

## Graft Polymerization of Styrene onto Ground Tire Rubber

Mina Alirezazadeh<sup>1,2</sup> . Zahra Khoubi-Arani<sup>1,2\*</sup> . Mina Alizadehaghdam<sup>1,2</sup>

1. Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz,  
Postal Code: 5331817634, Iran

2. Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, Tabriz,  
Postal Code: 5331817634, Iran

Received: 19 May 2025, accepted: 3 August 2025

### ABSTRACT

**Hypothesis:** The primary method for recycling waste tires is grinding them into fine particles and then mixing them with various matrices to improve their properties. For example, ground tire rubber (GTR) can be used to enhance the impact resistance of brittle polymers such as polystyrene (PS). However, weak interactions between the two components may lead to a decline in mechanical properties. Polymer grafting onto GTR is a successful method for rubber modification. The unique advantage is that the graft polymer can be selected based on the matrix polymer. Namely, polystyrene grafted onto the surface of GTR, PS-g-GTR, can be used as a compatibilizer for the PS/GTR blend.

**Methods:** Styrene monomer was in-situ polymerized in the presence of GTR to synthesize PS-g-GTR in bulk and solution environments. The variation in monomer conversion and grafting efficiency was investigated by increasing the temperature in bulk polymerization and increasing the initiator concentration in solution polymerization.

**Findings:** The highest grafting efficiency (57%) and grafting degree (247%) were achieved in solution polymerization at 90°C, with a molar ratio of initiator to monomer equal to 1% and a weight percentage of GTR to monomer equal to 13. A comparison of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra for GTR and PS-g-GTR clearly showed the appearance of peaks corresponding to benzene rings after grafting. Based on thermogravimetric analysis (TGA), the synthesized PS-g-GTR contained 56% polystyrene by weight. By calculating the cooperatively rearranging region (CRR) length scale at the glass transition temperature using differential scanning calorimetry (DSC), the molecular weight of the grafted chains was estimated to be higher than  $10^4$  g.mol<sup>-1</sup>. This graft polymer appears to significantly improve the impact resistance of PS by enhancing compatibility between polystyrene and GTR.

#### Keywords:

recycling,  
waste rubber,  
graft polymerization,  
polystyrene,  
compatibility

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [khoubi@sut.ac.ir](mailto:khoubi@sut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Alirezazadeh M., Khoubi-Arani Z., Alizadehaghdam M., Graft Polymerization of Styrene onto Ground Tire Rubber, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 43-53, 2025.

## پلیمر شدن پیوندی استیرن بر لاستیک تایر آسیاب شده

مینا علیرضازاده<sup>۱</sup>، زهرا خوبی آرائی<sup>۲\*</sup>، مینا علیرضازاده اقدم<sup>۲</sup>

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴

(۱) دانشکده مهندسی پلیمر، (۲) پژوهشکده مواد پلیمری

دریافت: ۱۴۰۴/۲/۲۹، پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۱۲

### چکیده

**فرضیه:** اصلی ترین راه بازیافت تایرهای فرسوده، آسیاب آنها به ذرات ریز و سپس اختلاط با زمینه های مختلف به منظور بهبود خواص آنهاست. به عنوان مثال، از این لاستیک تایر آسیاب شده (GTR)، می توان برای بهبود مقاومت ضربه پلیمرهای شکننده مانند پلی استیرن (PS) استفاده کرد. در این راستا، برهم کنش ضعیف میان دو جزء ممکن است، به کاهش خواص مکانیکی منجر شود. پیوند پلیمر ماتریس بر GTR، یکی از روش های موفق اصلاح لاستیک است که از مزیت منحصر به فرد امکان انتخاب نوع پیوند بر اساس پلیمر ماتریس برخوردار است. به عنوان مثال، می توان از پیوند پلی استیرن بر سطح GTR (PS-g-GTR)، برای آمیخته PS/GTR به عنوان سازگار کننده استفاده کرد. **روش ها:** در این پژوهش، با استفاده از پلیمر شدن در جای مونومر استیرن در مجاورت GTR در دو محیط توده و محلولی، PS-g-GTR سنتز شد. تغییرات درصد تبدیل مونومر و بازده پیوند با افزایش دما در سنتز توده و با افزایش مقدار آغازگر در سنتز محلولی بررسی شد. **یافته ها:** بیشترین بازده پیوند (۵۷٪) و درجه پیوند (۲۴۷٪) در پلیمر شدن محلولی در دمای ۹۰ °C با نسبت درصد مولی آغازگر به مونومر ۱ و نسبت درصد وزنی GTR به مونومر ۱۳ حاصل شد. مقایسه طیف زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR) برای GTR و PS-g-GTR، ظهور پیک های مربوط به حلقه بنزن را پس از پیوند خوردن به وضوح نشان داد. بر اساس جرم باقی مانده در آزمون گرما وزن سنجی (TGA)، پلیمر پیوندی سنتز شده دارای ۵۶٪ وزنی پلی استیرن بود. با محاسبه مقیاس طولی ناحیه باز آرای هماینگ (CRR) در دمای گذار شیشه ای بر اساس آزمون گرماسنجی تفاضلی پویشی (DSC)، وزن مولکولی زنجیرهای پیوند خورده بیشتر از ۱۰<sup>۴</sup> g/mol تخمین زده شد. به نظر می رسد، این پلیمر پیوندی بتواند با ایجاد سازگاری میان پلی استیرن و GTR، باعث بهبود شایان توجه مقاومت ضربه پلی استیرن شود.

### واژه های کلیدی

بازیافت،  
لاستیک فرسوده،  
پلیمر شدن پیوندی،  
پلی استیرن،  
سازگاری

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

khoubi@sut.ac.ir

## مقدمه

توسعه صنعت خودروسازی و افزایش تعداد وسایل نقلیه، مقدار تایرهای تولیدشده را در سال‌های اخیر به‌طور شایان توجهی افزایش داده است. تقریباً ۱/۵ میلیارد تایر در سراسر جهان به‌طور سالانه تولید شده و بیش از ۱۷ میلیون تن از آن‌ها دور ریخته می‌شود. پیش‌بینی می‌شود، تولید سالانه تایرهای فرسوده تا ۲۰۳۰ میلادی به ۱/۲ میلیارد تایر افزایش یابد [۱]. در این میان، تخریب تایرها در شرایط طبیعی به‌دلیل وجود اتصال‌های عرضی سه‌بعدی و تعداد زیادی از افزودنی‌های مختلف دشوار است [۲]. از این‌رو، بازیافت تایرهای فرسوده به مسئله جهانی تبدیل شده است و چالش شایان توجهی برای پژوهشگران و صنعت به‌شمار می‌آید [۳].

متداول‌ترین روش در بازیافت تایرهای فرسوده، با تولید لاستیک تایر آسیاب‌شده (ground tire rubber, GTR) آغاز می‌شود. این ذرات سپس با ماتریس‌های مختلف مانند آسفالت، قیر، لاستیک‌ها و پلیمرهای گرماترم به‌منظور بهبود خواص مخلوط می‌شوند [۴-۷]. به‌عنوان مثال، اختلاط آن‌ها با ماتریس پلیمری شکننده مانند پلی‌استیرن (PS)، می‌تواند باعث بهبود مقاومت آن در برابر ضربه شود. در این راستا، چسبندگی مناسب میان فاز لاستیکی پراکنده و ماتریس پلیمری نقش مهمی در چقرمه‌کردن ماتریس دارد، اما سازگاری کم و چسبندگی بین‌سطحی ضعیف، معمولاً به تضعیف شایان توجه خواص مکانیکی پلیمر ماتریس منجر می‌شود [۸-۱۰].

تاکنون از روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح GTR استفاده شده است. تابش امواج گاما، پرتو فرابنفش، پلاسما، اوزن و آمایش با امواج فراصوت و ریزموج از جمله روش‌های فیزیکی هستند که با ایجاد گروه‌های قطبی روی سطح GTR یا کاهش چگالی اتصال‌های عرضی به بهبود فصل مشترک GTR-ماتریس کمک می‌کنند. واولکانش، عمل‌آوری با اسیدهای اکسند، کلردارکردن، استفاده از عوامل جفت‌کننده و پلیمرشدن پیوندی نیز برخی از روش‌های اصلاح شیمیایی هستند [۱۱]. از میان روش‌های نام‌برده، پلیمرشدن پیوندی از مزیت منحصر به فردی برخوردار است. با این روش می‌توان سطح GTR را به‌طور گزینشی براساس پلیمر ماتریس اصلاح کرد [۱۲]. به‌عنوان مثال، می‌توان برای آمیخته PS/GTR از پیوند پلی‌استیرن بر سطح GTR (PS-g-GTR) به‌عنوان سازگارکننده استفاده کرد.

براساس اطلاعات ما، هرچند قدیمی‌ترین پژوهش در زمینه اصلاح GTR با پلی‌استیرن پیوندی به دهه ۹۰ میلادی برمی‌گردد [۱۳]، اما تاکنون تعداد انگشت‌شماری از مقالات (کمتر از ۱۰ مقاله) در این زمینه منتشر شده است [۱۹-۱۱]. در اکثر پژوهش‌های گزارش‌شده، مقدار پلیمر پیوندی به‌طور عمده با استفاده از بازده پیوندی (grafting efficiency)

کمّی شده است که در آن جرم پلیمر پیوندی بر مجموع پلیمرهای آزاد و پیوندی تشکیل‌شده تقسیم می‌شود [۱۲، ۱۵]. به‌نظر می‌رسد، درجه پیوندی که جرم پلیمر پیوندی را به‌زای واحد جرم از GTR نشان می‌دهد [۱۳]، برای ارزیابی عملکرد PS-g-GTR به‌عنوان سازگارکننده معیار مناسب‌تری باشد. از آنجاکه لزوماً ارتباط مستقیمی میان بازده پیوندی و درجه پیوندی وجود ندارد، بیشترین بازده پیوندی لزوماً به‌معنای بیشترین درجه پیوندی نیست. Zhang و همکاران [۱۲]، سطح لاستیک فرسوده را با پلیمرشدن رادیکال آزاد استیرن به‌صورت توده، اصلاح و اثر مقدار مونومر، جرم آغازگر، زمان واکنش و دما را بر بازده پیوندی بررسی کردند. این پژوهشگران هرچند به بازده پیوندی بیشتر از ۷۵٪ دست یافتند، اما مقدار درصد تبدیل مونومر به پلیمر و درجه پیوندی را گزارش نکردند. در پژوهش دیگری، دوباره با استفاده از پلیمرشدن رادیکال آزاد به‌صورت توده، پلی‌استیرن بر سطح GTR پیوند خورد و اثر نوع GTR، نسبت استیرن به GTR و مقدار آغازگر بررسی شد [۱۵]. بازده پیوندی و بیشترین درصد تبدیل کلی مونومر به پلیمر در این پژوهش به‌ترتیب ۴۵٪ و ۵۴٪ بود. البته این مقادیر در دو نمونه مختلف حاصل شد که از نظر مقدار GTR و مونومر استیرن با هم تفاوت داشتند. Liang و همکاران [۱۱] از واکنش کلیک بر پایه پلی‌استیرن اختتام‌یافته با گروه تیول (PS-SH) برای سنتز PS-g-GTR استفاده کردند تا امکان پیوند پلی‌استیرن از قبل سنتز شده با وزن مولکولی مشخص بر GTR امکان‌پذیر شود. اخیراً از پلیمرشدن درجای مونومر استیرن در مجاورت ذرات لاستیک فعال‌شده برای بهبود خواص آسفالت اصلاح‌شده با استیرن-بوتادی-استیرن نیز استفاده شده است [۱۶]. در این پژوهش، سطح GTR در اثر افزودن عوامل اکسند قوی، فعال و با نسبت‌های مختلف از مونومر استیرن به GTR در محیط تعلیقی، پلیمرهای پیوندی سنتز شد. با افزایش نسبت مونومر به GTR، خواص مکانیکی سامانه بهبود یافت که به افزایش مقدار پلیمر پیوندی، البته بدون تعیین مقدار آن، نسبت داده شد. براساس اطلاعات ما، تاکنون PS-g-GTR در محیط محلولی سنتز نشده است.

غوطه‌ورشدن GTR در محلول به‌تنهایی می‌تواند سطح GTR را در اثر حلال متورم‌کننده، اصلاح کند و امکان نفوذ زنجیرهای پلیمری به ترک‌های ایجادشده در مرحله آسیاب‌کردن را فراهم کند. این موضوع باعث برهم‌کنش بهتر زنجیرهای پلیمری با سطح GTR می‌شود که می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی آمیخته PS/GTR منجر شود [۱۱]. هدف این پژوهش، سنتز PS-g-GTR با مقدار زیادی از پلیمر پیوندی است. بدین منظور، ابتدا پلیمرشدن در محیط توده انجام شد، براساس بهترین نتایجی که تاکنون در پژوهش‌های پیشین گزارش

با فایل آلومینیومی، به مدت ۲۴ h درون فریزر قرار گرفت. این مخلوط پس از عبور از صافی، به مدت دو روز در آون خلأ قرار گرفت تا خشک شود. پودر لاستیک نیز پیش از استفاده، با استون استخراج داده شد تا روغن های نرم کننده که برای تولید تایر به لاستیک افزوده می شود، جدا شود. این عمل، با استفاده از دستگاه سوکسله به مدت ۸ h انجام شد. پودر حاصل پس از خشک شدن درون آون خلأ در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h، ابتدا با محلول ۵ wt% سدیم هیدروکسید شسته شد تا سطح GTR برای واکنش با مونومر استیرن آماده شود، به عنوان مثال، با حذف یا غیرفعال کردن بازدارنده های پلیمر شدن. سپس با محلول ۱۰ wt% کلروفرم نیز شسته شد تا اجزای جدا شده از GTR در آن حل شود. در پایان، مجدداً پودر لاستیک درون آون خلأ در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h خشک شد تا به وزن ثابت برسد.

### سنتز PS-g-GTR

سنتز پلی استیرن پیوندخورده بر GTR با پلیمر شدن رادیکال آزاد مونومر استیرن در دو محیط توده و محلولی در مجاورت حلال تولوئن انجام شد. بدین منظور، ابتدا مونومر استیرن همراه با بنزوئیل پراکسید (به عنوان آغازگر، I) و تولوئن (S، در سنتز محلولی)، داخل بالن سه دهانه مجهز به چکاننده ریخته و سپس GTR به این محلول اضافه شد. پلیمر شدن به مدت ۲۵ h در محیط نیتروژن انجام شد. مقدار مواد و دماهای انتخاب شده در جدول ۱ خلاصه شده است. پلیمر حاصل ابتدا در متانول (ضدحلال پلی استیرن) رسوب داده شده و درون آون خلأ، خشک شد. سپس، با حلال کلروفرم در دستگاه سوکسله استخراج شد تا مونومر واکنش نکرده و پلی استیرن های آزاد که در واکنش پیوند شیمیایی با GTR شرکت نکردند، جدا شوند. بخش حل نشدنی، درون آون خلأ در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ h، خشک شد تا به وزن ثابت برسد. درصد تبدیل کلی مونومر به پلیمر (X)، درصد تبدیل مونومر به پلیمر پیوندی ( $X_p$ )، درصد تبدیل مونومر به پلیمر آزاد ( $X_f$ ) و بازده پیوندزنی (GE) به ترتیب

جدول ۱- حجم مونومر (St)، جرم آغازگر (I)، جرم GTR، حجم حلال (S) و دما (T) در پلیمر شدن پیوندی.

Table 1. Monomer (St) volume, initiator (I) mass, GTR mass, solvent (S) volume, and temperature (T) used in graft polymerization.

| St (ml) | I (g)         | GTR (g) | S (ml) | T ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|---------|---------------|---------|--------|--------------------------|
| 21.60   | 0.12          | 1.69    | -      | 70, 75, 85, 90           |
| 10      | 0.2, 0.4, 0.5 | 1.20    | 15     | 90                       |

شده است. سپس، به منظور افزایش مقدار پلیمر پیوندی، محیط سنتز به محلولی تغییر یافت. در ادامه مقدار پلیمر پیوندی براساس معیارهای مختلف تعیین و ساختار پلیمر پیوندی سنتز شده با بیشترین مقدار پیوند با آزمون های مختلف شناسایی شد.

## تجربی

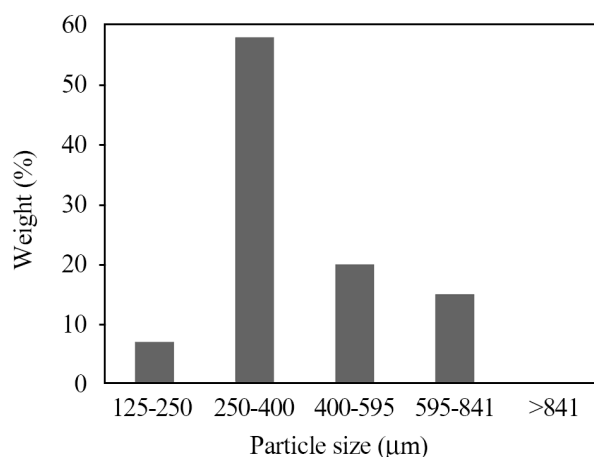
### مواد

لاستیک تایر آسیاب شده از شرکت ایساتیس یزد تهیه شد. مقدار باقی مانده آن در مش های ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۲۰ به ترتیب ۰، ۱۵، ۲۰، ۵۸ و ۷٪ و متوسط اندازه ذرات آن  $400\text{ }\mu\text{m}$  بود. توزیع اندازه ذرات در شکل ۱ نشان داده شده است. مونومر استیرن (St) از پتروشیمی تبریز، بنزوئیل پراکسید (BPO) از شرکت Lanzho چین و پودر آلومینا (آلومینیم اکسید) از شرکت هایتک ایتالیا تهیه شدند. همچنین، تولوئن، متانول، استون و کلروفرم از شرکت مجللی و سدیم هیدروکسید از شرکت کلر پارس خریداری شدند.

### دستگاه ها و روش ها

#### آماده سازی مواد

مونومر استیرن ۱۰ بار متوالی از ستون آلومینیم اکسید قبلاً استفاده نشده عبور داده شد تا عوامل بازدارنده آن جدا شود [۲۰]. برای خالص سازی بنزوئیل پراکسید از روش بلورن مجدد استفاده شد. بدین منظور، ابتدا بنزوئیل پرکسید درون کلروفرم به نسبت ۱:۱ حل شد. سپس متانول، چهار برابر مقدار کلروفرم، اضافه شده و مخلوط حاصل پس از پوشاندن



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات لاستیک تایر آسیاب شده.

Fig. 1. GTR particle size distribution.

با معادله‌های زیر محاسبه شدند:

$$X(\%) = \frac{m_t}{m_{st}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_g(\%) = \frac{m_g}{m_{st}} \times 100 \quad (2)$$

$$X_f(\%) = \frac{m_t - m_g}{m_{st}} \times 100 = X - X_g \quad (3)$$

$$GE(\%) = \frac{m_g}{m_t} \times 100 \quad (4)$$

در این معادله‌ها،  $m_t$  و  $m_g$  به ترتیب جرم مونومر استیرن، جرم کلی پلی‌استیرن سنتز شده (یعنی مجموع جرم پلیمرهای آزاد و پیوندی) و جرم پلی‌استیرن پیوندی است.

#### آزمون‌ها

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آلمان و با قدرت تفکیک‌پذیری  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  در محدوده عدد موجی  $400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ، با هر دو روش عبوری (تهیه قرص از مخلوط نمونه و پتاسیم برمید، KBr) و همچنین بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR) با استفاده از بلور الماس انجام شد. کاهش جرم در اثر گرما با گرماوزن‌سنج (TGA, TA, Q600, USA) اندازه‌گیری شد. بدین منظور، حدود  $15 \text{ mg}$  از نمونه از دمای محیط تا  $900^\circ\text{C}$  با سرعت گرمایش  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  در جو هوا گرم و تغییرات وزن آن اندازه‌گیری شد. گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) با استفاده گرماسنج DSC-200 (F3 Netzsch، آلمان) انجام شد. ابتدا، حدود  $10 \text{ mg}$  از نمونه از دمای محیط تا  $200^\circ\text{C}$  با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  گرم شد تا تاریخچه آن حذف شود. سپس، تا دمای  $90^\circ\text{C}$  - با همان سرعت سرد شد و در نهایت تا دمای  $200^\circ\text{C}$  مجدداً با همان سرعت گرم شد. آزمون در محیط نیتروژن انجام شده و رفتار گرمایی نمونه در گرمایش دوم ارزیابی شد.

#### نتایج و بحث

در این پژوهش، به‌منظور پیوند پلی‌استیرن بر GTR، مونومر استیرن

در مجاورت GTR با استفاده از بنزوئیل پرکسید به‌عنوان آغازگر به پلیمر تبدیل شد. نتایج پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد، مقدار پلیمر پیوندی تشکیل‌شده به‌طور شایان توجهی به نوع آغازگر بستگی دارد. استفاده از بنزوئیل پرکسید در مقایسه با آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN)، به تشکیل مقدار بسیار بیشتری از پلیمر پیوندی منجر می‌شود. در واقع، رادیکال‌های نوع اول تولیدشده به‌وسیله آغازگر پرکسیدی یعنی  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet$  و  $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$  با گرفتن هیدروژن از ذرات GTR، روی آن رادیکال آزاد ایجاد می‌کنند [۱۵]. مقدار مواد اولیه ابتدا براساس مقادیر گزارش‌شده توسط Zhang و همکاران [۱۲] برای رسیدن به بیشترین مقدار بازده پیوند در محیط توده، انتخاب شده و پلیمرشدن در دماهای مختلف انجام شد. نتایج در جدول ۲ خلاصه شده است.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، درصد تبدیل مونومر (به‌طور خطی،  $R_2=0.999$ ) و بازده پیوندزنی افزایش یافتند. در واقع، تجزیه آغازگر با افزایش دما شتاب می‌یابد، سرعت واکنش آغازش افزایش یافته و رادیکال‌های آزاد بسیار بیشتری تولید می‌شود. افزایش دما می‌تواند مقدار آغازش گرمایی خودبه‌خودی (self-thermal initiation) را برای پلیمرشدن استیرن نیز تقویت کند. همچنین، با افزایش حرکت مولکول‌ها در اثر افزایش دما، نفوذ رادیکال‌های آزاد درون GTR افزایش می‌یابد [۱۲]. بنابراین، مقدار تبدیل مونومر به پلیمر و مقدار پلیمر پیوندی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، در دماهای نسبتاً کم، تجزیه بنزوئیل پرکسید در اثر واکنش با گروه‌های کاهنده موجود در سطح دوده موجود در GTR در مقایسه با تجزیه گرمایی آن مطلوب‌تر است، چون انرژی فعال‌سازی این واکنش به مقدار شایان توجهی کمتر است [۱۷]. این موضوع ممکن است، بازده پیوندزنی در دمای  $75^\circ\text{C}$  را بهبود دهد تا مقداری نزدیک به بازده پیوندزنی در دمای  $85^\circ\text{C}$  داشته باشد. Zhang و همکاران [۱۲] نیز رفتار تقریباً مشابهی را برای تغییرات بازده پیوندزنی با افزایش دما گزارش کردند، با این تفاوت که با افزایش دما، بیشینه‌ای را برای بازده پیوندزنی (برابر با ۷۵٪) در دمای  $83^\circ\text{C}$  مشاهده کردند. در اینجا نیز ممکن است، با افزایش محدوده دمایی، این بیشینه در دمای  $90^\circ\text{C}$  یا بیشتر از آن مشاهده شود.

براساس نتایج جدول ۲، مقدار تبدیل مونومر به پلیمر بسیار کم بود (تقریباً ۱۰٪). به‌طور کلی، پلیمرشدن استیرن در مجاورت GTR به‌دلیل غیرفعال‌شدن برخی از رادیکال‌های تولیدشده در اثر واکنش با دوده موجود در GTR، به کاهش درصد تبدیل مونومر به پلیمر منجر می‌شود [۱۵، ۱۸]. در اینجا بیشترین مقدار بازده پیوندزنی نیز برابر ۴۳٪ بود که در دمای  $90^\circ\text{C}$  حاصل شد. Zhang و همکاران [۱۲]، با همین

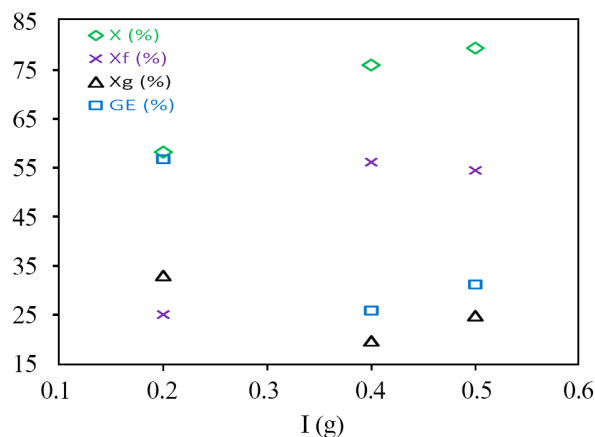
جدول ۲- درصد تبدیل مونومر (X) و بازده پیوندزنی (GE) به دست آمده در سنتز توده در دماهای مختلف (T).

Table 2. Monomer conversion (X) and grafting efficiency (GE) obtained from bulk polymerization in different temperatures (T).

| T (°C) | X (%) | GE (%) |
|--------|-------|--------|
| 75     | 4.17  | 12.66  |
| 85     | 7.86  | 12.75  |
| 90     | 9.44  | 43.02  |

مقادیر از اجزای اولیه، به بازده پیوندزنی بیشتر از ۷۵٪ دست یافتند. از آنجا که درصد تبدیل مونومر و نیز بازده پیوندزنی به مقدار پیوندهای دوگانه کربن-کربن موجود روی سطح GTR ( $-C=C-$ ) و در نتیجه نوع GTR اولیه بستگی دارد، به نظر می‌رسد، مقدار پیوندهای دوگانه کربن-کربن بر سطح GTR در این پژوهش نسبت به پژوهش Zhang و همکاران کمتر بوده است. آن‌ها درصد تبدیل مونومر به پلیمر را گزارش نکردند.

در مرحله بعد، به منظور افزایش مقدار پلیمر پیوندی، مقدار آغازگر افزایش و پلیمر شدن از توده به محلولی تغییر داده شد. براساس نتایج سنتز توده، واکنش در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  انجام شد. گفتنی است، نسبت



شکل ۲- تغییرات درصد تبدیل کلی مونومر (X)، درصد تبدیل مونومر به پلیمر آزاد ( $X_f$ )، درصد تبدیل مونومر به پلیمر پیوندی ( $X_g$ ) و بازده پیوندزنی (GE) بر حسب مقدار آغازگر در سنتز محلولی.

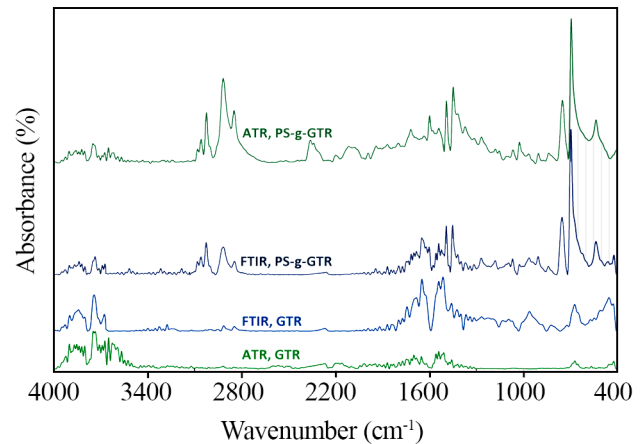
Fig. 2. Total monomer conversion (X), monomer conversion to free polymer ( $X_f$ ), monomer conversion to grafted polymer ( $X_g$ ), and grafting efficiency (GE) versus initiator concentration in solution polymerization.

مونومر به GTR، مقدار زیادی در نظر گرفته شد تا از ایجاد اتصال عرضی بیشتر میان ذرات لاستیک تا حدودی جلوگیری شود [۱۵]. نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، درصد تبدیل کلی مونومر در مقایسه با سنتز قبلی (توده)، به مقدار شایان توجهی افزایش یافت. به عبارت دیگر، در اثر استفاده از مقدار بیشتری از آغازگر و تغییر محیط از توده به محلولی، مقدار بیشتری از مونومر به پلیمر تبدیل شد. با افزایش مقدار آغازگر از  $0.2\text{ g}$  به  $0.4\text{ g}$ ، درصد تبدیل کلی مونومر افزایش یافته، اما بازده پیوندزنی کاهش یافت. افزایش بیشتر آغازگر به  $0.5\text{ g}$ ، اثر شایان توجهی بر این مشخصات نداشت. در واقع، با افزایش مقدار آغازگر، رادیکال‌های آزاد بیشتری به وجود می‌آیند و امکان انجام واکنش شروع، مصرف مونومر و در پی آن تولید پلیمر افزایش می‌یابد. در غلظت بیشتر آغازگر، رادیکال‌های اضافی پایان پلیمر شدن را نیز تحریک می‌کنند که به تغییرات ناچیز مصرف مونومر منجر می‌شود. برای بررسی دلیل کاهش بازده پیوندزنی با افزایش مقدار آغازگر از  $0.2\text{ g}$  به  $0.4\text{ g}$ ، درصد تبدیل مونومر به پلیمر آزاد ( $X_f$ ) و پیوندی ( $X_g$ ) نیز به صورت جداگانه محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در مقدار کم آغازگر ( $0.2\text{ g}$ )، اختلاف شایان توجهی میان این دو مشخصه وجود ندارد. اما با افزایش مقدار آغازگر به  $0.4\text{ g}$ ، مقدار تبدیل مونومر به پلیمر آزاد و پیوندی به ترتیب افزایش و کاهش یافت. این رفتار را می‌توان به اشباع شدن مراکز فعال روی سطح GTR (یعنی پیوندهای دوگانه،  $-C=C-$ ) در غلظت‌های بیشتر آغازگر نسبت داد که به دنبال آن، سنتز پلیمر آزاد آسان‌تر می‌شود. در نتیجه، درصد تبدیل کلی مونومر به پلیمر افزایش یافته، اما بازده پیوندزنی کاهش می‌یابد. افزون بر این، در محیط محلولی، مونومر و آغازگر به حالت محلول، اما ذرات GTR به حالت معلق هستند. این موضوع نیز ممکن است، بر پلیمر شدن آسان‌تر مونومرها و تشکیل پلیمر آزاد مؤثر باشد. Coiai و همکاران [۱۵] نیز اثر غلظت آغازگر را بر بازده پیوندزنی PS به GTR در پلیمر شدن توده بررسی کردند، اما ارتباط مشخصی را میان X و GE با غلظت آغازگر گزارش نکردند. همچنین، Zhang و همکاران [۱۲]، با افزایش غلظت آغازگر در غلظت‌های کم، تغییراتی را در GE مشاهده نکردند و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت آغازگر، بیشینه‌ای را در حدود  $0.9$  برای GE مشاهده کردند. آن‌ها تغییرات درصد تبدیل مونومر با مقدار آغازگر را بررسی نکردند. در میان نمونه‌های مختلف تهیه شده در محیط‌های توده و محلولی، بیشترین بازده پیوندزنی ( $57\%$ ) در نمونه تهیه شده در محیط محلولی با مقدار آغازگر  $0.2\text{ g}$  حاصل شد. مقدار درجه پیوندزنی (نسبت جرم پلیمر پیوندزنی به

وجود دوده و الیاف شیشه نسبت داده شد که در اثر اتصال زنجیرهای پلی استیرن به سطح GTR در نمونه PS-g-GTR، سطح تماس نمونه با سلول ATR و در نتیجه شکل پیک‌ها در طیف حاصل واضح‌تر مشاهده شد.

با مقایسه طیف FTIR لاستیک آسیاب شده پیش و پس از پیوند در شکل ۳، می‌توان به وضوح تغییرات ایجاد شده در GTR را در اثر پیوند زدن مشاهده کرد. اختلاف شایان توجه این دو طیف در دو ناحیه ۸۰۰-۶۰۰ و  $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$  است. به طور کلی، ارتعاش‌های کششی و خمشی خارج از صفحه  $\text{C-H sp}^2$  (out-of-plane bending) حلقه بنزنی به ترتیب در اعداد موجی بیش از  $3000 \text{ cm}^{-1}$  یعنی محدوده  $3050-3010 \text{ cm}^{-1}$  و ناحیه  $900-790 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۲۱]. در اینجا نیز برای نمونه PS-g-GTR، برخلاف نمونه قبل از پیوند، سه پیک در  $3080$ ،  $3057$  و  $3025 \text{ cm}^{-1}$  و دو پیک در  $796$  و  $750 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی و خمشی پیوند فوق مرتبط هستند. این ارتعاش‌های خمشی، به حلقه استیرن تک‌استخلافی مرتبط هستند. گفتنی است، قله‌های مشاهده شده در  $2914$  و  $2843 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن  $\text{C-H sp}^3$  در گروه متیلن ( $-\text{CH}_2-$ ) و پیک مشاهده شده در  $1450 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی همین گروه مربوط است. همچنین، به طور کلی ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  حلقه در  $1475$  و  $1600 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۲۱]. در اینجا نیز دو پیک با شدت متوسط در این دو عدد موجی وجود دارد. گفتنی است، همه پیک‌های فوق در طیف ATR نمونه پیوندی نیز مشاهده می‌شود. نتایج فوق، پیوند پلی استیرن بر ذرات GTR را تأیید می‌کنند.

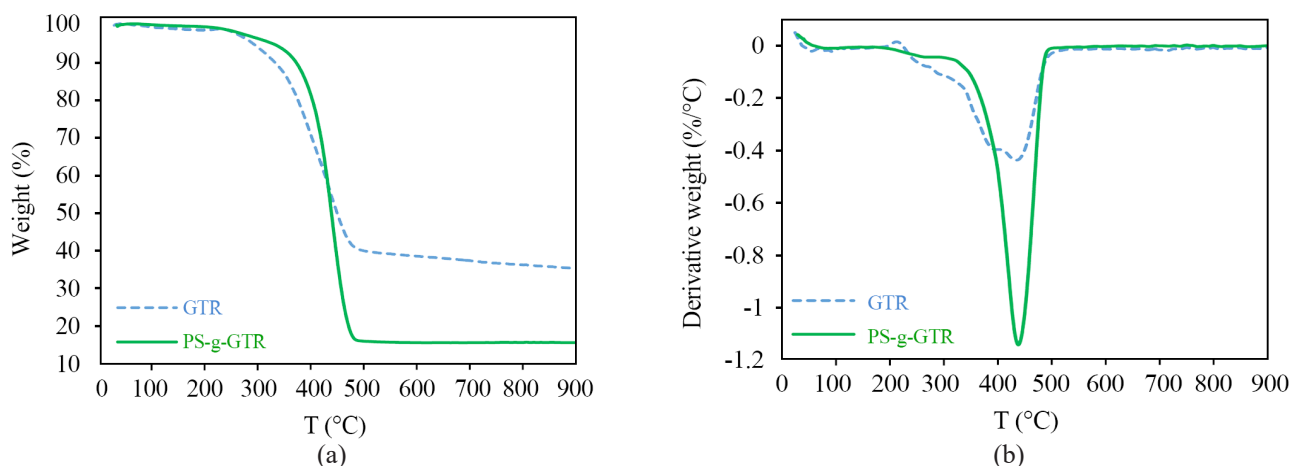
در ادامه برای تعیین دقیق مقدار پلیمر پیوندی در GTR اصلاح شده، از آزمون TGA استفاده شد. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، روند کاهش جرم GTR و PS-g-GTR تا حدودی مشابه یکدیگر هستند. جزئیات اختلاف میان نحوه کاهش جرم دو نمونه با افزایش دما، در نمودار مشتق اول جرم برحسب دما مشهودتر است. تغییرات وزن هر دو نمونه تقریباً در دمای  $180^\circ \text{C}$  آغاز می‌شود و پس از آن، کاهش وزن نمونه پیوندی ابتدا با سرعت کمتر و سپس با سرعت بیشتر ادامه می‌یابد. برای GTR، نمودار مشتق به صورت دو پیک است. در پژوهش‌های قبلی [۲۲]، پیک مشاهده شده در دمای کمتر ( $399^\circ \text{C}$ ) به تخریب گرمایی لاستیک طبیعی (NR) و پیک دوم در دمای بیشتر ( $436^\circ \text{C}$ ) به تخریب گرمایی لاستیک استیرن-بوتادیان (SBR) و پلی‌بوتادیان (BR) نسبت داده شده است. در نمونه پیوندی یک پیک تیز تقریباً در  $430^\circ \text{C}$  مشاهده می‌شود. این



شکل ۳- طیف‌های ATR و FTIR دو نمونه GTR و PS-g-GTR.  
Fig. 3. ATR and FTIR spectra of GTR and PS-g-GTR samples.

جرم GTR) برای این نمونه نیز محاسبه شد که برابر  $45/18 \pm 267/94$  درصد بود. بنابراین، در این نمونه مقدار شایان توجهی از زنجیرهای پلی استیرن بر GTR پیوند خورده‌اند. در ادامه، ساختار این نمونه با آزمون‌های مختلف شناسایی شد. ابتدا، از آزمون ATR-FTIR استفاده شد تا وجود گروه‌های عاملی موجود در آن رصد شود. نتایج حاصل برای GTR و نوع اصلاح شده آن با پلی استیرن (PS-g-GTR) در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که در طیف FTIR نمونه GTR مشاهده می‌شود، پیک تیزی در  $1645 \text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که نشان‌دهنده وجود پیوندهای دوگانه کربن-کربن ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) در لاستیک آسیاب شده اولیه است. بدیهی است، وجود پیوندهای غیراشباع کربنی در لاستیک برای پیوند خوردن استیرن به آن و تشکیل پلیمر پیوندی لازم است. این پیک با شدت کمتر در طیف ATR این نمونه نیز مشاهده می‌شود. پیک‌های دیگر مشاهده شده در این طیف نیز از نظر عدد موجی متناظر با پیک‌های مشاهده شده در طیف FTIR همین نمونه بوده است، اما شدت کمتری دارند. کم بودن شدت جذب می‌تواند به مقدار کمتر نمونه و تماس ناکافی میان بلور ATR و نمونه نسبت داده شود. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پس از پیوند پلی استیرن بر سطح GTR، شدت جذب در طیف ATR در مقایسه با طیف مشابه GTR اولیه، به صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. این موضوع ممکن است، به دلیل استفاده از جرم بیشتر نمونه و تماس مؤثر سطح نمونه و بلور ATR باشد. نتیجه مشابهی برای طیف ATR نمونه‌ای از GTR بر پایه EPDM و نوع پیوند خورده آن با PS توسط Liang و همکاران [۱۱] نیز گزارش شده است. آن‌ها در طیف ATR لاستیک اولیه، پیک‌های غیرعادی مشاهده کردند. این موضوع به



شکل ۴- کاهش وزن GTR و PS-g-GTR با افزایش دما در آزمون TGA (a) و مشتق اول آنها نسبت به دما (b).

Fig. 4. TGA curves (a) and corresponding temperature derivatives (b) of GTR and PS-g-GTR samples.

پیوندی مربوط باشد که برای تغییر رفتار تخریب دمایی به‌اندازه کافی نیست. در پژوهش دیگری، Coiai و همکاران [۱۵]، رفتاری را مشابه با این پژوهش برای GTR و نمونه پیوندی مشاهده کردند. به عبارت دیگر، رفتار مشتق نمونه پیوندی به صورت یک پیک تیز بود، اما برای نمونه بدون پیوند دو پیک مشاهده شد. این پژوهشگران درصد پلیمر پیوندی را گزارش نکردند. به منظور مقایسه با نتایج پژوهش حاضر، درصد وزنی پلی استیرن در نمونه پیوندی به صورت تقریبی براساس نمودار TGA گزارش شده در آن پژوهش، محاسبه شد که بیشتر از ۴۰٪ بود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت، مقادیر کم پلی استیرن پیوندی (کمتر از ۱۵٪)، قابلیت تغییر الگوی مشتق دمایی تغییرات جرم را ندارد. اما، افزایش این مقدار به ۴۰٪ و بیشتر اثر شایان توجهی بر الگوی مشتق دمایی تغییرات جرم دارد.

در ادامه، برای بررسی اثر وجود پلی استیرن بر رفتار گرمایی GTR، از آزمون DSC استفاده شد. ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت ( $C_p$ ) با استفاده از تغییرات واحد جرم آنتالپی با زمان ( $dH/dt$ ) و سرعت افزایش دما ( $\dot{T}$ ) براساس معادله (۶) استخراج شد. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است.

$$C_p \text{ (Jg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)} = \frac{60 \text{ (smin}^{-1}\text{)}(dH/dt)(\text{Js}^{-1}\text{g}^{-1}\text{)}}{\dot{T} \text{ (Kmin}^{-1}\text{)}} \quad (6)$$

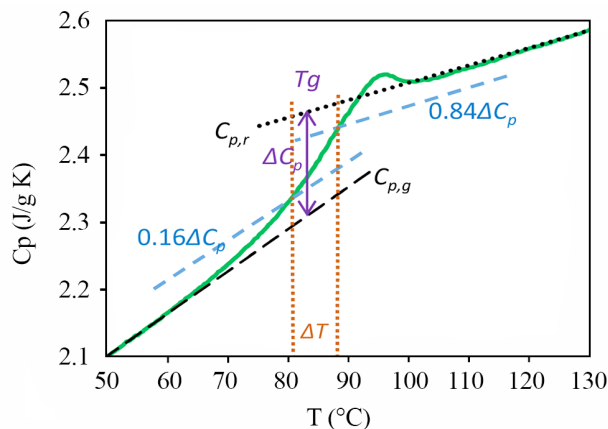
همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، چندین تغییر پله‌ای در وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی ویژه GTR وجود دارد. یک تغییر پله‌ای تقریباً در  $60^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود که در مقایسه با تغییرات پله‌ای دیگر، شدت بسیار بیشتری دارد و احتمالاً به دمای گذار

پیک مربوط به تخریب زنجیرهای PS است که با تخریب اجزای لاستیکی موجود در GTR هم‌پوشانی دارد. در نهایت، لاستیک و دوده موجود در دو نمونه در اثر واکنش با اکسیژن هوا به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شوند. جرم باقی‌مانده نهایی، مربوط به اجزای غیرکربنی و به‌طور عمده مواد افزودنی معدنی است که در ترکیب تایر استفاده می‌شوند.

در دمای  $900^\circ\text{C}$ ، حدود ۱۵٪ از جرم PS-g-GTR و حدود ۳۵٪ از جرم GTR باقی ماند. به عبارت دیگر، درصد جرم باقی‌مانده در GTR بیشتر از نمونه پیوندی مشابه است که به وجود پلی استیرن در نمونه پیوندی نسبت داده می‌شود. براساس این کمیت، با فرض عدم وجود تاثیر پیوند پلی استیرنی بر سازوکار تخریب GTR و برعکس، می‌توان درصد وزنی پلی استیرن در نمونه پیوندی را با استفاده از معادله (۵) محاسبه کرد [۱۱]:

$$\text{PS (wt.\%)} = \left( 1 - \frac{\% \text{residual mass of PS-g-GTR}}{\% \text{residual mass of GTR}} \right) \times 100 \quad (5)$$

درصد وزنی پلی استیرن در نمونه پیوندی تقریباً برابر با ۵۶٪ شد که نشان می‌دهد، مقدار شایان توجهی از پلی استیرن بر ذرات لاستیک پیوند خورده‌اند. از این رو، انتظار می‌رود، این پلیمر پیوندی بتواند با ایجاد سازگاری میان پلی استیرن و GTR، باعث بهبود شایان توجه مقاومت ضربه PS شود. Liang و همکاران [۱۱] با استفاده از واکنش کلیک تیول-ان توانستند به کسر وزنی ۱۲٪ از پلیمر پیوندی دست یابند (بر مبنای نتایج TGA). این پژوهشگران، رفتار مشابهی را برای دو نمونه پیوندی و بدون پیوند در مشتق تغییرات جرم برحسب دما مشاهده کردند. این موضوع ممکن است، به مقدار کم پلی استیرن



شکل ۶- نحوه تعیین مشخصات مربوط به محاسبه اندازه CRR برای PS-g-GTR.

Fig. 6. Method of Determining the parameters needed to calculate the size of CRR for PS-g-GTR.

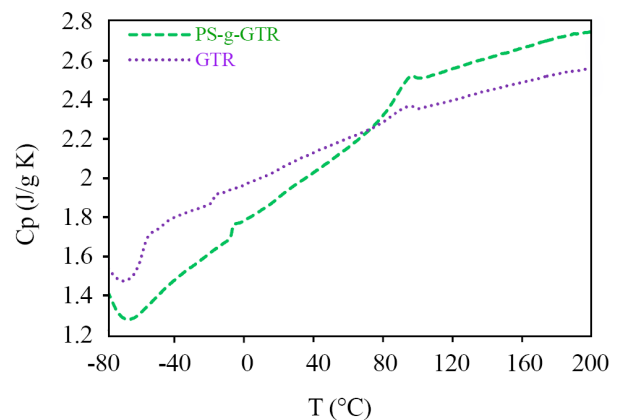
$$\Delta C_p = C_{p,r} - C_{p,g} \quad (9)$$

$$\bar{C}_p = (C_{p,r} + C_{p,g})/2 \quad (10)$$

$$\delta T = \Delta T / 2.5 \quad (11)$$

در این معادله،  $C_{p,r}$ ،  $C_{p,g}$  ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت به ترتیب در ناحیه لاستیکی و شیشه‌ای است که به دمای گذار شیشه‌ای برون‌یابی می‌شوند.  $\bar{C}_p$  نیز میانگین این دو مشخصه است.  $\Delta T$  نیز بازه دمایی است که نمودار ظرفیت گرمایی ویژه بین ۱۶٪ و ۸۴٪ از  $\Delta C_p$  در دمای گذار شیشه‌ای تغییر می‌کند. نحوه تعیین این مشخصات در شکل ۶ نشان داده شده است.

بر اساس روابط فوق، طول مشخصه ناحیه گذار شیشه‌ای برای پلی‌استیرن پیوندخورده بر GTR،  $2/2 \text{ nm}$  به دست آمد. این مشخصه از مقدار مورد انتظار برای پلی‌استیرن در حالت توده با وزن مولکولی بیش از  $10^4 \text{ g/mol}$  به مقدار شایان توجهی کمتر است. Ellison و همکاران، اثر وزن مولکولی متوسط عددی را بر این مشخصه برای پلی‌استیرن بررسی کردند [۲۳]. آن‌ها نشان دادند، وزن مولکولی اثر شایان توجهی بر این مشخصه ندارد، مگر اینکه پلی‌استیرن اولیگومر باشد. آن‌ها کمترین مقداری که برای این مشخصه به دست آوردند،  $3/0 \text{ nm}$  برای اولیگومری از پلی‌استیرن با وزن مولکولی  $800 \text{ g/mol}$  بود. با افزایش وزن مولکولی اولیگومر، این مشخصه افزایش و برای وزن مولکولی‌های بیشتر از  $10^4 \text{ g/mol}$  تغییرات شایان توجهی در این مشخصه مشاهده نشد ( $\xi = 3/5 \text{ nm}$ ). نتایج مشابهی را Donth



شکل ۵- تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه GTR و PS-g-GTR بر اساس آزمون DSC.

Fig. 5. Specific heat capacity of GTR and PS-g-GTR samples based on the DSC test.

شیشه‌ای ( $T_g$ ) لاستیک طبیعی مربوط است. تغییر پله‌ای بسیار کوچکی در  $7^\circ\text{C}$  نیز مشاهده می‌شود که احتمالاً به دمای گذار شیشه‌ای SBR مربوط است. تغییر پله دیگری که تقریباً در  $20^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود، احتمالاً به  $T_g$  اجزای دیگر لاستیکی تایر مربوط است. وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی ویژه PS-g-GTR تقریباً مشابه رفتار مشاهده شده برای GTR است، اما به وضوح یک تغییر پله‌ای (بر اساس نقطه عطف) در  $87^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود که معرف دمای گذار شیشه‌ای پلی‌استیرن‌های پیوندخورده بر GTR است. طول مشخصه ناحیه گذار شیشه‌ای یا مقیاس طولی ناحیه بازآرایی هماهنگ (cooperatively rearranging region, CRR) در دمای گذار شیشه‌ای برای PS-g-GTR با استفاده از معادله (۷) تعیین شد [۲۳]:

$$V_{\text{CRR}} = \xi_{\text{CRR}}^3 = k_B T_g^2 \Delta(1/C_V) / (\rho \delta T^2) \quad (7)$$

که در آن  $V_{\text{CRR}}$ ، حجم مشخصه در  $T_g$ ؛  $k_B$ ، ثابت بولتزمن؛  $C_V$ ، ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت؛  $\rho$ ، چگالی توده پلیمر در  $T_g$  و  $\delta T^2$ ، میانگین مربع افت و اخیز دمایی هستند. دمای گذار شیشه‌ای با استفاده از روش Richardson و همکاران [۲۴] بر مبنای یکسان بودن آنتالپی نواحی شیشه‌ای و لاستیکی در این دما تعیین شد. همچنین، چگالی پلیمر در  $T_g$  با برون‌یابی خطی بر اساس مقادیر حجم‌سنجی گزارش شده توسط Richardson و همکاران [۲۵] محاسبه شد. از تقریب‌های زیر نیز برای تعیین  $\Delta(1/C_V)$  و  $\delta T$  استفاده شد:

$$\Delta(1/C_V) = \Delta(1/C_p) = \Delta C_p / \bar{C}_p^2 \quad (8)$$

## نتیجه گیری

پیوند پلی استیرن بر GTR در اثر پلیمر شدن رادیکال آزاد مونومر استیرن در مجاورت GTR در محیط توده به درصد تبدیل مونومر به پلیمر بسیار کم منجر شد (تقریباً ۱۰٪). این مشخصه با افزایش مقدار آغازگر و تغییر محیط به محلولی، به مقدار شایان توجهی افزایش یافت (بیشترین مقدار ۸۰٪). نمونه تهیه شده در محیط محلولی با مقدار آغازگر ۰/۲ g از بیشترین بازده پیوند (۵۷٪) و بیشترین درجه پیوند ( $24.794 \pm 4.5/18$ ) برخوردار بود. مقایسه طیف FTIR لاستیک آسیاب شده پیش و پس از پیوند با یکدیگر، پیوند پلی استیرن بر GTR را به وضوح تأیید کرد. براساس جرم باقی مانده در آزمون TGA برای GTR و PS-g-GTR که به ترتیب حدود ۱۵ و ۳۵٪ بود، درصد وزنی پلی استیرن پیوند خورده بر لاستیک ۵۶ به دست آمد. مقیاس طولی ناحیه بازآرایی هماهنگ در دمای گذار شیشه‌ای برای PS-g-GTR با استفاده از داده‌های DSC محاسبه شد که ۲/۲ nm بود. کاهش شایان توجه این مشخصه در مقایسه با مقدار متناظر برای اولیگومرها و پلیمرهای استیرنی در حالت توده، به محدودیت ایجاد شده برای این زنجیرها در اثر پیوند خوردن و نه کم بودن احتمالی وزن مولکولی این زنجیرها نسبت داده شد. با تلفیق ارتباط وزن مولکولی پلی استیرن با دمای گذار شیشه‌ای و با مقیاس طولی ناحیه بازآرایی هماهنگ در دمای گذار شیشه‌ای، وزن مولکولی زنجیرهای پیوند خورده بیش از  $10^4$  g/mol تخمین زده شد.

نیز گزارش کرده است [۲۶]. بنابراین، در اینجا کم بودن احتمالی وزن مولکولی زنجیرهای پیوند خورده، دلیلی بر کاهش شایان توجه طول مشخصه ناحیه گذار شیشه‌ای نیست. این رفتار ممکن است، از محدودیت ایجاد شده برای حرکت هماهنگ در ناحیه گذار شیشه‌ای در اثر پیوند خوردن زنجیرهای پلی استیرن در مقایسه با زنجیرهای توده باشد. به عبارت دیگر، در اثر این محدودیت، تعداد قطعه‌های کمتری برای حرکت هماهنگ در یک مقیاس زمانی و مکانی لازم است که به کاهش مقیاس طولی ناحیه بازآرایی هماهنگ منجر شده است. براساس اطلاعات ما، تاکنون این مشخصه برای پلیمرهای پیوند خورده محاسبه نشده است. اما رفتار مشابهی برای کاهش  $T_g$  در نانوکامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای شده مشاهده شده است [۲۷-۲۹]. این عامل همچنین، باعث دینامیک مولکولی سریع‌تر و در نتیجه کاهش دمای گذار شیشه‌ای می‌شود. در اینجا نیز دمای گذار شیشه‌ای (براساس روش پیشنهادی Richardson)،  $83^\circ\text{C}$  است که از مقدار متداول گزارش شده برای این پلیمر در حالت توده ( $100^\circ\text{C}$ ) کمتر است. براساس تابعیت دمای گذار شیشه‌ای از وزن مولکولی برای پلی استیرن [۲۵]، وزن مولکولی متوسط عددی زنجیرهای پلی استیرنی پیوند خورده  $10^4$  g/mol، البته در حالت توده و بدون محدودیت، حاصل شد. از آنجا که اعمال محدودیت در اثر پیوند خوردن باعث کاهش گذار شیشه‌ای شده است، به نظر می‌رسد، وزن مولکولی واقعی بیشتر از  $10^4$  g/mol باشد. البته مطالعات دقیق‌تری برای اثبات این نتیجه لازم است.

## مراجع

1. Hashamfirooz M., Dehghani M.H., Khanizadeh M., Aghaei M., Bashardoost P., Hassanvand M.S., Hassanabadi M., and Momeniha F., A Systematic Review of the Environmental and Health Effects of Waste Tires Recycling, *Heliyon*, **11**, e41909, 2025.
2. Fazli A. and Rodrigue D., Recycling Waste Tires into Ground Tire Rubber (GTR)/Rubber Compounds: A Review, *J. Compos. Sci.*, **4**, 103, 2020.
3. Ren T., Yue X., Formela K., Rodrigue D., Colom Fajula X., McNally T., Dawei D., Zhang Y., and Wang S., Progress in Devulcanization of Waste Tire Rubber: Upcycling Towards a Circular Economy, *Express Polym. Lett.*, **19**, 258-293, 2025.
4. Haddadi V., Effect of Concentration and Size of Crumb Rubber on Rheological and Flexibility Properties of Bitumen, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 475-483, 2020.
5. Mansourirad M., Kashani M.R., and Mousavi S.M., Biological Reclaiming of Recycled Rubber and Its Effect on Mechanical Properties of New Rubber Vulcanizates, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 395-407, 2014.
6. Ahmadi M. and Yazdani R., Surveying the Influence of Reclaimed Rubber and Rubber Powder on Physical, Dynamical and Processing Properties of NR/BR Compound, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **21**, 217-223, 2008.
7. Sadradini M.R., Yousefi A.A., and Kavussi A., Improving Bitumen Properties by Polymeric Materials, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **15**, 103-120, 2002.
8. Kiss L. and Mészáros L., Recycling Waste Tire Rubber through an Innovative Water-Medium Ionizing Radiation Treatment: Enhancing Compatibility and Mechanical Performance, *Radiat. Phys. Chem.*, **216**, 111475, 2024.
9. Khoubi-Arani Z., A Comprehensive Review on Polystyrene/

- Waste Rubber Blends: Effective Parameters on Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **64**, 988-1002, 2024.
10. Zhang J., Liu H., Sablani S.S., and Wu Q., Recycling Functional Fillers from Waste Tires for Tailored Polystyrene Composites: Mechanical, Fire Retarding, Electromagnetic Field Shielding, and Acoustic Insulation Properties-A Short Review, *Materials*, **17**, 2675, 2024.
  11. Liang H., Gagné J.D., Faye A., Rodrigue D., and Brisson J., Ground Tire Rubber (GTR) Surface Modification Using Thiol-ene Click Reaction: Polystyrene Grafting to Modify a GTR/Polystyrene (PS) Blend, *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, **36**, 1-21, 2019.
  12. Zhang J.L., Chen H.X., Ke C.M., Zhou Y., Lu H.Z., and Wang D.L., Graft Polymerization of Styrene onto Waste Rubber Powder and Surface Characterization of Graft Copolymer, *Polym. Bull.*, **68**, 789-801, 2012.
  13. Pittolo M. and Burford R.P., Recycled Rubber Crumb as a Toughener of Polystyrene, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 97-106, 1985.
  14. Burford R.P. and Pittolo M., Rubber-Crumb Modified Polystyrene, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2308-2314, 1986.
  15. Coiai S., Passaglia E., Ciardelli F., Tirelli D., Peruzzotti F., and Resmini E., Modification of Cross-Linked Rubber Particles by Free Radical Polymerization, *Macromol. Symp.*, **234**, 193-202, 2006.
  16. Liu B., Li J., Han M., Zhang Z., and Jiang X., Properties of Polystyrene Grafted Activated Waste Rubber Powder (PS-ARP) Composite SBS Modified Asphalt, *Constr. Build. Mater.*, **238**, 117737, 2020.
  17. Florez D., Hoppe S., Hu G.-H., and Meimaroglou D., Radical Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Rubber Particles from Recycled Tires: A Kinetic Study Using DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **143**, 3073-3084, 2021.
  18. Meimaroglou D., Florez D., and Hu G.H., A Kinetic Modeling Framework for the Peroxide-Initiated Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Rubber Particles from Recycled Tires, *Chem. Eng. Sci.*, **248**, 117137, 2022.
  19. Trinh C., Hoppe S., Lainé R., and Meimaroglou D., A Comprehensive Study on the Styrene-GTR Radical Graft Polymerization: Combination of an Experimental Approach, on Different Scales, with Machine Learning Modeling, *Macromol*, **3**, 79-107, 2023.
  20. Armarego W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals: Part 2 Inorganic Chemicals, Catalysts, Biochemicals, Physiologically Active Chemicals, Nanomaterials, 8th edition, Butterworth-Heinemann (Elsevier Science), *United Kingdom*, 421-422, 2017.
  21. Pavia D., Lampman G., Kriz G., and Vyvyan J., *Introduction to Spectroscopy*, 5th ed., Cengage Learning, United States, 14-106, 2015.
  22. Nadal Gisbert A., Crespo Amorós J.E., López Martínez J., and Macias Garcia A., Study of Thermal Degradation Kinetics of Elastomeric Powder (Ground Tire Rubber), *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **47**, 36-39, 2008.
  23. Ellison C.J., Mundra M.K., and Torkelson J.M., Impacts of Polystyrene Molecular Weight and Modification to the Repeat Unit Structure on the Glass Transition-Nanoconfinement Effect and the Cooperativity Length Scale, *Macromolecules*, **38**, 1767-1778, 2005.
  24. Richardson M.J. and Savill N.G., Derivation of Accurate Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry, *Polymer*, **16**, 753-757, 1975.
  25. Richardson M.J. and Savill N.G., Volumetric Properties of Polystyrene: Influence of Temperature, Molecular Weight and Thermal Treatment, *Polymer*, **18**, 3-9, 1977.
  26. Donth E., The Size of Cooperatively Rearranging Regions in Polystyrene and Styrene-Dimethylsiloxane Diblock Copolymers at the Glass Transition Temperature, *Acta Polym.*, **35**, 120-123, 1984.
  27. Tran T.A., Saïd S., and Grohens Y., Nanoscale Characteristic Length at the Glass Transition in Confined Syndiotactic Poly(Methyl Methacrylate), *Macromolecules*, **38**, 3867-3871, 2005.
  28. Saiter A., Prevosto D., Passaglia E., Couderc H., Delbreilh L., and Saiter J.M., Cooperativity Length Scale in Nanocomposites: Interfacial and Confinement Effects, *Phys. Rev. E*, **88**, 042605, 2013.
  29. Velayudhan P., Paduvilan J.K., Patanair B., Sidharthan S.K., Kaliyathan A.V., Delpouve N., Saiter-Fourcin A., and Thomas S., Physical Property Characterizations of Natural Rubber Nanocomposites Through Experimental Techniques, Models and CRR Concept, *J. Appl. Polym. Sci.*, **140**, e54719, 2023.