

## Biological Reclaiming of Recycled Rubber and Its Effect on Mechanical Properties of New Rubber Vulcanizates

Maryam Mansourirad<sup>1</sup>, Mehdi Razzaghi Kashani<sup>1\*</sup>, and Seyed Mohammad Mousavi<sup>2\*\*</sup>

1. Polymer Engineering Department, 2. Biotechnology Engineering Department; Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 16 December 2013, accepted: 9 August 2014

### ABSTRACT

Nowadays, due to environmental concerns, there has been great attention to recycling and reclaiming of tires. Different methods have been used for reclaiming or desulfurization of rubber. One of these methods, in which desulfurization of rubber happens with no damage to the polymer structure, is desulfurization by biological microorganisms. In this research the application and performance of thermophilic and sulfur oxidizing bacteria, *Acidianus brierleyi* for this purpose was investigated. Ground tire rubber was detoxified with organic solvents, and the optimum conditions for growing microorganisms in the existence of rubber powder in the shaker flasks were determined. In order to accelerate the process, the suitable conditions for growth of bacteria and desulfurization in the bioreactor were adopted. Fourier transfer infrared spectroscopy and scanning electron microscopy were employed to characterize desulfurization of bio-treated powder from bioreactor. The results indicated that morphological changes on powder surface and reduction of sulfur bonds have occurred. Samples from bioreactors, with and without bacteria and also untreated rubber powder were compounded with virgin styrene butadiene rubber. Tensile and dynamic properties were investigated using uni-direction tensile test and dynamic-mechanical-thermal analysis, respectively. Although some differences in dynamic-mechanical-thermal properties of samples pointed to stronger interaction between rubber matrix and treated rubber powder, no significant improvements in the mechanical properties of vulcanizates containing *A. brierleyi*-treated powder were observed. Low concentration of sulfur in rubber vulcanizates, chemical bonds of sulfur, and low efficiency of *A. brierleyi* in breaking sulfur bonds and reclaiming rubber were considered as the reasons for low efficiency of this treatment process.

#### Keywords:

rubber recycling,  
de-vulcanization,  
biological desulfurization,  
*acidianus brierleyi*,  
waste tire powder

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: \*mehdi.razzaghi@modares.ac.ir,

\*\*mousavi\_m@modares.ac.ir

# احیای زیستی لاستیک بازیافتی و اثر آن بر خواص مکانیکی لاستیک ولکانش شده نو

مریم منصوری راد<sup>۱</sup>، مهدی رزاقی کاشانی<sup>۱\*</sup>، سید محمد موسوی<sup>۲\*\*</sup>

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵؛  
۱- گروه مهندسی پلیمر، ۲- گروه مهندسی بیوتکنولوژی

دریافت: ۹۲/۹/۲۵، پذیرش: ۹۳/۵/۱۸

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و هفتم، شماره ۵،  
صفحه ۴۰۷-۳۹۵، ۱۳۹۳  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

امروزه به دلیل مسائل زیست‌محیطی، بازیافت و احیای لاستیک و تاثیر اهمیت زیادی پیدا کرده است. روش‌های مختلفی برای احیا یا گوگردزدایی از لاستیک وجود دارد. از روش‌هایی که در آن گوگردزدایی از لاستیک بدون تخریب ساختار پلیمری آن، انجام می‌شود، روش‌های زیستی است. در این پژوهش، قابلیت و امکان استفاده از باکتری گرمادوست اکسنده گوگرد، اسیدیانوس بریرلی، برای این منظور مطالعه شد. برای سم‌زدایی، ابتدا پودر لاستیک فرسوده با حلال‌های آلی شسته شد. سپس، در شرایط بهینه که برای رشد مناسب میکروارگانیسم به کمک نرم‌افزار معین شده بود، فرایند گوگردزدایی از لاستیک در دو راکتور زیستی یکی دارای میکروارگانیسم و دیگری با شرایط یکسان، ولی فاقد میکروارگانیسم انجام شد. برای حصول اطمینان از انجام فرایند گوگردزدایی، از پودر حاصل از زیست‌عمل‌آوری در راکتور، طیف زیرقرمز تبدیل فوریه و تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شد. نتایج این آزمون‌ها حاکی از وجود تغییرات سطحی در پودر لاستیک و کاهش پیوندهای گوگردی بود. نمونه‌های حاصل از راکتورهای زیستی، با و بدون وجود باکتری و نیز پودر لاستیک فرایند نشده، با لاستیک استیرن - بوتادیان بکر آمیزه‌سازی شد. خواص کششی و استحکام آمیزه‌های پخت شده با آزمون کشش تک‌جهتی و نیز برهم‌کنش‌های پودر با ماتریس لاستیکی، با آزمون دینامیکی مکانیکی - گرمایی بررسی شد. اثر میکروارگانیسم در افزایش برهم‌کنش پودر لاستیک اصلاح شده و ماتریس لاستیکی نو با تحلیل دینامیکی مکانیکی - گرمایی مشاهده شد، اما بهبود قابل توجهی در خواص مکانیکی آمیزه‌های دارای پودر اصلاح شده به‌وسیله اسیدیانوس بریرلی نسبت به سایر نمونه‌ها دیده نشد. کم‌بودن مقدار گوگرد، پیوند شیمیایی گوگرد در لاستیک و عدم قابلیت اسیدیانوس بریرلی در شکست پیوندهای شیمیایی می‌تواند از دلایل احیای ناکافی باشد.

## واژه‌های کلیدی

بازیافت لاستیک،  
واولکانش،  
گوگردزدایی زیستی،  
اسیدیانوس بریرلی،  
پودر لاستیک فرسوده

\* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

\*\*mehdi.razzaghi@modares.ac.ir, \*\*mousavi\_m@modares.ac.ir

## مقدمه

با سرعت فزاینده صنعتی شدن در دنیای مدرن، استفاده از محصولات لاستیکی از جمله تایرهای لاستیکی رشد گسترده‌ای یافته است. به دلیل اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی - فیزیکی تایر، تخریب یا بازیافت آنها مشکل است. بنابراین، مقدار زیاد مواد لاستیکی فرسوده، مشکل جدی زیست‌محیطی به‌شمار می‌آید. از این روست که بازیافت تایرهای فرسوده اهمیت می‌یابد. فناوری ولکانش که با موفقیت Charles Goodyear پیشرفت چشمگیری را در صنعت لاستیک به‌وجود آورد، در مسئله بازیافت مشکل ایجاد می‌کند. دلیل اصلی موضوع این است که ولکانش واکنشی برگشت‌ناپذیر است و منجر به تشکیل شبکه شیمیایی سه‌بعدی می‌شود. لاستیک‌های شبکه‌ای شده مواد گرماسخت جامد، انحلال‌ناپذیر و ذوب‌نشده هستند که وجود این شبکه مشکلات زیادی را در بازیافت لاستیک ایجاد می‌کند. بنابراین، هنگامی که این مواد با مواد دست‌نخورده ترکیب می‌شوند، عملکرد مکانیکی آنها کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین خرده‌های لاستیک فرسوده و ماتریس پلیمر نو در فصل مشترک باشد.

پژوهش‌ها نشان داده است، از بین‌بردن پیوندهای گوگردی در خرده‌های لاستیک یا به عبارتی اولکانش آنها نقص کمتری در عملکرد مکانیکی ترکیب لاستیکی تشکیل شده به‌وجود می‌آورد. به‌طورکلی، بازیافت لاستیک فرایندی چندمرحله‌ای است که با خردکردن لاستیک شروع شده و در نهایت به شکل احیا شده پایان می‌یابد. احیا فرایندی است که طی آن شرایطی ایجاد می‌شود تا پیوندهای عرضی گوگردی لاستیک بازیافتی شکسته شود، به‌گونه‌ای که محصول به‌دست آمده قابلیت اختلاط، فرایندپذیری و ولکانش مجدد را با ماتریس لاستیکی نو پیدا کند [۱].

از جمله روش‌های احیا یا اولکانش لاستیک می‌توان به روش‌های شیمیایی، گرمایی، ماکروویو (macrowave)، مکانیکی و فراصوت اشاره کرد. به‌تازگی روش‌های میکروبی در احیای لاستیک گسترش یافته‌اند و پلیمرهای موجود در لاستیک تایر می‌توانند با فعالیت باکتری‌ها و اولکانش یا گوگردزدایی شوند. احیای لاستیک به روش‌های سنتی امکان اتصال مجدد زنجیرهای پلیمری در لاستیک بازیافتی را به لاستیک نو فراهم می‌کند، اما این فرایندها به تخریب زنجیرهای لاستیک بازیافت شده نیز می‌انجامد.

از مزایای مهم روش زیستی، حذف پیوندهای گوگردی و شبکه‌های سه‌بعدی لاستیک پخت شده بدون صدمه‌زدن به پیوندهای کربنی پلیمر پایه است که موجب بهبود کیفیت لاستیک بازیافتی می‌شود [۲]. بعضی میکروارگانیزم‌ها که قابلیت شکستن پیوندهای گوگرد - گوگرد و کربن - گوگرد را دارند، می‌توانند برای اولکانش یا گوگردزدایی

لاستیک فرسوده به‌کار روند. از آنجا که ادغام پودر لاستیک فرسوده در آمیزه لاستیکی نو با اتصالات شیمیایی در سطح تماس ذره - ماتریس انجام می‌شود، مزیت دیگر روش زیستی این است که شکست شبکه‌های گوگردی فقط در سطح ذرات پودر لاستیک فرسوده انجام می‌شود. در نتیجه، پیوندهای گوگردی شکسته شده در زنجیرهای روی سطح برای پیوندهای مجدد با ولکانش آمیزه نو آماده می‌شوند. میکروارگانیزم‌هایی که اغلب برای گوگردزدایی از لاستیک به‌کار می‌روند، عبارت از اسیدی تیوباسیلوس *Thiobacillus ferrooxidans* و سولفولوبوس *Thiobacillus thioparus* و اسیدوکالداریوس *(Sulfolobus acidocaldarius)* [۳] است.

Jiang و همکاران [۴] با قراردادن لاستیک SBR در معرض باکتری *Sphingomonas sp* مشاهده کردند، نه تنها اکسایش پیوندهای عرضی S-S و C-S رخ داده است، بلکه پیوند دوگانه C=C نیز حین گوگردزدایی زیستی SBR گسسته شده است. لاستیک طبیعی (NR) پر شده به همراه ذرات لاستیک SBR گوگردزدایی شده، چگالی پیوندهای عرضی و سختی کمتر و استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی بیشتری نسبت به نمونه پر شده با همان مقدار SBR و اولکانش نشده، نشان داده است. تصاویر SEM نیز نشان داد، سطح شکست NR پر شده به همراه ذرات لاستیک SBR گوگردزدایی شده، شکل‌شناسی یکنواخت‌تری نسبت به نمونه‌های پر شده با ذرات لاستیک گوگردزدایی نشده دارد.

در بررسی اثر پودر SBR روی ضریب اتلاف ( $\tan\delta$ ) لاستیک طبیعی (NR) ولکانش شده، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )، مقدار پیک و پهنای نیمه پیک ضریب اتلاف نیز دیده می‌شود،  $T_g$  نمونه‌های پر شده با SBR،  $4/0^\circ\text{C} - 1/1$  کمتر از NR خالص است. کاهش دمای انتقال شیشه‌ای برای لاستیک طبیعی پر شده با لاستیک استیرن - بوتادیان و اولکانش شده و نشده، به دلیل کاهش پیوندهای عرضی لاستیک طبیعی ولکانش شده است. به همین دلیل نیز برای لاستیک طبیعی پر شده با لاستیک استیرن - بوتادیان و اولکانش شده، کمتر از لاستیک استیرن - بوتادیان و اولکانش نشده است. مقدار پیک و پهنای نیمه پیک ضریب اتلاف نشان‌دهنده نیروهای بین‌سطحی ماتریس لاستیک طبیعی و ذرات استیرن - بوتادیان است. مقدار پیک ضریب اتلاف در مقادیر برابر از NR پر شده با لاستیک استیرن - بوتادیان و اولکانش شده نسبت به NR پر شده با ذرات و اولکانش نشده، در حد معنی‌داری کمتر است. به‌نظر می‌رسد، سطح لاستیک استیرن - بوتادیان گوگردزدایی شده، واکنش‌پذیری شیمیایی بسیار بیشتری با ماتریس لاستیک طبیعی دارد و پیوندهای عرضی قوی‌تری بین ذرات گوگردزدایی شده و NR وجود دارد. این گروه، مشابه نتایج گفته شده را برای نمونه SBR دارای

باکتری در معرض لاستیک فرسوده مطالعه شد. تحلیل رفتار سطحی پودر لاستیک فرسوده با میکروسکوپی الکترونی پویشی و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه برای مشاهده شکست پیوندهای عرضی و خواص مکانیکی و دینامیکی مکانیکی - گرمایی و شکل‌شناسی شکست سطح لاستیک نو پر شده با لاستیک آسیاب‌شده (de-vulcanized ground tire rubber, DGTR) نو پر شده با لاستیک آسیاب‌شده (ground tire rubber, GTR) نشده (ground tire rubber, GTR) بررسی شد.

## تجربی

### مواد

#### میکروارگانسیم

باکتری انتخاب شده برای احیای زیستی پودر لاستیک، اسیدیانوس بریرلی بود. این باکتری در سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران با شماره PTCC-1626 که سرواژه مجموعه کشت میکروبی ایران بوده (Persian Type Culture Collection, PTCC) ثبت شده است. همچنین، این باکتری با شماره DSM 1651 به ثبت رسیده است. باکتری مزبور از مجموعه میکروبی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران سفارش داده شده و پس از رشد در سازمان، تحویل گرفته شد.

#### محیط کشت

این سویه در محیط کشت‌های متفاوتی رشد می‌کند. از بهترین محیط‌ها، 9K اصلاح شده (عاری از آهن) است. ترکیبات این محیط کشت، مطابق محیط DSMZ (deutsche sammlung von microorganismen and zellkulturen GmbH) در جدول ۱ آمده است [۹].

جدول ۱- ترکیبات محیط کشت استفاده شده [۸].

مقدار (g/L)	ترکیب
۳	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
۰/۵	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
۰/۰۱	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
۰/۵	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
۰/۱	KCl
۰/۲	عصاره مخمر
۱۰	گل گوگرد

۴۰ phr پودر NR گوگردزدایی شده به‌وسیله اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس نیز به‌دست آوردند. در این فرایند، گوگرد به‌وسیله اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس اکسید شده و گروه‌های سولفوکسید و سولفون تشکیل می‌دهد. در نهایت، زنجیر ایزوپرن را به شکل سولفات ترک می‌کند. بدین ترتیب، طیف‌های FTIR و XPS آن توجیه می‌شود. شایان ذکر است، به دلیل مقادیر بسیار کم گوگرد اکسید شده که اکسایش فقط در سطح رخ داده است، پیک خاصی در FTIR مشاهده نشده است [۵]. این پژوهشگران آخرین مطالعات خود را روی ذرات لاستیک فرسوده انجام دادند و نتایجی نظیر نتایج آزمون‌های پیشین خود را روی پودر NR، گزارش کردند [۶].

در سال ۲۰۱۰ نیز اختراعی از سوی یک گروه تجاری با نام Recyclatech ثبت شد. این گروه ادعا کردند، پودر لاستیک فرسوده‌ای که با استفاده از یک گونه آبگریز با نام Mycolata و خانواده گوگردزداینده‌های Gordonia تحت فرایند زیستی قرار گرفته است، می‌تواند به‌تنهایی یا در پیوند با لاستیک نو، فرایند شده و مجدداً ولکانش شود و محصولاتی با کیفیت بهتری نسبت به روش‌های متداول احیای لاستیک تولید کند. نتایج این مطالعه منجر به تولید محصول در حد تجاری شده است [۷].

در پژوهش حاضر، برای اولین بار از باکتری گرمادوست و اکسنده گوگرد، اسیدیانوس بریرلی، پس از جداسازی و کشت برای گوگردزدایی از لاستیک استفاده شده است. از آنجا که این باکتری همانند سایر باکتری‌های اکسنده گوگرد در استخراج فلزات از سنگ معدن استفاده می‌شود، گاهی نتایجی بهتر از خانواده تیوباسیلوس نشان داده است [۸]. بنابراین، پژوهشگران را بر آن داشت تا برای جداسازی گوگرد از پودر لاستیک از این باکتری استفاده کنند. این باکتری در شرایط دمایی زیاد و قدرت اسیدی کم زیست می‌کند. بنابراین، به سترون کردن برای از بین‌بردن سایر میکروارگانسیم‌های موجود در محیط نیاز ندارد. با وجود این، از اهداف اصلی این پژوهش بررسی قابلیت این باکتری در جداسازی گوگرد از شبکه لاستیک بود. چرا که گرمادوست بودن آن نسبت به سایر باکتری‌های به‌کار رفته بدین منظور، مزیتی برای افزایش بازده شکست پیوندهای گوگردی و کاهش زمان فرایند به‌شمار می‌آید. دمای بهینه برای فعالیت این باکتری حدود ۷۰°C است که امکان رشد را به سایر میکروارگانسیم‌ها نمی‌دهد. در نتیجه، به سترون کردن پودر لاستیک مستعمل در شرایط دما و فشار زیاد نیاز نیست. مجموع خواص این باکتری موجب شد تا به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای انجام پژوهشی درباره احیای زیستی لاستیک انتخاب شود. از این رو، مقدار اثربخشی آن در گوگردزدایی از لاستیک با اندازه‌گیری رشد میکروارگانسیم، سولفات تولیدی و تغییرات pH محیط رشد

### آمیزه‌سازی لاستیک

پودر با ترکیب نامشخص از لاستیک‌های فرسوده، با اندازه ذرات کوچک‌تر از  $200 \mu\text{m}$  از شرکت فراور لاستیک ایساتیس یزد تهیه و برای انجام تمام آزمون‌ها به کار گرفته شد. شایان ذکر است، پیش از استفاده، به همراه اتانول ۹۶٪ و استون (که از شرکت نصر تهیه شدند) و در نهایت آب یون زدوده، شست‌وشو و سم‌زدایی شد. این پودر پس از انجام فرایند زیستی با درصدهای مختلف در آمیزه‌سازی لاستیک به کار گرفته شد. در جدول ۲ مواد به کار رفته در آمیزه‌سازی لاستیک آمده است.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

برای زیست‌عمل‌آوری پودر لاستیک در ارلن از آنکوباتور لرزان (shaker incubator) مدل WiseCube-WIS-20R استفاده شد. بهترین دمای رشد اسیدیانوس بریرلی  $70^{\circ}\text{C}$  -  $60^{\circ}\text{C}$  است. سرعت آنکوباتور ۱۲۰ rpm تنظیم شد. ابتدا امکان رشد میکروارگانیسم در مجاورت لاستیک، لزوم سم‌زدایی و مقدار گوگرد و پودر لاستیک استفاده شده در محیط کشت، با نرم‌افزار Design Expert و به روش پاسخ رویه (RSM) بهینه شد [۱۰]. در این مرحله، ۲۴ نمونه براساس طراحی آزمون معین شدند. مقدار پودر لاستیک و گوگرد افزوده شده به نمونه‌ها و نیز عامل شست‌وشو یا سم‌زدایی از لاستیک به وسیله حلال‌های آلی، به عنوان متغیرهای این مجموعه از آزمون‌ها در نظر گرفته شد. شایان ذکر است، نمونه فاقد گوگرد نیز در میان نمونه‌ها موجود بوده است. برای دستیابی به جزئیات بیشتر درباره بهینه‌سازی فرایند مرجع ۱۱ مطالعه شود. برای دستیابی به این مهم، مقادیر pH نمونه‌ها به کمک pHسنج،

جدول ۲- مشخصات مواد به کار رفته در آمیزه‌سازی لاستیک استفاده شده.

نام ماده	شرکت سازنده یا منبع تهیه	عملکرد
لاستیک استیرن - بوتادیان	نوع ۱۵۰۲ پتروشیمی بندر امام	پایه لاستیکی تمام آمیزه‌ها
پودر لاستیک احیا نشده	فراور لاستیک ایساتیس یزد	پرکننده
دوده N-234	Columbian	پرکننده
روی اکسید	پارس تکنو	فعال‌کننده سامانه پخت
استتاریک اسید	Acidchem	فعال‌کننده سامانه پخت
روغن آروماتیک	نفت بهران	تسهیل‌کننده فرایند
ضدازن 6PPD	Bayer	ضداکسنده
ترشیوبوتیل بنزوتیازول سولفونامید (TBBS)	Flexsys	شتاب‌دهنده سامانه پخت
ترامتیل تیورام دی‌سولفید (TMTD)	Bayer	شتاب‌دهنده سامانه پخت
گوگرد	قطران شیمی	عامل پخت

مقدار سولفات آزاد شده به روش کدری‌سنجی [۱۲] با دستگاه طیف‌نورسنج و نیز رشد میکروارگانیسم‌ها با استفاده از شمارش سلولی با لام Thoma اندازه‌گیری شد [۱۳]. در نهایت، مقدار بهینه پودر لاستیک با نرم‌افزار معین شد.

در مرحله بعد پس از طی مراحل آماده‌سازی نمونه، این بار مقدار بهینه پودر لاستیک که در مرحله پیش معین شده بود، به همراه مقادیر مختلف گوگرد، درون آنکوباتور قرار گرفت. هدف از انجام آزمون‌ها در این مرحله، دستیابی به مقداری از گوگرد در مجاورت پودر لاستیک، برای رشد مناسب میکروارگانیسم در مدت زمان مناسب بود.

دو نمونه که رشد مناسب در مدت زمان کمتر و با مقدار گوگرد افزوده شده کمتر، نشان دادند، به عنوان نمونه مناسب انتخاب شده و برای حصول اطمینان تکرار شدند. در نهایت، از آنها تصاویر SEM تهیه و تخریب سطح ذرات لاستیک مشاهده شد. پس از آن، در تمام مراحل این پژوهش، از شرایط این دو نمونه برای تهیه پودر لاستیک احیا شده به وسیله بریرلی استفاده شد.

### آزمون‌های انجام شده در راکتور زیستی

انجام فرایند در ارلن، محدود و مستلزم زمان طولانی بوده و بدیهی است، احیای لاستیک بدین شیوه اقتصادی نیست. بنابراین در این مرحله، برای کاربردی بودن فرایند احیا به وسیله اسیدیانوس بریرلی، استفاده از راکتور زیستی، بررسی شد. راکتور استفاده شده شیشه‌ای و قطر داخلی و طول آن به ترتیب برابر ۷ و ۵۵ cm در نظر گرفته شد. برای کنترل دما، راکتور به ژاکت مجهز شد. از طرفی، برای جلوگیری از تبخیر زیاد آب محیط کشت در اثر دمای زیاد فرایند، چگالنده در بالای راکتور تعبیه شد. در این پژوهش، از دو راکتور استفاده شد که یکی

مدل Frontier ساخت شرکت PerkinElmer آمریکا، انجام شد. نمونه‌های پودر خشک حاصل از راکتورهای زیستی به‌طور کیفی با هم به وسیله دستگاه Thermo Nicolet مقایسه شدند.

### آمیزه‌سازی و بررسی خواص لاستیک

طراحی فرمول‌بندی آمیزه‌ها: برای بررسی اثر گوگردزدایی سطحی بر خواص آمیزه‌های لاستیکی، ۱۷ آمیزه طبق جدول ۳ آماده شدند. آمیزه ۱، آمیزه لاستیک استیرین - بوتادی‌ان (SBR) خالص، به‌عنوان آمیزه مرجع آماده شد که با نام اختصاری SBR در ادامه نشان داده می‌شود. آمیزه‌های ۲ تا ۵ به‌ترتیب حاوی ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ phr پودر لاستیک شسته شده با حلال بودند که علامت اختصاری GTR برای آنها انتخاب شد. نمونه‌های ۶ تا ۹ (UGTR) حاوی همین مقادیر پودر لاستیک بودند که وارد راکتور زیستی فاقد میکروارگانسیم شدند. آمیزه‌های ۱۰ تا ۱۳ دارای ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ قسمت پودر لاستیک و اولکانش شده حاصل از راکتور حاوی ۰/۵ g/L گوگرد (DGTR 0.5) و آمیزه‌های ۱۴ تا ۱۷ دارای این مقادیر از پودر لاستیک و اولکانش شده حاصل از راکتور با ۲ g/L گوگرد (DGTR-2) بودند. شایان ذکر است، پودر احیا شده لاستیک به‌عنوان افزودنی به آمیزه‌ها اضافه شد و جایگزینی برای الاستومر نیست.

تهیه آمیزه‌ها و نمونه‌های لاستیکی: برای ساخت آمیزه‌های لاستیکی ابتدا لازم بود تا براساس مقدار پودر لاستیک افزوده شده به هر نمونه، مقدار ترکیبات آن مشخص و توزین شود. تمام فرایند اختلاط درون مخلوط‌کن دوغلتکی مطابق استاندارد ASTM D3182 انجام شد. پخت آمیزه‌ها و تعیین زمان پخت بهینه با رثومتر صفحه نوسانی (oscillating disk rheometer) طبق استاندارد ASTM D2084 بررسی شد. دمای پخت  $150^{\circ}\text{C}$  برای نمونه‌ها انتخاب شد.

بدین ترتیب، با رسم منحنی گشتاور برحسب زمان، مدت زمان لازم برای رسیدن گشتاور تا ۹۰٪ گشتاور نهایی به‌عنوان زمان پخت بهینه ( $t_{90}$ ) برای تمام آمیزه‌ها انتخاب شد. برای ولکانش آمیزه‌های لاستیکی از پرس گرم با سامانه کنترل دمایی دقیق استفاده شد. زمان پخت براساس نتایج آزمون رثومتري به‌دست آمد. برای قالب‌گیری از دو صفحه صیقلی فولادی ضدزنگ و یک پنجره با ابعاد  $12 \times 12 \times 0.15$  cm استفاده شد. ابتدا، قالب داخل پرس گرم با تنظیم دمای  $150^{\circ}\text{C}$  گذاشته شد تا به دمای مدنظر برسد. سپس، حدود ۴۰ g از آمیزه مدنظر درون قالب مزبور ریخته شد و به‌مدت لازم برای رسیدن به مرحله پخت کامل، داخل پرس گرم قرار گرفت.

### آزمون کشش تک‌جهتی روی نمونه‌های ولکانش شده لاستیکی

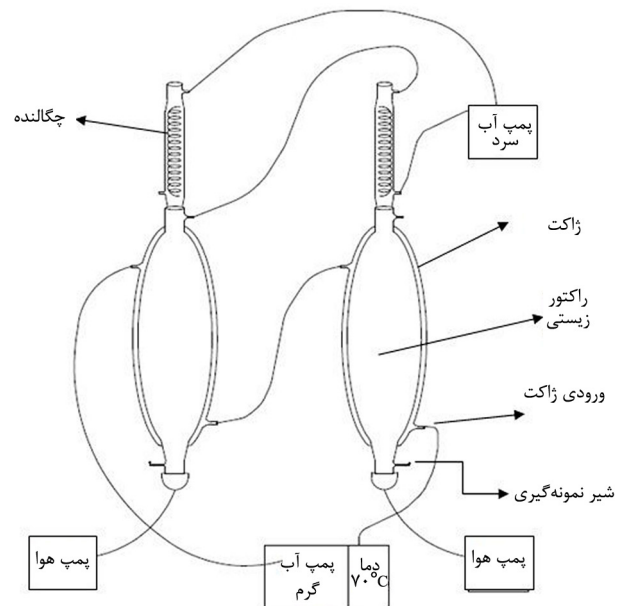
برای اندازه‌گیری استحکام مکانیکی و مدول آمیزه‌ها و بررسی اثر

دارای میکروارگانسیم بوده و دیگری باکتری تلقیح نشده است (به‌عنوان شاهد). راکتورها تا حجم ۱۸۰۰ mL از محیط کشت باکتری پر شده و با سنگ هوا، که به پمپ هوا متصل بود، هوادهی شدند. حین فرایند، دمای راکتورها با جریان آب گرم درون ژاکت در  $70^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شد. در ادامه، پودر لاستیک به مقدار معین شده از مرحله یک به همراه دو مقدار مختلف گوگرد، معین شده از مرحله دو، مبنای انجام آزمون قرار گرفت. هر دو راکتور حاوی باکتری و شاهد هم‌زمان با شرایط کاملاً مشابه و با مقدار گوگرد ۲ g/L راه‌اندازی شدند. به‌مدت ۱۲ روز هر روز، تمام شرایط فرایند نظارت و سولفات، pH و تعداد سلول‌ها شمارش شد. پس از تخلیه راکتورها با حفظ شرایط، همه مراحل قبل، این بار با مقدار ۰/۵ g/L گوگرد تکرار شد. در شکل ۱ نمایی از راکتورهای زیستی استفاده شده در این پژوهش با معرفی اجزای آن آمده است. پودر لاستیک، پس از احیای زیستی در راکتورها، جداسازی، شست‌وشو و خشک شد.

### شناسایی فرایند گوگردزدایی

میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) پودر لاستیک: آزمون SEM برای بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح ذرات پودر لاستیک احیا شده در اثر فرایند زیستی انجام شد. برای انجام این آزمون میکروسکوپ الکترونی Philips مدل XL30 به‌کار گرفته شد.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR): برای بررسی اصلاح سطح لاستیک و کاهش پیوندهای C-S موجود در لاستیک تحت فرایند زیستی قرار گرفته، آزمون FTIR با طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه



شکل ۱- راکتورهای زیستی استفاده شده.

جدول ۳- فرمول بندی آمیزه ها.

شماره آمیزه	علامت اختصاری	SBR	GTR <sup>1</sup>	UGTR <sup>2</sup>	DGTR <sup>3</sup>	دوده N-234	روغن	استئاریک اسید	ZnO	6PPD	TMTD	TBBS	S
۱	SBR	۱۰۰	-	-	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۲	GTR-8	۱۰۰	۸	-	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۳	GTR-12	۱۰۰	۱۲	-	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۴	GTR-16	۱۰۰	۱۶	-	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۵	GTR-20	۱۰۰	۲۰	-	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۶	UGTR-8	۱۰۰	-	۸	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۷	UGTR-12	۱۰۰	-	۱۲	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۸	UGTR-16	۱۰۰	-	۱۶	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۹	UGTR-20	۱۰۰	-	۲۰	-	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۰	DGTR0.5-8	۱۰۰	-	-	۸	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۱	DGTR0.5-12	۱۰۰	-	-	۱۲	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۲	DGTR0.5-16	۱۰۰	-	-	۱۶	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۳	DGTR0.5-20	۱۰۰	-	-	۲۰	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۴	DGTR2-8	۱۰۰	-	-	۸	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۵	DGTR2-12	۱۰۰	-	-	۱۲	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۶	DGTR2-16	۱۰۰	-	-	۱۶	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸
۱۷	DGTR2-20	۱۰۰	-	-	۲۰	۴۰	۱۵	۱	۳	۱	۱/۱	۰/۱	۱/۸

(1) Ground Tire Rubber, (2) Uninaculated Ground Tire Rubber, (3) Devulcanized Ground Tire Rubber.

### آزمون SEM از سطح شکست کامپوزیت ها

میکروسکوپ الکترونی برای مشاهده سطح نمونه ها به کار گرفته شد. این بار سطح شکست نمونه های ولکانش شده لاستیکی برای مشاهده پیوند میان پودر احیا شده و ماتریس لاستیکی بررسی شد. بدین منظور، سطح شکست نمونه دمبلی شکل حاصل از آزمون کشش با میکروسکوپ مشاهده شد.

پودر لاستیک بر استحکام آمیزه لاستیکی، از دستگاه کشش تک جهتی استفاده شد. از تمام آمیزه ها، سه نمونه دمبلی شکل مطابق استاندارد ASTM D412 تهیه و بررسی شد. این آزمون با سرعت ۵۰۰ mm/min در دمای محیط انجام شد. همچنین، از نیروسنج ۲۰ کیلوگرمی با دقت ۰/۰۰۲ استفاده شد.

### آزمون دینامیکی مکانیکی - گرمایی (DMTA) روی نمونه های ولکانش شده

روی دو نمونه GTR-12 و DGTR0.5-12 که دارای ۱۲ phr پودر بودند، آزمون DMTA، برای تعیین خواص دینامیکی - مکانیکی و نیز بررسی برهم کنش بین ذرات پودر لاستیک و ماتریس لاستیک نو انجام شد. آزمون با دستگاه DMTA مطابق استاندارد ASTM E1640 در شیوه خمش تک پایه ای (single cantilever) به روش روبش دمایی در بسامد ۱ Hz و کرنش ۰/۳٪ (۰/۰۰۳)، در محدوده دمایی ۱۱۵°C - تا ۱۰۰°C با سرعت گرمادهی ۵°C/min انجام شد. دقت قابل قبول برای دما، ۰/۱°C و برای ضریب اتلاف، ۰/۰۰۰۱ بود. مقدار اختلاف ۰/۰۰۵ از ضریب اتلاف برای تمایز نمونه ها معنادار است.

## نتایج و بحث

### نتایج حاصل از دور اول آزمون ها در ارلن

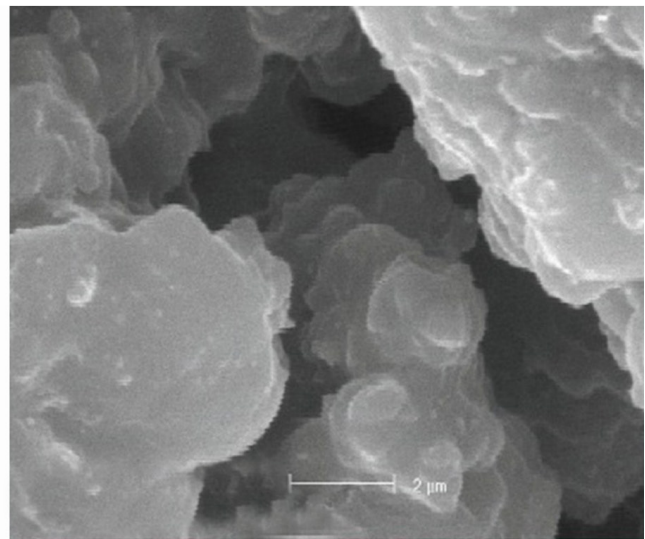
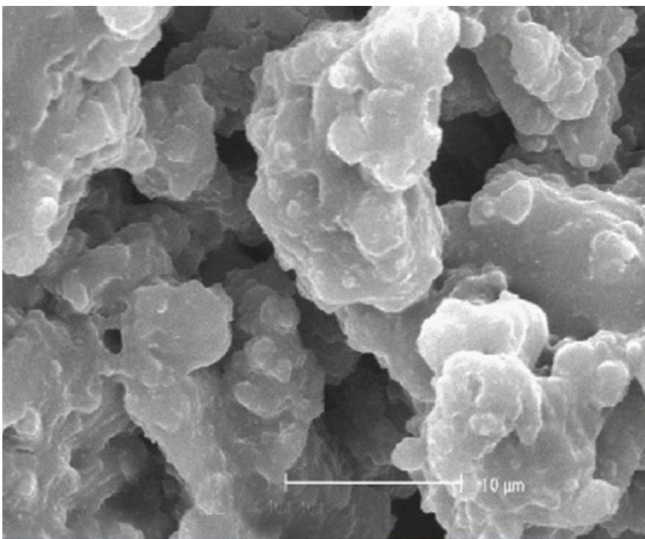
نتایج حاصل از بهینه سازی در مرحله اول آزمون ها شامل ۲۴ ارلن با مقادیر مختلف گوگرد و پودر لاستیک اعم از شسته شده و شسته نشده به وضوح نشان داد، در نمونه های شسته شده با حلال های آلی، رشد میکروارگانیسم بسیار بیشتر است. این مسئله، اثر فرایند سم زدایی را در رشد این میکروارگانیسم نشان می دهد. مقدار

شده در مقایسه با سطح نمونه احیا نشده، تأییدی بر عملکرد مؤثر میکروارگانیزم در تخریب لاستیک است که موجب دنبال کردن این روش شد. در مرحله بعد، مقدار بهینه پودر لاستیک یعنی  $27 \text{ g/L}$  در مجاورت مقادیر مختلف گوگرد، در معرض میکروارگانیزم قرار گرفت و منحنی‌های رشد مربوط به آن رسم شد. با افزودن مقدار بسیار کمی گوگرد به عنوان خوراک اولیه، رشد مناسبی در نمونه رخ داد. در شکل ۳ دیده می‌شود، با اضافه کردن  $0/5 \text{ g/L}$  گوگرد، میکروارگانیزم پس از ۴ روز وارد فاز لگاریتمی خود می‌شود و با شیب تندی رشد آن به مدت ۲۵ روز، ادامه می‌یابد.

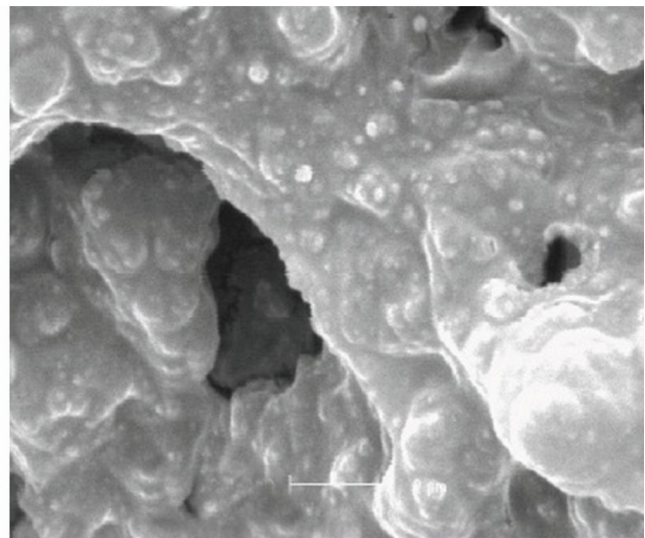
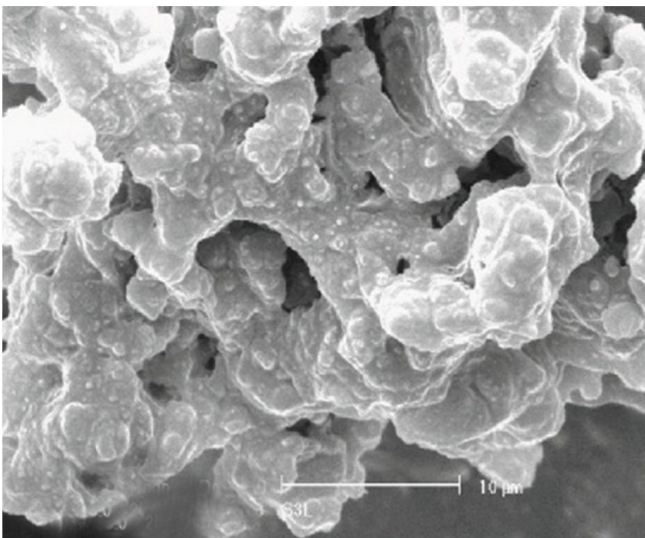
$2/7 \text{ g}$  پودر لاستیک به ازای هر  $100 \text{ mL}$  محلول مقدار بهینه است، به گونه‌ای که رشد میکروارگانیزم مطلوب باشد و بیشترین مقدار گوگرد را بتواند اکسید کند.

در نهایت، برای حصول اطمینان از قابلیت میکروارگانیزم در اثرگذاری روی سطح لاستیک، از پودر لاستیک در نمونه‌ای که در آن میکروارگانیزم رشد خوبی داشت و نیز نمونه‌ای که رشد میکروارگانیزم در آن متوقف شد، تصاویر SEM تهیه شد. در شکل ۲ این تصاویر با بزرگ‌نمایی‌های  $2500\times$  و  $7500\times$  نشان داده شدند.

مشاهده تاول‌ها و تغییرات واضح در تصاویر سطح نمونه احیا

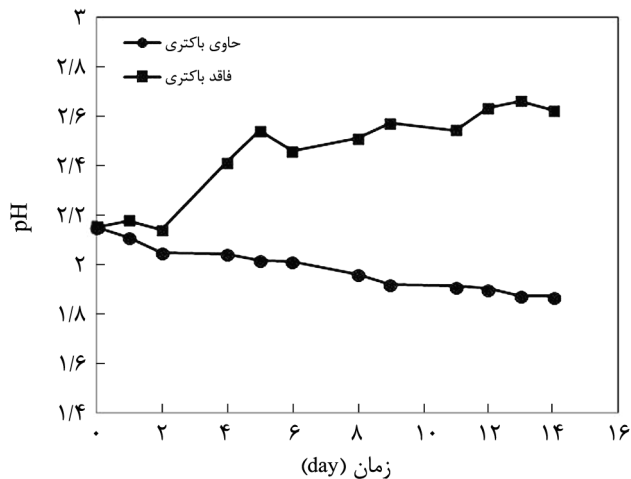


(الف)



(ب)

شکل ۲- تصاویر SEM از سطح پودر لاستیک: (الف) نمونه ۲۰ (احیا نشده) و (ب) نمونه ۱۰ (احیا شده) با دو بزرگ‌نمایی (سمت چپ  $2500\times$  و سمت راست  $7500\times$ ).

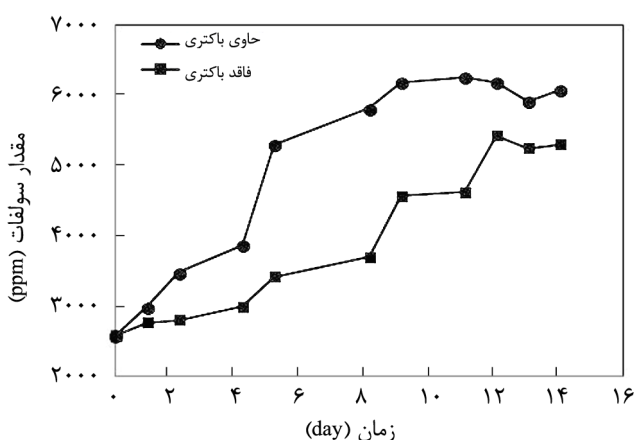


شکل ۴- تغییرات pH با زمان در راکتورهای دارای ۰/۵ g/L گوگرد.

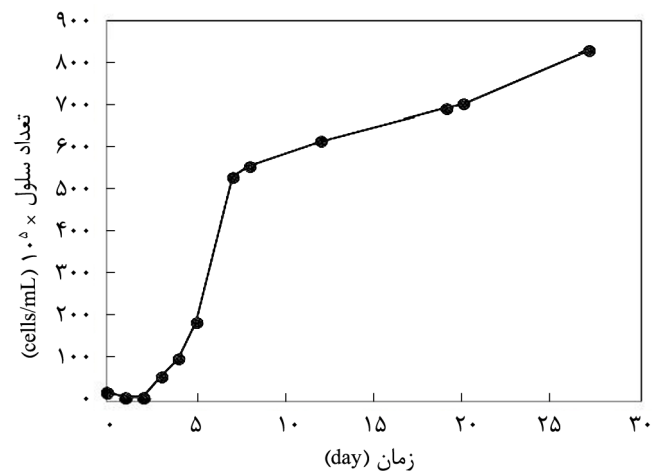
ثابت می‌شود. برای حصول اطمینان از این موضوع که با توجه به وجود گوگرد در راکتورها، میکروارگانیزم به لاستیک حمله می‌کند، از پودر حاصل از راکتورها، تصاویر SEM تهیه شد که در شکل ۶ این تصاویر آمده است. تغییر سطح پودر لاستیک در نمونه‌های حاصل از راکتورهای حاوی میکروارگانیزم نسبت به نمونه به‌دست آمده از راکتور بدون باکتری به‌وضوح در این شکل نمایان است. سطح نمونه‌های پودر حاصل از راکتورهای حاوی باکتری نسبت به نمونه شاهد فاقد میکروارگانیزم، نایک‌نواخت‌تر است و خلل و فرج بیشتری دارد. بنابراین می‌توان اطمینان حاصل کرد، میکروارگانیزم به پودر لاستیک فرسوده حمله کرده و سطح آن را تخریب کرده است.

#### بررسی طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

نتایج FTIR پودر لاستیک خشک شده حاصل از راکتورها، در محدوده



شکل ۵- مقدار سولفات آزاد شده برحسب زمان در راکتورهای دارای ۰/۵ g/L گوگرد.



شکل ۳- منحنی رشد باکتری در مجاورت ۰/۵ g/L گوگرد.

گوگرد اندک موجود در این نمونه، به میکروارگانیزم امکان می‌دهد تا به تعداد مناسب برسد و قابلیت حمله به توده لاستیکی را پیدا کند. بنابراین، شرایط مزبور می‌تواند برای انجام فرایند گوگردزدایی از لاستیک مناسب باشد و برای ادامه فعالیت لحاظ شود.

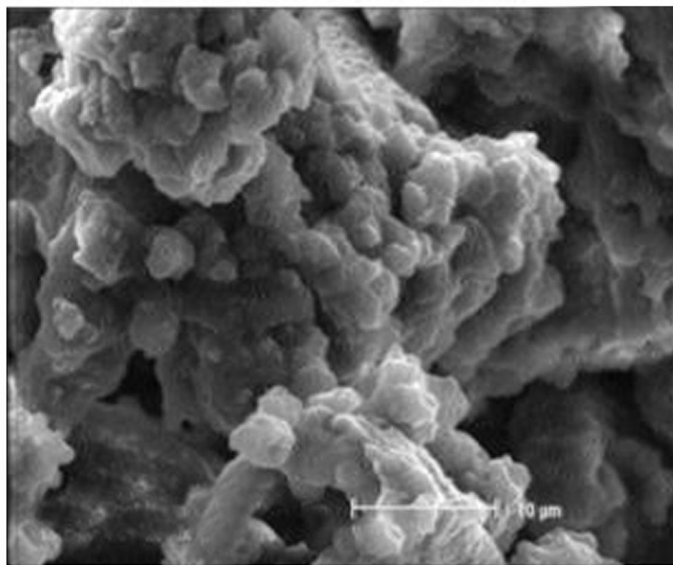
#### نتایج حاصل از انجام آزمون در راکتور زیستی

براساس نتایج مرحله قبل، دو راکتور حاوی ۰/۵ g/L گوگرد به‌کار گرفته شد که یکی فاقد میکروارگانیزم بود و در دیگری ۵٪ باکتری تلقیح شد. در شکل ۴ تغییرات pH دو راکتور با زمان دیده می‌شود. با توجه به میکروارگانیزم اکسند گوگرد استفاده شده، گوگرد موجود در محیط به شکل سولفات آزاد شده و موجب کاهش pH محیط می‌شود.

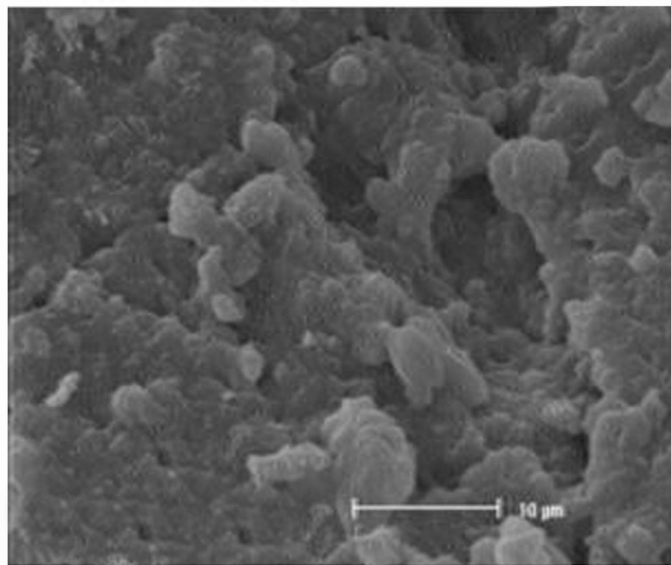
پس از ۸ روز، مقدار pH تقریباً ثابت شده است که می‌توان این موضوع را به اتمام فرایند گوگردزدایی نسبت داد. افزایش نسبی pH نمونه کنترل نیز می‌تواند به دلیل آزاد شدن ترکیبات قلیایی موجود در پودر لاستیک باشد. شکل ۵ نمودار سولفات آزاد شده در این راکتور را با زمان نشان می‌دهد. دیده می‌شود، در اثر این فرایند سولفات آزاد شده به تدریج افزایش می‌یابد.

شایان ذکر است، در منحنی سولفات راکتور فاقد میکروارگانیزم نیز، سولفات آزاد شده افزایش یافته است. دلیل موضوع این است که گوگرد موجود در این راکتورها نیز در اثر دمای زیاد فرایند ممکن است، به شکل سولفات درآمده باشد. در حقیقت، اختلاف سولفات آزاد شده در راکتور حاوی باکتری نسبت به سولفات آزاد شده در راکتور فاقد میکروارگانیزم، حاکی از سولفات آزاد شده در اثر عملکرد باکتری است.

رشد میکروارگانیزم در راکتور زیستی از همان روز اول آغاز شده و در مدت زمان بسیار کمتری نسبت به آزمون‌های انجام شده در ارلن



(ب)



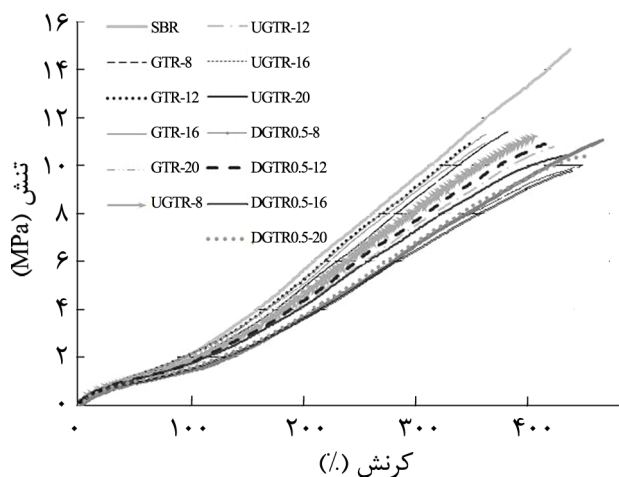
(الف)

شکل ۶- تصاویر SEM پودر لاستیک با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰: (الف) حاصل از راکتور فاقد باکتری و (ب) حاصل از راکتور دارای باکتری با ۰/۵ g/L گوگرد.

نمونه پودر که وارد راکتور نشده بوده برابر ۱/۱۳ است. دیده می‌شود، مقدار پیوندهای C-S در نمونه حاوی باکتری نسبت به نمونه فاقد آن و نیز نسبت به پودر لاستیک خشک اولیه کاهش یافته است. البته این کاهش کم بوده است و گوگردزدایی اندک لاستیک را به وسیله میکروارگانیزم نشان می‌دهد. با توجه به مشاهدات SEM و نتایج FTIR، اثر احیای سطح لاستیک بر خواص آمیزه‌های پودر لاستیک در دستور کار قرار گرفت.

#### خواص مکانیکی آمیزه‌ها

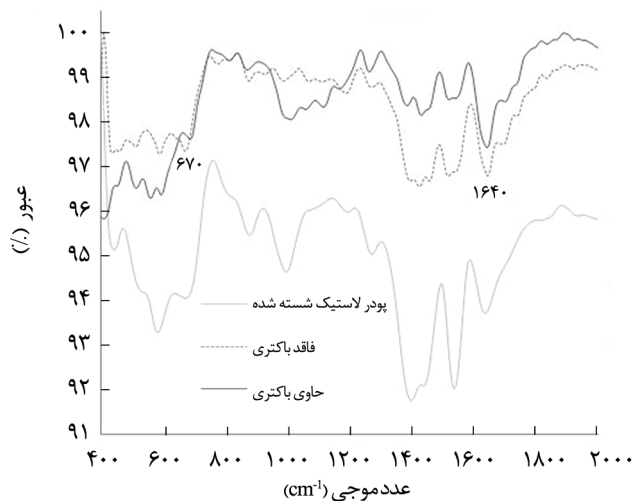
از عواملی که موجب بهبود خواص آمیزه‌های لاستیکی با افزودن



شکل ۸- منحنی تنش - کرنش آمیزه‌ها.

$4000-2000 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۷ آمده است. برای مقایسه کاهش پیوندهای C-S در نمونه حاوی میکروارگانیزم با نمونه‌ای که در راکتور زیستی قرار داده شده، ولی در آن تلقیح باکتری انجام نشده است، از نسبت پیک اندازه C-S به پیک  $C=C$  که در طول موج حدود  $1640 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود، به‌عنوان مرجع استفاده شده است [۱۴]. پیک  $C=C$  در تمام نمونه‌ها وجود دارد و فرض می‌شود که مقدار آن حین فرایند دستخوش تغییر نمی‌شود. پیک کوچک مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-S در طول موج حدود  $730-620 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

نسبت اندازه این دو پیک برای نمونه فاقد باکتری  $S_{0.5}$ ، ۰/۸۵ و برای نمونه حاوی باکتری ۰/۶۰۳ است. بیشترین مقدار برای این نسبت در

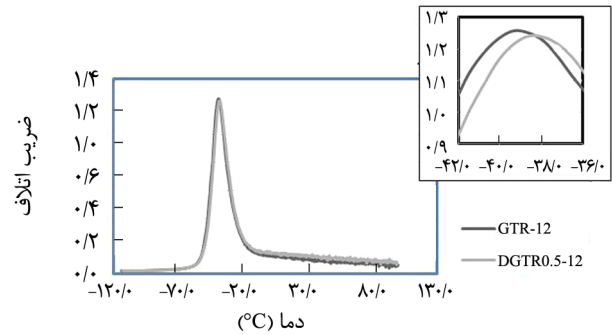


شکل ۷- طیف FTIR نمونه‌های حاصل از راکتور زیستی.

جدول ۴- مشخصات آمیزه‌های به‌کار رفته در رویش دما.

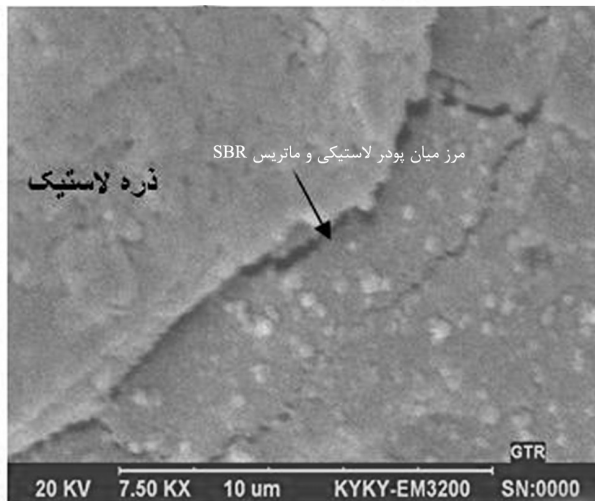
نام آمیزه	بیشینه ضریب اتلاف	دمای بیشینه ضریب اتلاف (°C)	$T_g$ (°C)
GTR-12	$1/2572 \pm 0/005$	$-38/9 \pm 0/5$	$-50/6 \pm 0/5$
DGTR0.5-12	$1/2430 \pm 0/005$	$-38/0 \pm 0/5$	$-49/2 \pm 0/5$

احیا شده به‌وسیله اسیدیانوس بریرلی به نمونه‌ها، در مقایسه با سایر نمونه‌های حاوی پودر عمل‌آوری نشده، ازدیاد طول تا پارگی افزایش یافته است. ولی، در تنش کششی تغییر معنی‌داری رخ نداده که به معنی کاهش مدول است. کاهش مدول ممکن است، به دلیل اثر قرارگرفتن پودر در مدت زمان نسبتاً طولانی در راکتور و در محیطی مایع یا دمای نسبتاً زیاد فرایند باشد. طبق این نمودارها، نمونه

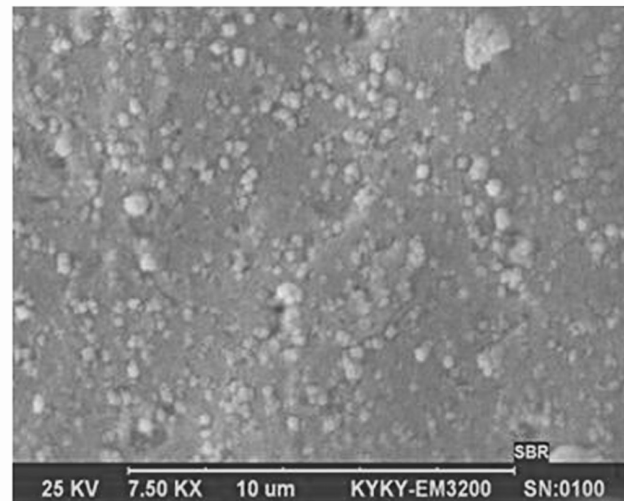


شکل ۹- تغییر ضریب اتلاف برحسب دمای آمیزه‌های انتخابی.

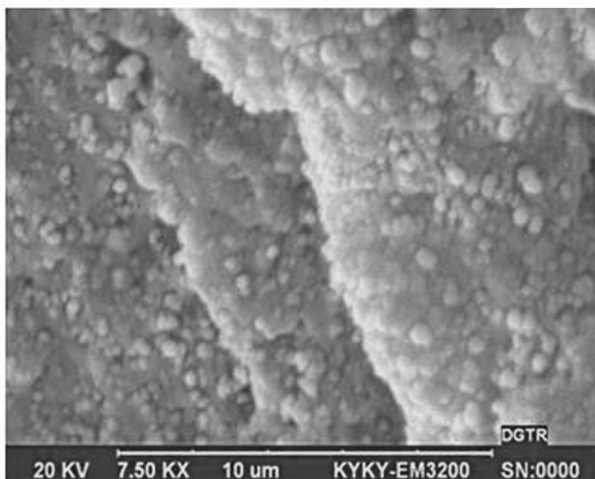
پرکننده‌ها می‌شود، ریزساختار پرکننده و برهم‌کنش آن با پلیمر از نظر فیزیکی و شیمیایی است. شکل ۸ منحنی‌های تنش - کرنش تمام آمیزه‌ها را نشان می‌دهد. دیده می‌شود، با افزودن پودر لاستیک



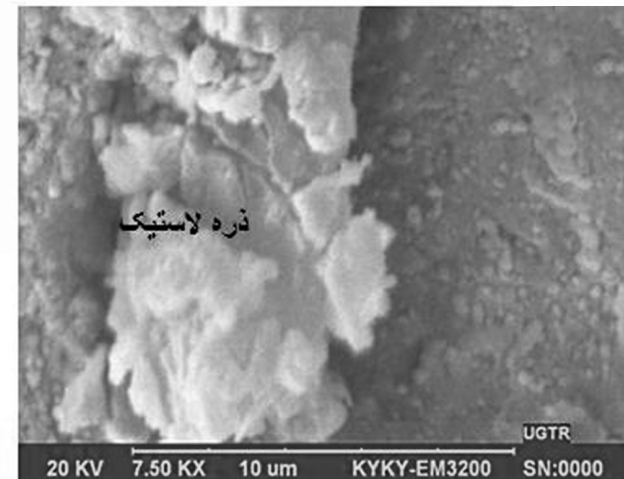
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۰- سطح شکست آمیزه‌ها با بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰: (الف) SBR بدون پودر، (ب) GTR-12، (ج) UGTR-12 و (د) DGTR-12.

است، شکل‌های ۱۰-ب و ۱۰-ج تخریب لاستیک از محل اتصال با پودر لاستیک احیا نشده را با وضوح بیشتری نشان می‌دهند. نمونه دارای پودر لاستیک گوگردزدایی شده بیشترین شباهت را به نمونه SBR (شکل ۱۰-الف) دارد و طبق این تصاویر، پودر لاستیک احیا شده قابلیت برقراری پیوند را با ماتریس لاستیکی پیدا کرده است.

## نتیجه‌گیری

شست‌وشوی پودر لاستیک با حلال‌های آلی به منظور سم‌زدایی، برای رشد اسیدیانوس بریرلی لازم است و میکروارگانسیم اسیدیانوس بریرلی در مجاورت ۲۷ g/L پودر لاستیک بیشترین رشد را دارد. براساس نتایج حاصل از SEM میکروارگانسیم مدنظر موجب تغییر در ساختار سطحی پودر لاستیک فرسوده به شکل تاول یا خلل و فرج شده است. بهترین مقدار گوگرد برای تسریع فرایند گوگردزدایی از لاستیک به وسیله اسیدیانوس بریرلی و حمله میکروارگانسیم به پودر لاستیک ۰/۵ g/L است. همچنین، راکتور زیستی در تسریع فرایند گوگردزدایی از لاستیک و تولید مقدار بیشتر محصول مؤثر است. با وجود این، زیست‌عمل‌آوری لاستیک در مجاورت اسیدیانوس بریرلی فقط توانسته است، اتصالات اندکی با ماتریس پلیمری لاستیک دست‌نخورده ایجاد کند و گوگردزدایی از لاستیک به وسیله اسیدیانوس بریرلی در بهبود استحکام و خواص کششی آمیزه‌های لاستیکی به‌طور محسوسی نمایان نشد. تغییراتی در رفتار دینامیکی - مکانیکی نمونه‌های حاوی لاستیک بازیافتی احیا شده و احیا نشده دیده شد که با توجه به دقت این آزمون، این تغییرات نمایانگر برهم‌کنش بیشتر پودر احیا شده با زمینه لاستیکی است. اما این برهم‌کنش‌ها در حدی نبود که خواص مکانیکی در آزمون کشش را به همراه داشته باشد.

در مجموع، این باکتری چون در سایر فرایندهای زیستی مؤثر عمل می‌کرد، انتخاب شد و توانست تغییراتی در سطح پودر لاستیک بازیافتی ایجاد کند که نشان‌دهنده جداسازی گوگرد از سطح بود. با وجود این، از آنجا که مقدار اندکی گوگرد درون ساختار شبکه‌ای لاستیک وجود داشت (حدود ۱٪ وزنی) که با پلیمر پیوند شیمیایی دارد. گوگردزدایی به این روش در حدی نبود که بتواند آن گونه که انتظار می‌رفت، موجب جلوگیری از کاهش در تضعیف خواص مکانیکی لاستیک شود.

SBR که در ترکیب آن هیچ پودری وجود ندارد، بیشترین استحکام و مدول را دارد. انتظار می‌رفت، در نمونه‌های حاوی پودر لاستیک که تحت زیست‌عمل‌آوری قرار گرفته‌اند، به این دلیل که پرکننده لاستیکی با ماتریس لاستیک جدید پیوند برقرار می‌کند، استحکام بهبود یابد. اما، بهبود خواص استحکامی در این نمودارها دیده نشده است. به نظر می‌رسد، آزمون کشش به حدی حساس نبوده است که بتواند تغییرات اندک در خواص سطحی این نمونه‌ها را نشان دهد. بنابراین از آزمون‌های دقیق‌تر، مانند آزمون DMTA برای بررسی بیشتر استفاده شد.

## خواص دینامیکی مکانیکی - گرمایی آمیزه‌ها

از دو نمونه با ۱۲ قسمت وزنی پودر، یکی دارای پودر لاستیک عمل‌آوری شده و دیگری حاوی پودر لاستیک عمل‌آوری نشده، آزمون DMTA به عمل آمد. نتیجه این آزمون به شکل نمودار ضریب اتلاف برحسب دما در شکل ۹ آمده است. ارتفاع و موقعیت دمایی بیشینه یا قله ضریب اتلاف معین‌کننده مقدار برهم‌کنش بین ذرات پودر لاستیکی و ماتریس لاستیکی نوست. اطلاعات حاصل از نمودار رسم شده در آزمون DMTA در جدول ۴ آمده است.

مقدار بیشینه ضریب اتلاف برای نمونه دارای پودر گوگردزدایی شده، مقدار کمی کاهش یافته و دمای این بیشینه نیز به دماهای بیشتری جابه‌جا شده است. با توجه به دقت دستگاه در اندازه‌گیری این دو عامل، به نظر می‌رسد، این دو تغییر به منزله افزایش برهم‌کنش بین ذرات پودر لاستیکی احیا شده با گوگردزدایی زیستی و ماتریس لاستیکی نو نسبت به نمونه حاوی پودر لاستیک احیا نشده است. به‌طور کلی، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل کاهش در پیوندهای عرضی رخ می‌دهد. از آنجا که در نمونه دارای پودر گوگردزدایی شده از محل‌های گوگردزوده، امکان پیوندهای عرضی با ماتریس لاستیکی به‌وجود می‌آید و تحرک این ماتریس کاهش می‌یابد، این نمونه افزایش بیشتری در دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، دمای انتقال شیشه‌ای آن از نمونه مرجع که حاوی پودر لاستیکی گوگردزدایی نشده است، بیشتر است.

## شکل‌شناسی سطح شکست نمونه‌ها

برای بررسی اینکه آیا پودر لاستیک احیا شده قابلیت برقراری پیوند با ماتریس لاستیکی را دارد، تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌ها تهیه شد. در شکل ۱۰ تصاویر این نمونه‌ها با بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰ آمده

## مراجع

1. Integrated Waste Management Board, Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies. Contractor' Report to the Board, (Produced under Contract by CalRecovery, Inc.) 2004.
2. Tabatabaee R. and Mohammad Hosseyn Pur P., History of Rubber Recycling, *Iran. Rubber Magazine*, **42**, 10-19, 2006.
3. Holst O., Stenberg B., and Christiansson M., Biotechnological Possibilities for Waste Tyre-Rubber Treatment, *Biodegradation*, **9**, 301-310, 1998.
4. Jiang G., Zhao S., Luo J., Wang Y., Yu W., and Zhang C., Microbial Desulfurization of SBR Ground Rubber by *Sphingomonas sp.* and Its Utilization as Filler in NR Compounds, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 2344-2351, 2010.
5. Jiang G., Zhao S., Luo J., Wang Y., Yu W., and Zhang C., Microbial Desulfurization for NR Ground Rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2768-2774, 2010.
6. Li Y., Zhao S., and Wang Y., Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by *Thiobacillus Ferrooxidans*, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1662-1668, 2011.
7. Christofia N., Geoffrey J., and Edward D., Rubber Treatment Method, Recyclatech Group Limited, *US Patent 7,737,191 B2*, 2010.
8. Kelley B.C., Biological Contributions to Mineral Cycling in Nature with Reference to Molybdenum, *Polyhedron*, **5**, 597-606, 1986.
9. Baker D.H., Colgate S.A., and DeLayo L., Leaching of Molybdenite by a Thermophilic Chemoautotrophic Microorganism, Target Exploration Report from New Mexico State Bureau of Mines and Mineral Resources, April 1972.
10. Box G.E.P. and Wilson K.B., On the Experimental Attainment of Optimum Conditions (with Discussion), *J. Roy. Statist. Soc. Ser. B*, **13**, 1-45, 1951.
11. Mansouri Rad M., *Investigation of the Effect of Biologically Reclaimed Rubber on Physical-Mechanical Properties of Rubber Compounds and Its Comparisons with Conventional Methods in Iran*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, February 2012.
12. Eaton A.D., Clesceri L.S., and Greenberg A.E., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., American Public Health Association, 4-134, 1995.
13. Bhattacharya K., and Chakraborty G.K., *A Handbook of Clinical Pathology: Technique and Interpretation*, Chakravarti G.(Ed.), Academic, 4-8, 2005.
14. Shimba A., Morimoto M., Sato E., Kimura F., and Onda N., Characterization of Microstructure in Styrene-Butadiene Rubber by FT-IR Spectroscopy Using Single Reflection ATR, *Anal. Sci.*, **17**, 1503-1507, 2001.