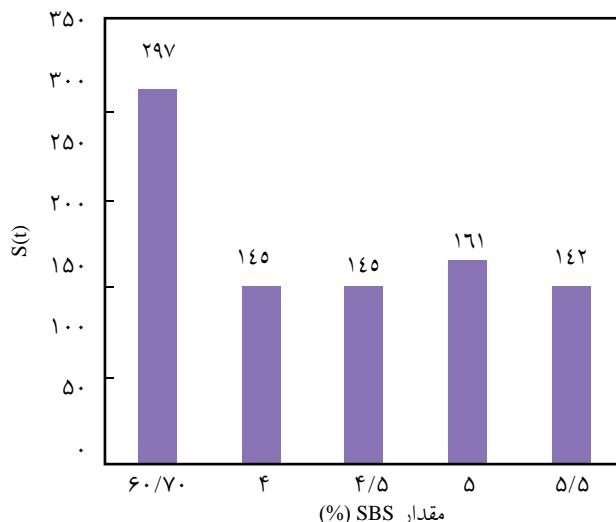
شکل ۷ - نتایج آزمون DSR برای قیرهای پیرشده در PAV برای نمونه‌ها با ۲۰ درصد VB.

شکل‌ها مقاومت بیشتری نشان می‌دهند. از طرفی، تغییرات زاویه فاز (رفتار کشسانی یا گرانزو) با افزایش دما افزایش می‌یابد که مقدار آن برای نمونه‌های حاوی SBS نسبت به قیر پایه کمتر است. دلیل این رفتار را می‌توان به تشکیل شبکه پلیمری بهینه در این ترکیبات نسبت داد. اما، با مقایسه نمونه‌های ۲۰ و ۲۵ درصد VB با نسبت یکسان (SBS ۵/۵ درصد) مشاهده می‌شود، G^* ترکیب ۲۰ درصد VB بیشتر از ۲۵ درصد VB است و زاویه فاز نمونه ۵/۵:۲۰ SBS/VB نسبت به زاویه فاز نمونه ۵/۵:۲۵ SBS/VB در دماهای بیش از ۵۸°C کمتر است. هر دو پارامتر نشان دهنده بهبود نسبی نمونه ۵/۵:۲۰ SBS/VB در دماهای بالا نسبت به نمونه ۵/۵:۲۵ SBS/VB است.

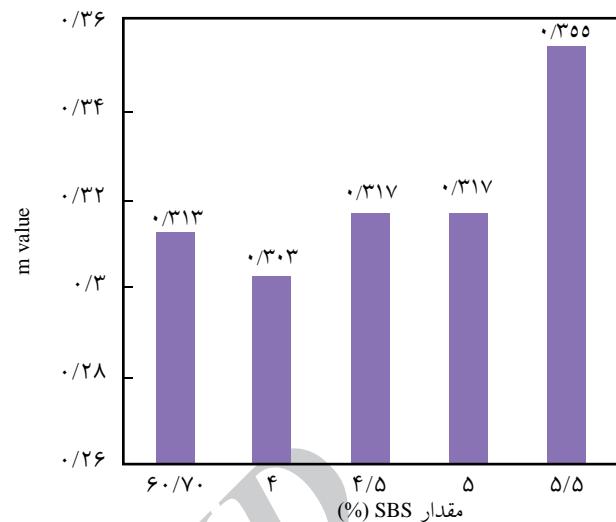
به منظور درک بهتر خواص ریولوژیکی نمونه‌های ساخته شده، نمودارهای G^* بر حسب تغییرات دما و زاویه فاز با بسامد ۱۰ rad/s برای نمونه‌های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB در شکل ۳ نشان داده است.

نتایج آثار پیرسازی کوتاه مدت (RTFOT) روی پارامترهای G^* و δ نشان می‌دهد، مقدار G^* برای نمونه‌های ۲۰ و ۲۵ درصد VB که در RTFOT پیرشده‌اند، نسبت به قیرهای اصلی (پیرنشده) بیشتر است. با مقایسه نمونه‌های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB در فرایند پیرسازی این نتیجه حاصل می‌شود که نمونه ۵/۵:۲۰ در SBS/VB بیشتر تحت تاثیر پارامتر پیرسازی مقایسه با نمونه ۵/۵:۲۵ SBS/VB می‌گیرد. زاویه فاز نیز افزایش می‌یابد که این افزایش نسبت به قیر پایه برای ترکیب درصدهای مختلف کمتر است.

با توجه به این که پیرسازی موجب سختی قیر، از هم پاشیدگی پلیمر و در نتیجه موجب تعییر در خواص ریولوژیکی قیرهای اصلاح



(ب)



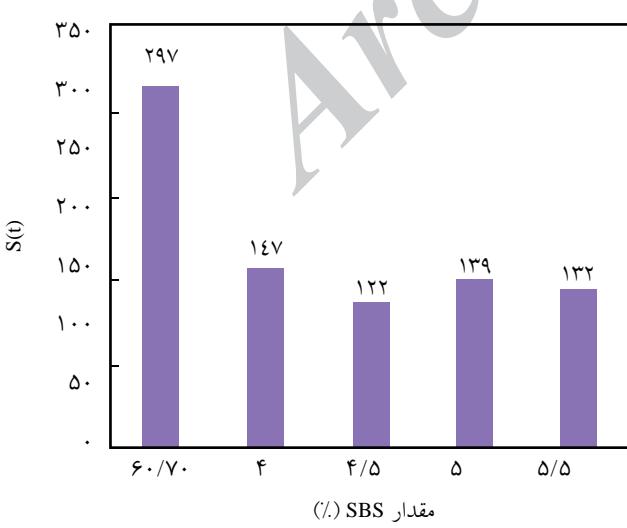
(الف)

شکل ۹- نتایج آزمون BBR برای ترکیبات ۲۰ درصد VB: (الف) مقدار m و (ب) سفتی خزشی.

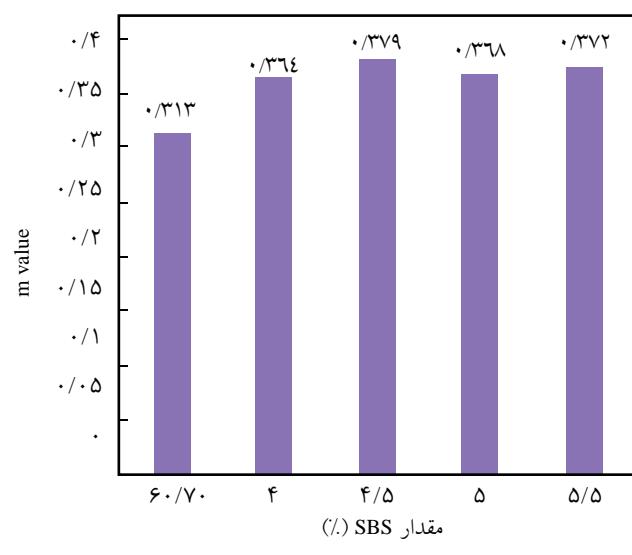
مشاهده می شود، قیر پایه با درجه کارایی ۶۴ در دمای 25°C شرایط پارامتر خستگی را برآورده می کند، اما نسبت به درجه کارایی سایر نمونه های قیر کمترین PG را دارد. نمونه های ۴، ۴/۵ و ۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB، دارای درجه کارایی ۷۰ است. اما پارامتر خستگی برای ترکیبات مذبور در این درجه کارایی، متفاوت است. در نمونه ۴ درصد SBS به همراه ۲۰ و ۲۵ درصد VB، همان طور که در شکل های ۷ و ۸ مشخص شده است، پارامتر خستگی یکسان است که نشان دهنده مقاومت یکسان این نمونه ها در برابر خرابی های ناشی از خستگی در دمای 25°C است. اما، در نمونه ۴/۵

پارامتر خستگی

به منظور بررسی اثر پیرسازی طولانی مدت (PAV) برای تعیین درجه کارایی نمونه ها در دماهای متوسط، طبق استاندارد AASHTO T315 آزمون DSR انجام شد. پژوهشگران شارپ برای تعیین دمای متوسط قیرها پارامتری را به نام $G^*\sin(\delta) \leq 5000 \text{ kPa}$ تعریف کرده اند. این پارامتر اثر خرابی خستگی را بررسی می کند که به طور عمومی از خرابی های مهم رو سازی در دماهای متوسط است. نتایج آزمون های انجام شده روی نمونه ها در شکل های ۷ و ۸ نشان داده شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- نتایج آزمون BBR برای نمونه ها با ۲۵ درصد VB: (الف) مقدار m و (ب) سفتی خزشی.



شکل ۱۱- نقشه پهنه‌بندی درجه کارایی قیرها در ایران [۲۹].

خستگی را برآورده می‌سازند، اما به هر حال این امر نشان‌دهنده اثر SBS در بهبود این نوع خرابی‌ها نسبت به قیر پایه است. Airey در یافته‌های خود به اثر SBS در بهبود خرابی خستگی اشاره و نتایج آن را رضایت بخش ارزیابی کرده است [۱۲].

ریومتری تیر خمی

آزمون ریومتری تیر خمی در دماهای -6 ، -12 ، -18 و -24°C روی نمونه‌ها انجام شد. در دمای -24°C - نمونه‌ها، هر دو یا یکی از پارامترهای مورد نظر در این آزمایش S (t) و m value را برآورده نمی‌کنند. بنابراین، دمای -24°C - برای جلوگیری از ترک خوردگی در دمای پایین مناسب نیست. بنابراین از میان دماهای بررسی شده، دمای

درصد SBS به همراه 20 و 25 درصد VB، مشاهده می‌شود که نمونه $4/5$ درصد SBS با 20 درصد VB در دمای 25°C در برابر ترک‌های خستگی نسبت به نمونه مشابه (4 درصد SBS و 25 درصد VB) عملکرد بهتری نشان می‌دهد. چرا که مقدار $G^*\cdot\text{Sin}(\delta)$ کم است و این موضوع سبب مقاومت بیشتر در برابر خستگی قیر می‌شود. برای نمونه‌های 5 درصد نیز همین تحلیل به کار برده می‌شود. نمونه‌های $5/5$ درصد SBS با 20 و 25 درصد VB نیز درجه کارایی 76 دارند. پارامتر خستگی در ترکیب 25 درصد VB با $5/5$ درصد SBS به مراتب بسیار کمتر از ترکیب مشابه خود است که نشان‌دهنده بهترین عملکرد در برابر ترک‌های ناشی از خستگی در میان نمونه‌های ساخته شده است. هر چند که همه نمونه‌ها در درجه کارایی خود پارامتر

SBS نسبت به نمونه‌های ۴/۵ و ۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB که هر سه آنها یک درجه کارایی را افزایش می‌دهند (۶۴ PG) را به ۷۰ PG (ارتفاعهای دهنده) از لحاظ اقتصادی مفروض به صرفه‌ترند و برای استفاده در روسازی استان‌های فارس، بوشهر، هرمزگان، کرمان، زاهدان، یزد، قم، سمنان، ایلام، تنب بزرگ، تنب کوچک، جزیره کیش، بعضی از مناطق استان اصفهان و کرمانشاه، یاسوج و شهرکرد مفیدند. نمونه‌های حاوی ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB که سبب افزایش دو درجه کارایی می‌شوند، پاسخ‌گوی نیاز استان خوزستان برای استفاده در روسازی‌های آن به سبب افزایش دمات است که می‌تواند از بروز خرابی‌ها در این استان جلوگیری کند.

نتیجه گیری

نتایج آزمون‌ها نشان می‌دهد، نمونه‌های ۴/۵ و ۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB، یک درجه و نمونه‌های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB دو درجه کارایی را در دمای بالا افزایش می‌دهند. نتایج آزمون DSR در تعیین درجه کارایی نمونه‌ها مؤید این مطلب است که نمونه‌های ۵/۵ درصد SBS با ۲۰ و ۲۵ درصد VB بیشترین درجه کارایی را دارند (PG ۷۶). هر دو نمونه اشاره شده با توجه به درجه کارایی شرایط پارامتر شیارشده‌گی و خستگی را که از خرابی‌های مهم روسازی به شمار می‌روند، برآورده ساخته و عملکرد خوبی نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهند. نتایج آزمون DSR برای تغییرات دمایی ۴۰ تا ۸۰°C (۸۰°C) حاکی از این است که نمونه‌های حاوی ۲۰ و ۲۵ درصد VB با ۵/۵ درصد SBS رفتار کشسانی بهتر و مقاومت بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهند. بنابراین، افزودن SBS به قیر باعث بهبود خواص ریولوژیکی قیرهای اصلاح شده نسبت به قیر پایه می‌شود. نتایج آزمون BBR در تعیین کارایی دمای پایین نمونه‌ها نشان دهنده این موضوع است که اگر چه افزایش SBS به قیر باعث افزایش دمای کارایی قیرهای اصلاح شده نسبت به قیر ۶۰/۷۰ در دمای پایین نمی‌شوند. اما در همان دمای پایینی که قرار می‌گیرند، خواص قیرها را به مراتب بهبود می‌بخشند. علت این موضوع را می‌توان در آثار پیرسازی طولانی مدت در ساختار شبکه‌ای قیرهای اصلاح شده توضیح داد، چرا که پیرسازی باعث می‌شود، به ساختار شبکه قیر - پلیمر آسیب‌های وارد شود و سبب تغییر در مؤلفه‌های قیر و اصلاح کننده SBS شود. به طوری که کارایی SBS به طور چشمگیری کاهش می‌یابد.

-۱۸°C - پایین ترین دمای است که نسبت به سایر دمایا پارامترهای سفتی خزشی (t) و مقدار m (m value) نمونه‌های مورد آزمایش را برآورد می‌کند. در نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد VB با افزایش SBS مقدار m افزایش یافته و در ترکیب ۴ درصد SBS در همان درصد VB کمترین مقدار m را نشان می‌دهد. دلیل این پدیده غالب بودن فاز S(t) نسبت به کمترین مقدار SBS است. اما در سفتی خزشی (t) روند منطقی وجود ندارد. پس هرچه مقدار m از $\frac{۰}{۳}$ بیشتر باشد و مقدار سفتی خزشی از ۳۰۰ MPa کمتر باشد، قیر مورد نظر کارایی بهتری در دمای پایین نشان می‌دهد و از ترک خوردگی جلوگیری می‌کند. بیشترین مقدار m به این علت خواسته می‌شود که وقتی دما کاهش می‌یابد، روسازی شروع به انقباض می‌کند و قیر به عنوان ماده‌ای که سفتی کمتری دارد، نسبت به این عمل پاسخ می‌دهد. این کاهش در سفتی منجر به تنش‌های کششی کوچک‌تر در قیر می‌شود و احتمال کمتری برای ترک خوردگی دمای پایین به وجود می‌آورد. بنابراین، از بین نمونه‌ها با ۲۰ درصد VB، نمونه ۵/۵ درصد SBS بهترین کارایی را نسبت به سایر نمونه‌ها و قیر پایه دارد. اما در ترکیبات حاوی ۲۵ درصد VB، در مقدار m و مقدار سفتی رابطه‌ای منطقی با افزایش درصد پلیمر مشاهده نمی‌شود که در این نمونه‌ها، ترکیب ۴/۵ درصد SBS بیشترین مقدار m و کمترین مقدار t را دارد و عملکرد بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد. اما، با مقایسه نمونه‌ها ۲۰ و ۲۵ درصد VB در دمای پایین -۱۸°C - به نظر می‌رسد، نمونه‌های حاوی ۲۵ درصد VB نسبت به ۲۰ درصد VB و قیر پایه کارایی بهتری داشته باشد. برای درک بهتر مقادیر به دست آمده در این آزمون، نمودار میله‌ای برای هر دو پارامتر این آزمون در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.

در پژوهشی که توسط LU و همکاران درباره اثر افزودن SBS در انجام شده بود [۲۸]، مشاهده شد که SBS خواص دمای پایین را بهبود می‌بخشد. تفاوت بین یافته‌های این پژوهش با یافته‌های LU را احتمالاً می‌توان به تفاوت رفتارهای پیرسازی در این دو مطالعه مربوط دانست. در این آزمایش یافته‌ها مؤید این امر است که نمونه‌های حاوی ۲۵ درصد VB نسبت به ترکیبات حاوی ۲۰ درصد VB کارایی بهتری دارند و استفاده از آنها در دمای پایین مفیدتر است. شکل ۱۱ نقشه پهنه‌بندی درجه کارایی قیرها در مناطق مختلف کشور ایران است که با همکاری شرکت نفت پاسارگاد و پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تهیه شده [۲۹] و بیانگر این مطلب است که قیر ۶۰/۷۰ که عمدۀ قیر تولید داخل کشور است، برای استفاده در همه مناطق آب و هوایی ایران مناسب نیست. ترکیب ۴ درصد

آقای دکتر سیدحسن فیروزی فر و همکاران گرامی ایشان که در انجام این پژوهش نهایت همکاری را داشتند، قدرانی می‌شود.

قدرانی

از مدیریت محترم مرکز تحقیقات شرکت نفت پاسارگاد تهران جناب

مراجع

1. Polacco G., Kriz P., Filippi S., Stastna J., Biondi D., and Zanzotto L., Rheological of Asphalt/SBS/Clay Blends, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3512-3521, 2008.
2. Mouillet V., Lamontagne J., Durrieu F., Planche J.P., and Lapalu L., Infrared Microscopy Investigation of Oxidation and Phase Evolution in Bitumen Modified with Polymers, *Fuel*, **87**, 1270-1280, 2008.
3. Lu X., Isacsson U., and Ekbard J., Influence of Polymer Modification on Low Temperature Behaviour of Bituminous Binders and Mixtures, *Mater. Struct.*, **36**, 652-656, 2003.
4. Sengoz B. and Isikyakar G., Evaluation of the Properties and Microstructure of SBS and EVA Polymer Modified Bitumen, *Construct. Build. Mater.*, **22**, 1897-1905, 2008.
5. Chen J., Liao M., and Lin C., Determination of Polymer Content in Modified Bitumen, *Mater. Struct.*, **36**, 594-598, 2003.
6. Sengoz B., Topal A., and Isikyakar G., Morphology and Image Analysis of Polymer Modified Bitumens, *Construct. Build. Mater.*, **23**, 1986-1992, 2009.
7. Chen J.C., Liao M.C., and Tsai H.H., Evaluation and Optimization of the Engineering Properties of Polymer-Modified Asphalt, *Practical Failure Analysis*, **2**, 75-83, 2002.
8. Larsen D., Alessandrini J., Bosch A., and Cortizo M.S., Micro-Structural and Rheological Characteristics of SBS-Asphalt Blends during their Manufacturing, *Construct. Build. Mater.*, **23**, 2769-2774, 2009.
9. Sengoz B. and Isikyakar G., Analysis of Styrene–Butadiene–Styrene Polymer Modified Bitumen Using Fluorescent Microscopy and Conventional Test Methods, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 424-432, 2008.
10. Lesueur D., The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **145**, 42-82, 2009.
11. Radziszewski P., Modified Asphalt Mixture Resistance to Permanent Deformations, *J. Civil Eng. Manag.*, **4**, 307-315, 2007.
12. Airey G.D., Styrene Butadiene Styrene Polymer Modification of Road Bitumen's, *J. Mater. Sci.*, **39**, 951-959, 2004.
13. Dasilva L.S. and Madalena M., Study of Rheological Properties of Pure and Polymer-Modified Brazilian Asphalt Binders, *J. Mater. Sci.*, **39**, 539-546, 2004.
14. Alonso S., Torres L.M., Zitzumbo R., and Avalos F., *Rheology of Asphalt and Styrene-Butadine Blends*, Springer Science, 2010.
15. Khodaii A., and Mehrara A., Evaluation of Permanent Deformation of Unmodified and SBS Modified Asphalt Mixtures Using Dynamic Creep Test, *Construct. Build. Mater.*, **23**, 2586-2592, 2009.
16. Shenoy A., Developing Unified Rheological Curves for Polymer Modified Asphalt-Part I. Theoretical Analysis, *Mater. Struct.*, **33**, 425-429, 2000.
17. Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Stastna J., and Zanzotto L., Asphalt Modification with Different Polyethylene-based Polymers, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2831-2844, 2005.
18. Yildirim Y., Polymer Modified Asphalt Binders, *Construct. Build. Mater.*, **21**, 66-72, 2005.
19. Navarro F.J., Partal P., Garcia M., Alfonso M.J. Boza M., Gallegos C., Bordado J., and Diogo A.C., Bitumen Modification with Reactive and Non-Reactiv(Virgin and Recycled) Polymers: A Comparative Analysis, *J. Indust. Eng. Chem.*, **15**, 458-464, 2009.
20. Fernandes M., Forte M., and Leite L., Rheological Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders, *Mater. Res.*, **11**, 381-386, 2008.
21. Ziyari H., Abtahi M., and Goli A., The Effect of Styrene Butadiene Styrene Polymer on the Bitumen Performance Grading and Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 201-208, 1387.
22. Fakhri M., Polymer Usage in Improvement of Asphalt Mixers and Bitumen Properties, Road and Transportation Ministry, Iran, 1385.
23. Zhang F., Yu J., and Wu S., Effect of Ageing on Rheological Properties of Storage-Stable SBS/Sulfur-Modified Asphalts, *J. Hazard. Mater.*, **182**, 507-517, 2010.
24. Kyu-Dong J., Soon-Jae L., Serji N.A., and Kwang W., Interac-

- tion Effects of Crumb Rubber Modified Asphalt Binders, *Construct. Build. Mater.*, **24**, 824–831, 2010.
25. Asphalt Institute, *Asphalt Binder Testing*, 2nd ed., Super Pave Series, No.1 (MS-25), 2008.
26. Asphalt Institute, *Performance Graded Asphalt Binder Specification and Testing*, 3rd ed., Super Pave Series, No.1 (SP-1), 2003.
27. Zora V., Chaminda W., Stastna J., and Ludo Z., Creep Character-
istics of Asphalt Modified By Radial Styrene – Butadiene – Styrene Copolymer, *Construct. Buildi. Mater.*, **21**, 567-577, 2007.
28. Lu X., Isacsson U., and Ekblad J., Low-Temperature Properties of Styrene–Butadiene–Styrene Polymer Modified Bitumens, *Construct. Buildi. Mater.*, **8**, 405-414, 1998.
29. Oil Company of Pasargad, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Performance Grading of Various Provinces of Country, Tehran, 1388.

Archive of SID