



## Effect of Nanoclay and Its Hybrid with Carbon Black on Physical and Mechanical Properties of Styrene Butadiene Rubber

S. A. Mousavi<sup>1</sup>, J. Khademzadeh Yeganeh<sup>2\*</sup>

1- M. Sc. Student of Polymer Engineering, Qom University of Technology

2- Associate Professor of Polymer Engineering, Qom University of Technology

Email: khademzadeh@qut.ac.ir

### Abstract

*In this study, the effect of adding nanoclay and carbon black to SBR on curing behavior, oil absorption and mechanical properties such as tensile strength and strain at break, hardness and abrasion resistance were investigated. At the end, we investigated the effect of carbon black (CB) and replacement a portion of CB with modified clay on tensile strength, elongation at break, hardness and abrasion resistance of SBR. Tensile strength and elongation at break were significantly improved upon addition of nanoclay and the optimum amount of nanoclay was 10 phr. The rheometric test indicated that as the nanoparticles loading increases, the scorch time and optimum cure time decrease and the cure rate increases. Adding nanoparticles to the polymer matrix improved the abrasion resistance and the abrasive volume of the samples decreased significantly with addition of nanoclay content. Adding 10 phr nanoclay to SBR containing 20 phr carbon black elongation at break and tensile strength exhibited a significant increase of 300% and 3 MPa respectively indicating synergism of carbon black and nanoclay in improving mechanical properties of SBR. Upon replacement of 10 phr CB with clay tensile strength, elongation at break and hardness improved 30%, 24% and 5% respectively and oil absorption and abrasive volume decreases 23% and 11% respectively.*

Received: 23 February 2022

Accepted: 9 May 2022

Page Number: 66-81

### Keywords:

SBR,  
Nanoclay,  
Carbon Black,  
Cure Behavior,  
Mechanical Properties

### Please Cite this Article Using:

Mousavi, S. A., Khademzadeh Yeganeh, J., "Effect of Nanoclay and Its Hybrid with Carbon Black on Physical and Mechanical Properties of Styrene Butadiene Rubber", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 22, No. 126, pp. 66-81, In Persian, (2023).



## مطالعه تأثیر نانو خاک رس و ترکیب آن با دوده بر خواص فیزیکی و مکانیکی لاستیک استایرن - بوتادین (SBR)

سید علی موسوی<sup>۱</sup>، جعفر خادمزاده یگانه<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی قم

۲- دانشیار مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی قم

پیام نگار: khademzadeh@qut.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش تأثیر اضافه کردن نانو خاک رس اصلاح شده به لاستیک SBR بر رفتار پخت، میزان جذب روغن و خواص مکانیکی نظیر مدول، استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست، سختی و مقاومت سایشی بررسی شده است. در ادامه تأثیر مقدار دوده و جایگزینی بخشی از آن با تقویت کننده نانورس بر استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست، سختی و مقاومت سایشی نیز بررسی شد. با افزودن نانوذرات، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی به طور قابل توجهی افزایش یافت که بیشترین افزایش در مقدار  $10 \text{ phr}$  نانوذرات رخ داد. بررسی نتایج آزمون رئومتر نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات، زمان برشتهگی و زمان پخت بهینه، کاهش و سرعت پخت افزایش یافت. اضافه کردن نانوذرات به ماتریس پلیمری باعث بهبود مقاومت سایشی شد و حجم ساییده شده نمونه ها با افزایش مقدار نانو به طور چشم گیری نسبت به نمونه خالص SBR کاهش یافت. افزودن  $10 \text{ phr}$  خاک رس در حضور  $20 \text{ phr}$  دوده، مقدار کرنش تا نقطه پارگی و استحکام کششی به ترتیب به میزان  $300\%$  درصد و  $3 \text{ MPa}$  نسبت به نمونه بدون دوده افزایش یافت که بیانگر تأثیر هم افزایی دوده و نانورس در بهبود خواص مکانیکی نمونه هاست. با جایگزینی  $10 \text{ phr}$  دوده با همین مقدار نانوذرات خاک رس، استحکام کششی، کرنش در نقطه شکست و سختی به ترتیب به میزان  $30\%$ ،  $24\%$  و  $5\%$  افزایش و میزان جذب روغن و میزان حجم ساییده شده به ترتیب به میزان  $23\%$  و  $11\%$  کاهش یافت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۰۴  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۱۹  
شماره صفحات: ۶۶ تا ۸۱

### کلیدواژه ها:

لاستیک استایرن - بوتادین،  
نانو خاک رس،  
دوده،  
رفتار پخت،  
خواص مکانیکی

\* قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده مهندسی پلیمر

استناد به مقاله:

موسوی، س. ع.، خادمزاده یگانه، ج.، "مطالعه تأثیر نانو خاک رس و ترکیب آن با دوده بر خواص فیزیکی و مکانیکی لاستیک استایرن - بوتادین (SBR)"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و دوم، شماره ۱۲۶، صص. ۶۶-۸۱، (۱۴۰۲).

## ۱. مقدمه

لاستیک استایرن بوتادین به دلیل داشتن خواصی از قبیل قیمت مناسب، فرایندپذیری عالی، مقاومت سایشی بالا و هم چنین خواص محیطی مناسب به طور گسترده‌ای در صنعت لاستیک استفاده می‌شود و پرمصرف‌ترین الاستومر مصنوعی جهان است. صنعت تیرسازی بزرگ‌ترین مصرف‌کننده آن است که غالباً در تولید تایرهای باری سبک و تایرهای سواری استفاده می‌شود. SBR مانند لاستیک طبیعی بر اثر کشش، بلوری نمی‌شود؛ از همین رو استایرن بوتادین را بر به تنهایی خواص مکانیکی ضعیف و استحکام کششی پایینی دارد؛ لذا تقویت و بهبود خواص آن برای کارایی بهتر و عملکرد مناسب‌تر همواره یکی از مسائل و چالش‌های پیش روی مهندسان این حوزه بوده است. یکی از راه‌های تقویت لاستیک‌ها از دیرباز استفاده از پرکننده‌هاست. دوده از مهم‌ترین پرکننده‌ها در صنعت لاستیک، به‌ویژه در صنعت تایر است که از آن برای بهبود کلی خواص مکانیکی همانند استحکام کششی، پارگی و مقاومت سایشی استفاده می‌شود. به‌طور کلی برای ارتقای خواص در لاستیک‌ها نیاز به استفاده از مقادیر زیاد دوده (حداقل ۳۰ تا ۴۰ phr) نسبت به سایر افزودنی‌ها در آمیزه لاستیکی است [۱-۲].

در دو دهه گذشته استفاده از نانوذرات در صنایع پلیمری به‌طور گسترده افزایش یافته است. استفاده از مواد نانو که سازگاری مطلوبی با پلیمر داشته باشد کمک بسیار زیادی به تقویت‌کنندگی می‌کند. در سال‌های اخیر در پژوهش‌های زیادی از نانو خاک رس به‌عنوان پرکننده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌ویژه لاستیک‌ها استفاده شده است. به‌طور کلی استفاده از نانورس‌ها به دلیل ساختار لایه‌ای و فاصله نانومتری صفحات (دارای ضخامت حدود ۱ nm) که باعث ایجاد نسبت منظر بالا می‌شوند، در مقادیر کم باعث افزایش چشم‌گیر خواص فیزیکی و مکانیکی، کاهش وزن و قیمت تمام‌شده محصول می‌شود [۳-۵]. بنابراین افزودن نانوذرات به الاستومرها و یا حتی جای‌گزین کردن بخشی از تقویت‌کننده‌ها هم‌چون دوده با نانوذرات اهمیت زیادی یافته است. کاهش وزن محصولات لاستیکی به‌ویژه در صنعت تیرسازی، باعث بهبود چشم‌گیر برخی خواص از جمله مقاومت غلتشی، مقاومت سایشی و کاهش مصرف سوخت می‌شود.

کیم و همکاران [۶] مشاهده کردند که افزودن نانوذرات خاک رس

اصلاح‌شده به‌طور قابل توجهی باعث بهبود استحکام کششی، مدول و مقاومت در برابر پارگی SBR شد. این افزایش خواص مکانیکی به اثر تقویت‌کنندگی عالی لایه‌های سیلیکاتی پخش‌شده در ماتریس نسبت داده شد. ژانگ و همکاران [۷] گزارش کردند که قابلیت اشتعال‌پذیری SBR با افزودن نانو خاک رس به مقدار قابل توجهی کاهش یافت. ژانگ و همکاران [۸] نشان دادند که افزودن نانورس به ماتریس SBR علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، سبب بهبود فرایندپذیری این لاستیک نیز شد. سادو و همکاران [۹] نشان دادند زمانی که صفحات سیلیکاتی نانورس به‌خوبی پوسته‌پوسته شود و در میان زنجیرهای پلیمری قرار گیرد، باعث افزایش استحکام کششی و کرنش در شکست می‌شود. منفرد و همکاران نشان دادند [۱۰-۱۱] که نانوذرات خاک رس Cloisite 15A به دلیل خاصیت آب‌گریزی برهمکنش خوبی با SBR دارد که منجر به پخش یک‌نواخت آن در ماتریس SBR و افزایش کشسانی آن می‌شود. توکلی و همکاران [۱۲] اثر نوع سازگارکننده را بر خواص نانوکامپوزیت‌های بر پایه لاستیک SBR/نانورس اصلاح‌شده بررسی کردند. به‌منظور بررسی اثر سازگارکننده بین سطحی و نوع آن بر خواص نانوکامپوزیت الاستومر SBR و ذرات نانورس، از سه نوع سازگارکننده، لاستیک طبیعی اپوکسی‌شده (ENR50)، اتیلن پروپیلن پیوندشده با مالئیک انیدرید (EPDM-g-MAH) و لاستیک اکریلونیتریل بوتادین (NBR) استفاده کردند. استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت‌های نانورس سازگار شده با ENR50 و EPDM-g-MAH بسیار بیشتر از نانوکامپوزیت سازگار شده با NBR و نمونه‌های سازگار نشده بود. Rajasekar و همکاران [۱۳] نیز نشان دادند که لاستیک طبیعی اپوکسی‌شده می‌تواند به‌عنوان یک سازگارکننده مناسب برای پخش نانو خاک رس در ماتریس SBR عمل کند و باعث بهبود پخش آن در SBR و افزایش کشسانی آن شود.

در این مقاله تأثیر نانو خاک رس بر خواص SBR و نیز استفاده هم‌زمان از آن و دوده بر خواص فیزیکی مکانیکی و نیز رفتار پخت SBR مطالعه شده است. در ابتدا تأثیر اضافه کردن نانورس به لاستیک SBR بر رفتار پخت، میزان جذب روغن و خواص مکانیکی، نظیر استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست، سختی، مقاومت سایشی بررسی شده است. در ادامه نیز تأثیر اضافه کردن هم‌زمان

نانوخاک رس و دوده بر خواص بررسی شده است. از نانورس Cloisite15A به منظور تقویت کننده استفاده شده است که به علت آبگریزی سازگاری خوبی با SBR دارد.

## ۲. تجربی

### ۱-۲ مواد

نانورس اصلاح شده مورد استفاده در این پژوهش با نام تجاری Cloisite15A از شرکت Zhejiang Fenghong متعلق به کشور چین است که غلظت اصلاح کنندگی آن 125 meq/100 g و درصد رطوبت آن کمتر از ۰.۳٪ است. لاستیک استایرن بوتادین (SBR) از پتروشیمی بندر امام ایران نوع ۱۵۰۲ با ۲۳/۵٪ استایرن و گرانروی مونی ML 55 (1+4, 100° C) تهیه شد. از دوده N-550 تهیه شده از شرکت فیلیپس استفاده شد. عوامل پخت، شامل عوامل شتاب دهنده آن سیکلوهگزیل ۲- بنزوتیازول دی آمین (CBS) و تترامتیل تیورام دی سولفید (TMTD)، عامل فعال کننده اکسید روی و استئاریک اسید و عامل شبکه ای کننده گوگرد استفاده شده است. گوگرد مصرفی از شرکت تست داک و TMTD و CBS از شرکت حنان هند تهیه شده اند.

### ۲-۲ آماده سازی

اختلاط مواد با آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی با طول ۳۰۰ mm و قطر خارجی ۱۲۰ mm با نسبت اصطکاک ۱/۴ انجام شد. در

مرحله اول، ابتدا لاستیک و نانوذرات با درصد های مشخص درون غلتک باهم مخلوط شد. در نمونه های حاوی دوده، ابتدا دوده به همراه لاستیک غلتک کاری و سپس نانوذرات اضافه شد. سپس سایر افزودنی ها و مواد پخت بعد از گذشت ۲۴ ساعت، به آمیزه حاصل اضافه شد. ترکیب درصد ها در مقاله به صورت SBR/NA و SBR/NA/CB نمایش داده شده است که (NA) بیانگر مقدار نانو و (CB) بیانگر مقدار دوده بر حسب phr است. میزان مواد بر حسب phr و فرمول آمیزه های تهیه شده در جدول (۱) قابل مشاهده است. برای آزمون های مکانیکی و رئومتری از آمیزه ها طبق استاندارد ASTM قرص، فیلم و دمبل تهیه شد.

### ۳-۲ آزمون کشش

آزمون کشش با نمونه های دمبلی برای هر ترکیب درصد طبق استاندارد (ASTM-D412) با دستگاه Zwick z005 ساخت کشور آلمان و با سرعت کشش 500 mm/min انجام شد. برای هر نمونه حداقل ۵ بار این آزمون، انجام و مقادیر میانگین گزارش شد.

### ۴-۲ سختی

آزمون سختی روی قرص هر نمونه با دستگاه سختی سنج Shore A از شرکت Zwick آلمان طبق استاندارد (ASTM-D2240) انجام شد. برای هر نمونه حداقل ۵ بار این آزمون، انجام و مقادیر میانگین گزارش شد.

جدول ۱. فرمولاسیون آمیزه های مورد مطالعه بر حسب phr.

Table 1. Formulation of under study samples in phr.

Sample	SBR	C15A	CB	ZnO	Acid stearic	Sulfur	CBS	TMTD
100/0	100	0	0	5	2	1.5	1.25	0.25
100/5	100	5	0	5	2	1.5	1.25	0.25
100/10	100	10	0	5	2	1.5	1.25	0.25
100/15	100	15	0	5	2	1.5	1.25	0.25
100/20	100	20	0	5	2	1.5	1.25	0.25
100/0/20	100	0	20	5	2	1.5	1.25	0.25
100/5/20	100	5	20	5	2	1.5	1.25	0.25
100/10/20	100	10	20	5	2	1.5	1.25	0.25
100/15/20	100	15	20	5	2	1.5	1.25	0.25
100/20/20	100	20	20	5	2	1.5	1.25	0.25
100/10/10	100	10	10	5	2	1.5	1.25	0.25

## ۲-۵ آزمون پخت

ترازوی آزمایشگاهی دقیق اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌ها درون روغن موتور بهران پیش‌تاز (ساخت شرکت نفت بهران-ایران) در دمای °C ۱۲۰ قرار داده شد. بعد از مدت ۲۴ ساعت، نمونه‌ها بیرون آورده و پس از خشک‌کردن بین دو کاغذ صافی وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. درصد جذب روغن طبق فرمول زیر حساب می‌شود:

$$A = \left( \frac{m_1 - m_0}{m_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

که در آن  $m_0$  وزن نمونه خشک (قبل از قرارگیری در روغن) و  $m_1$  وزن نمونه بعد از قرارگیری در روغن است.

## ۲-۹ سایش

آزمون سایش به وسیله دستگاه SAT-500 شرکت سنتام مطابق با استانداردهای DIN 53516 با اعمال نیروی ۱۰ N و کورس ۲۰ m انجام شد. میزان سایش بر اساس کاهش جرم به دست آمده الاستومر، با استفاده از چگالی الاستومر، حساب و طبق فرمول زیر به حجم تبدیل می‌شود.

$$V = (M_0 - M_1) / \rho \quad (3)$$

$M_0$  وزن نمونه اولیه،  $M_1$  وزن نمونه بعد از سایش و  $\rho$  چگالی الاستومر است.

## ۲-۱۰ مانایی فشار

مانایی فشار نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM D 395-86 method B ارزیابی شد. بعد از آن که نمونه‌ها با ضخامت ۶ mm تحت بار و با کمک واشرهایی به ضخامت ۴/۵ mm رسیدند، به مدت ۲۲ ساعت در دمای °C ۷۰ نگهداری شدند. بعد از باز کردن قالب، به نمونه‌ها ۱ ساعت فرصت داده شد تا زنجیرهای آن از تنش رهایی پیدا کنند و به دمای محیط برسند، سپس با استفاده از فرمول زیر مانایی فشاری آن‌ها حساب شد:

$$\text{Compression set} = \left( \frac{t_i - t_f}{t_i - t_n} \right) \times 100 \quad (4)$$

آزمون رئومتر با استفاده از دستگاه رئومتر MDR شرکت سنتام مدل SMD-200B با فرکانس نوسان ۱/۶۶ هرتز و دامنه نوسان ۱ درجه و در دمای ۱۸۰ درجه، صورت پذیرفت. شاخص سرعت پخت<sup>۱</sup> (CRI) با اختلاف زمان پخت بهینه و زمان برشتگی رابطه عکس دارد و با فرمول زیر حساب می‌شود:

$$\text{CRI} = 100 / (t_{90} - t_{52}) \quad (1)$$

در این رابطه  $t_{90}$  زمان پخت بهینه است که در نمودار رئومتر پخت معادل زمانی است که گشتاور به میزان ۹۰٪ گشتاور حداکثر رسیده است و  $t_{52}$  زمان برشتگی<sup>۲</sup> است که در نمودار پخت زمانی است که گشتاور به اندازه ۲ واحد بیشتر از گشتاور حداقل رسیده است.

## ۲-۶ میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM)

برای بررسی سطوح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی با ولتاژ ۲۰ kv و بزرگ‌نمایی ۵۰۰-۵ میکرومتر استفاده شد. برای مطالعه سطوح نمونه‌ها یک لایه نازک از طلا روی سطح شکست نمونه‌ها پوشش داده شد تا مانع از باردار شدن الکترواستاتیک در حین آزمایش شود.

## ۲-۷ پراش پرتو ایکس (XRD)

این آزمون به منظور ارزیابی میزان لایه‌ای شدن یا ورقه‌ای شدن لایه‌های سیلیکاتی در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، انجام شد. برای تعیین فاصله بین صفحات نانورس از قانون براگ ( $d = 2\lambda \sin\theta$ ) استفاده شد که  $\lambda$  طول موج و  $d$  فاصله بین دو صفحه و  $\theta$  زاویه پراش پرتو ایکس است. این آزمون با طول موج  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ، ولتاژ ۴۰ kv و جریان ۳۰ mA در دمای محیط انجام شد.

## ۲-۸ مقاومت روغنی

آزمون مقاومت در برابر جذب روغن طبق استاندارد (ASTM-D471) انجام گرفت. نمونه‌ها به صورت قطعات مستطیلی متحدالشکل در ابعاد (۲×۲۰×۴۰) میلی‌متر تهیه و وزن آن‌ها با استفاده از یک

1. Cure Rate Index  
2. Scorch Time

می‌شود، بلکه در فرایند پخت آمیزه‌ها در نقش شتاب‌دهنده ظاهر شده است. علت آن می‌تواند ناشی از گروه‌های OH روی سطح سیلیکای نانورس و هم‌چنین عامل اصلاح‌کننده آلی  $2M2HT^1$  در سطح نانورس Cloisite 15A دانست که باعث می‌شود pH محیط قلیایی‌تر شود و زمان برشتگی کم و سرعت پخت افزایش یابد [۱۵]. در واقع، تشکیل کمپلکس‌های کئوردیناسیونی به کمک گروه‌های عاملی آمینی و کاتیون‌های آلی خارج‌شده از فواصل بین لایه‌های نانو خاک رس، با تسهیل واکنش گوگرد منجر به افزایش سرعت واکنش پخت لاستیک‌ها می‌شوند. شکل‌گیری احتمالی کمپلکس‌های روی با وجود گوگرد و گروه‌های عاملی فعال آمینی می‌تواند منجر به تسهیل واکنش‌های برقراری اتصالات عرضی شود. بیشترین کاهش در زمان برشتگی و زمان پخت بهینه و افزایش سرعت پخت در مقدار ۱۰ phr نانوذرات رخ داده است. به طوری که در حضور ۱۰ phr نانوذرات نسبت به SBR خالص زمان برشتگی و زمان پخت به ترتیب به میزان ۵۸٪ و ۴۷٪ کاهش و سرعت پخت به میزان ۵۵٪ افزایش یافت.

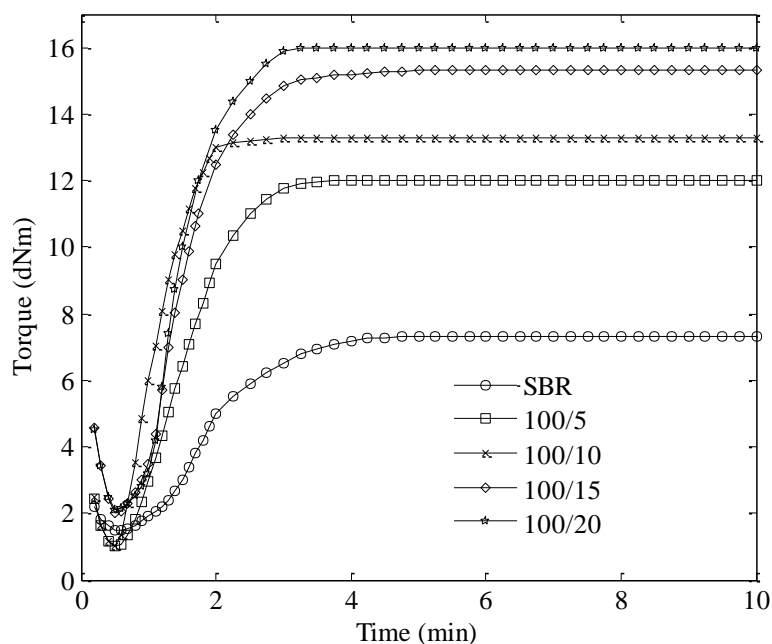
که در آن  $t_i$  ضخامت اولیه نمونه،  $t_f$  ضخامت ثانویه نمونه و  $t_{11}$  ضخامت فشرده‌شده یا همان ۴/۵ mm است.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ بررسی تأثیر نانو خاک رس بر خواص SBR

##### ۳-۱-۱ رفتار پخت

در این بخش تأثیر میزان نانوذرات خاک رس بر رفتار پخت لاستیک SBR بررسی شده است. در شکل (۱) نمودار رئومتر پخت ترکیب نمونه شامل SBR خالص، SBR حاوی ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵ phr نانو خاک رس نمایش داده شده است. در ابتدا مقدار گشتاور به علت نرم شدن ماتریس کم شد؛ ولی با گذشت زمان کمی، با تشکیل پیوندهای بین مولکول‌ها گشتاور افزایش یافت. خلاصه نتایج در جدول (۲) نشان داده شده است. چنان‌که پیداست با اضافه کردن نانوذرات زمان پخت بهینه ( $t_{90}$ ) و زمان برشتگی ( $t_{82}$ ) کاهش و سرعت پخت (CRI) افزایش یافت. چنین رفتاری را پژوهشگران دیگر نیز مشاهده کرده‌اند [۱۴ و ۱۵]. در واقع، نانو خاک رس نه تنها به عنوان تقویت‌کننده منجر به بهبود خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی



شکل ۱. نمودارهای رئومتر پخت SBR در حضور مقادیر مختلف نانورس.

Figure 1. Cure rheographs of SBR in presence of different amounts of nanoclay.

1. Dimethyl, Dehydrogenated Tallow, Quaternary, Ammonium

جدول ۲. مشخصات پخت لاستیک SBR در حضور مقادیر مختلف نانوذرات رس.

Table 2. Rheometric characteristics of SBR in presence of different amounts of nano clay.

SBR/NA	$t_{g2}$ (min)	$t_{90}$ (min)	CRI (%/min)	Max torque (dNm)	Min torque (dNm)
100/0	2.43	4.52	47.84	7.3	0.85
100/5	1.57	3.21	49.01	12.18	0.93
100/10	1.01	2.36	74.07	13.83	1.22
100/15	1.29	3.02	75.18	15.26	1.30
100/20	1.39	3.10	77.51	16.37	1.38

تصاویر SEM مشاهده شد که در مقدار ۵ phr نانوخاک رس، میزان تجمعات نانوذرات کوچک و نسبتاً به خوبی در سطح شکست ماتریس پراکنده شده‌اند که می‌تواند بیانگر توزیع خوب نانوذرات در بستر ماتریس پلیمر به دلیل ماهیت غیر قطبی و سازگاری خوب Cloisite15A با ماتریس SBR باشد [۱۰]. با افزایش مقدار نانوخاک رس به ۱۰ phr تعداد و اندازه تجمعات سیلیکاتی نانورس در ماتریس پلیمری افزایش یافت که به خوبی در نمونه پخش شده‌اند. با افزایش بیشتر نانوذرات به مقدار ۲۰ phr (شکل (۲) - d) کلوخه‌های درشتی از نانوذرات در تمام سطح نمونه مشاهده شد. ترک‌های پیدا در سطح نمونه‌ها در تصاویر SEM احتمالاً به دلیل اعمال تنش‌های اضافی در حین شکست نمونه‌ها در نیتروژن مایع ایجاد شده‌اند. چنین رفتاری در کار پژوهشگران دیگر نیز مشاهده شده است [۱۷ و ۱۸].

### ۳-۱-۳ تفرق پرتو ایکس

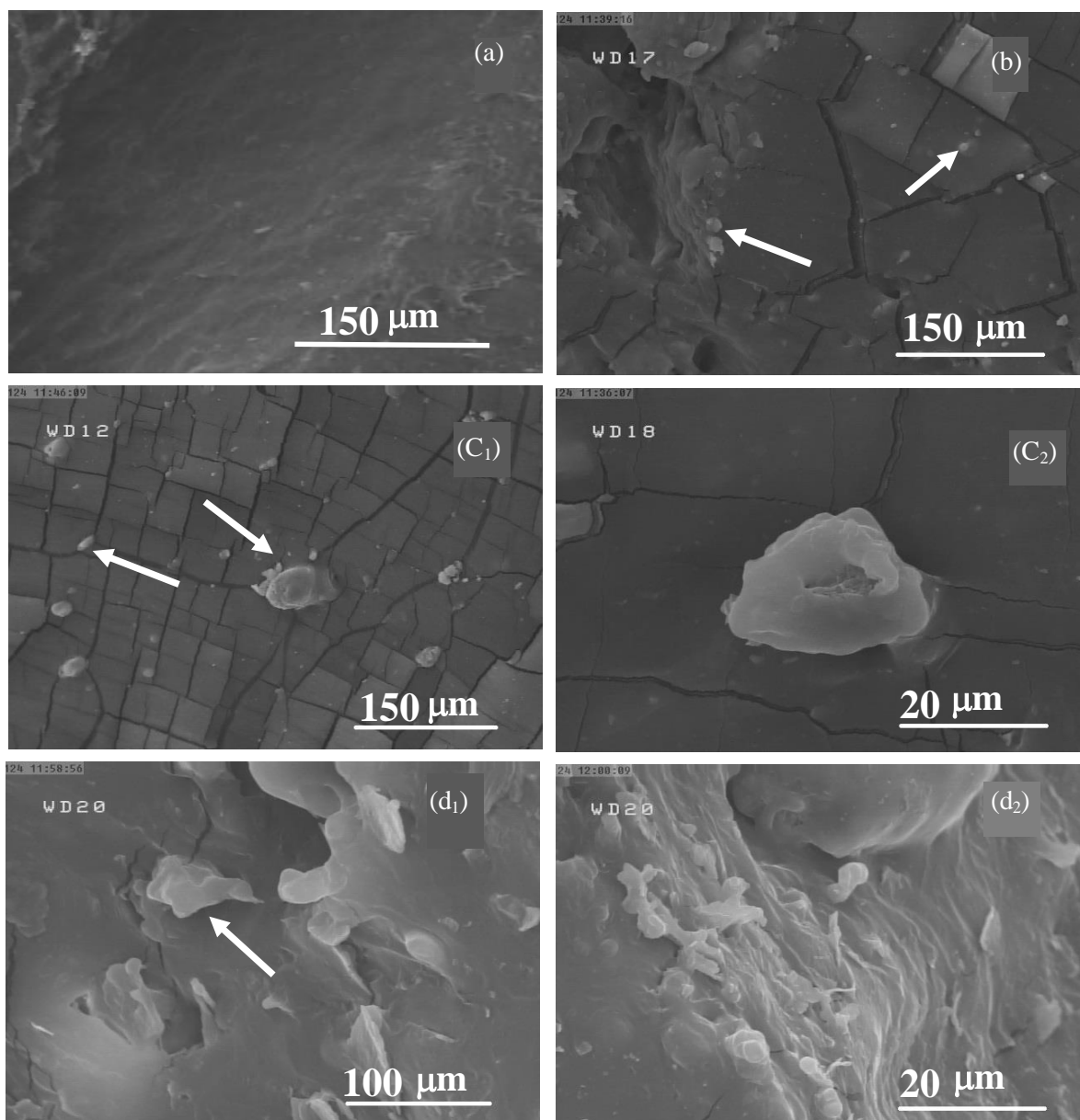
شکل (۳) الگوی XRD نانوخاک رس و نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. طیف XRD مربوط به Cloisite15A دارای یک پیک مشخصه در زاویه بازتابش  $2\theta$  برابر  $2/0.8^\circ$  است که طبق رابطه براگ معادل فاصله بین لایه‌های  $2/16$  nm است. در نمونه Cloisite15A یک پیک کوچک دیگر در  $2\theta = 5/9.8^\circ$  معادل با فاصله بین لایه‌های  $1/16$  nm مشاهده شد که می‌تواند مربوط به تجمع صفحات نانورس باشد. در نمونه SBR حاوی ۵ phr نانوپیک مشخصه نانوذرات در  $\theta$  کم دیده نمی‌شود؛ که نشان می‌دهد نانوذرات پوسته‌پوسته شده‌اند. به عبارت دیگر لاستیک به فاصله بین صفحات نانورس وارد شده و

حضور نانو ذرات در SBR باعث افزایش محسوس در مقدار گشتاور بیشینه شده است. هم‌چنین اضافه کردن نانوذرات باعث افزایش گشتاور کمینه و اختلاف آن با گشتاور بیشینه شده است. به‌طور کلی، بیشینه و کمینه گشتاور در منحنی رئومتر پخت به ترتیب با مدول و گران‌روی ماده مرتبط هستند. افزایش در میزان گشتاور نشان می‌دهد که اضافه کردن نانوذرات باعث افزایش گران‌روی و نیز مدول محصول نهایی شده است. مدول بالاتر نانو کامپوزیت‌ها به علت نقش ذرات نانورس به عنوان تقویت کننده است. ذرات نانورس به علت داشتن سطح ویژه بالا و وجود گروه‌های آمینی موجود در ساختار نانورس که طی فرایند اصلاح، ایجاد شده‌اند، برهمکنش خوبی با ماتریس SBR ایجاد می‌کنند که منجر به چسبندگی بین سطحی لایه‌های نانوخاک رس و زنجیرهای پلیمر SBR می‌شود (جذب فیزیکی زنجیرهای پلیمر روی سطح نانوذرات)، در نتیجه افزودن نانورس باعث کاهش تحرک زنجیرهای SBR و در نهایت منجر به افزایش گران‌روی و نیز مدول محصول نهایی می‌شود. این افزایش می‌تواند یک نشان غیرمستقیم برای لایه‌ای شدن (ورقه‌ای شدن) نانوذرات و چسبندگی بین سطحی خوب SBR و نانورس باشد. از طرفی، با توجه به این که  $M_H - M_L$  یعنی اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه پخت به چگالی اتصالات عرضی آمیزه وابسته است، افزایش چگالی اتصالات عرضی در مجاورت نانوخاک رس نیز می‌تواند در افزایش اختلاف گشتاور آمیزه مؤثر باشد [۱۶].

### ۳-۱-۲ تصاویر میکروسکوپی

در شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به SBR بدون نانوذرات و در حضور ۵، ۱۰ و ۲۰ phr نانو را نشان می‌دهد. در

1. Exfoliated

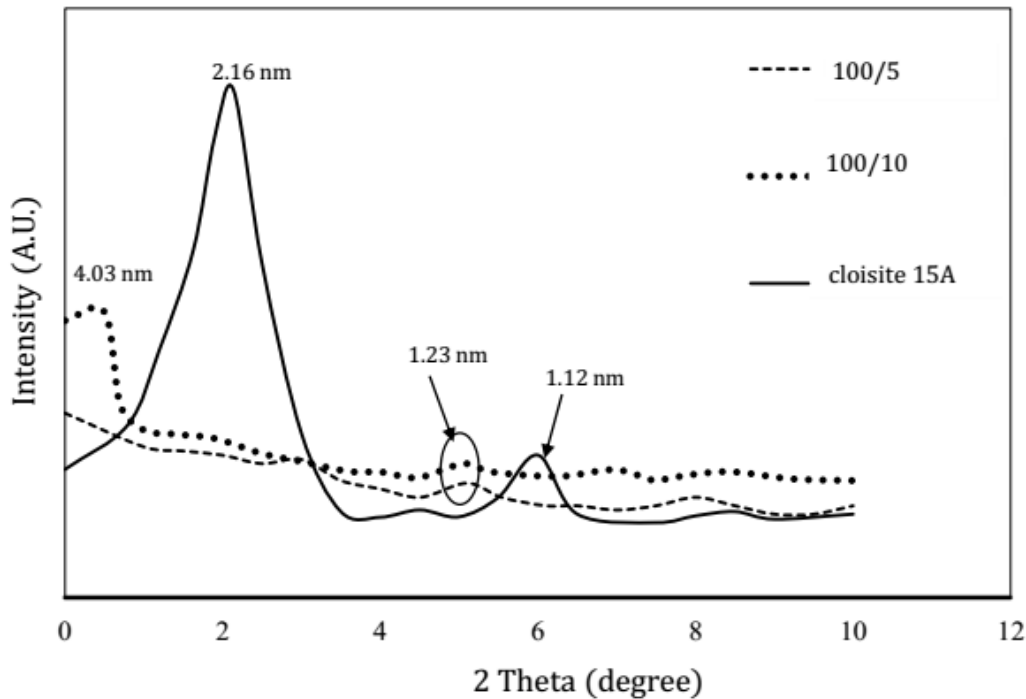


شکل ۲. تصاویر FE-SEM نمونه‌های a-100/0, b-100/5, c-100/10, d-100/20.  
 Figure 2. FE-SEM images for samples: a-100/0, b-100/5, c-100/10, and d-100/20.

بین صفحات و لایه‌های مرتبط در نانورس افزایش یافته است. اصلاح‌کننده آلی، فاصله بین صفحات نانورس را افزایش داده است؛ به طوری که شرایط نفوذ پلیمر را به درون صفحات رس برای تشکیل ساختار ورقه‌ای فراهم کرده است. این نتایج می‌تواند به معنای تشکیل مخلوطی از ساختار بین لایه‌ای و ورقه‌ای در این نانوکامپوزیت‌ها باشد؛ اما از سوی دیگر، بدان معنا نیست که تجمع صفحات کاملاً از بین رفته است.

آن‌ها را از هم جدا کرده است [۱۹]. در نمونه حاوی ۱۰ phr نانورس پیک مشخصه نانوذرات به زاویه‌های کمتر  $2\theta = 0/94^\circ$  شیفیت پیدا کرده که معادل افزایش فاصله بین صفحات به  $4/03 \text{ nm}$  است که نشانگر بین لایه‌ای شدن نانولایه‌ها و افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی و پراکنش یک‌نواخت آن‌ها در این نمونه است. از طرفی علاوه بر پیک شاخص، در تمام نمونه‌ها پیک دوم نانوذرات در زاویه بیشتر به سمت زاویه‌های کمتر جابه‌جا شد، که نشان می‌دهد فاصله





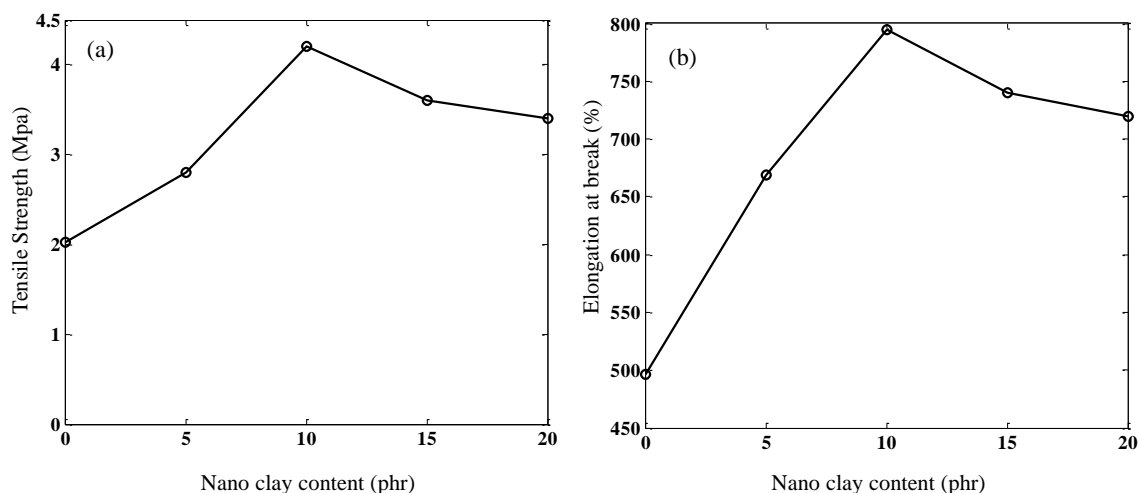
شکل ۳. الگوی XRD نانو خاک رس و لاستیک SBR در حضور مقادیر مختلف نانو خاک رس.  
Figure 3. XRD pattern of nano clay and SBR in presence of different amounts of nano clay.

#### ۳-۱-۴ آزمون کشش

نشان می‌دهد. طی فرایند شکل‌دهی نانو کامپوزیت، لایه‌های سیلیکاتی در اثر میدان جریان آرایش می‌یابند، در نتیجه خواص کششی نانو کامپوزیت افزایش پیدا می‌کند [۲۰]. از سوی دیگر پس از اختلاط کامل نانو ذرات با الاستومر، زنجیرهای الاستومری بین صفحات سیلیکاتی به دام افتاده، سهم الاستومر محبوس می‌شود و نامتحرک افزایش می‌یابد. این بخش از زنجیرهای به دام افتاده، نقش پرکننده را ایفا می‌کنند و در نتیجه کسر حجمی مؤثر افزایش پیدا می‌کند. حال اگر این صفحات به خوبی لایه‌ای و ورقه‌ای شوند، فاصله بین لایه‌ای در لایه‌های سیلیکاتی افزایش می‌یابد و زنجیرهای لاستیک بین صفحات بیشتر و بهتر نفوذ می‌کنند و هم‌چنین بر همکنش میان لاستیک و نانوذرات افزایش می‌یابد. افزایش ازدیاد طول تا پارگی همراه با افزایش استحکام کششی الاستومرها در حضور نانوذرات خاک رس را سایر پژوهشگران نیز گزارش کرده‌اند که دلیل آن به اثر نرم‌کنندگی زنجیرهای بلند یون‌های الکیل آمونیوم استفاده‌شده در اصلاح نانوذرات نسبت داده شده است [۲۲ و ۲۱].

در شکل (۴) تأثیر نانوذرات بر نمودار استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی لاستیک SBR نشان داده شده است. پیداست که با افزودن نانوذرات، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. بیشترین افزایش در مقدار ۱۰ phr نانوذرات رخ داده است. استحکام کششی SBR خالص در حضور ۱۰ phr نانو از ۲/۰۳ مگاپاسکال به ۴/۰۲ مگاپاسکال و ازدیاد طول تا پارگی از ۵۰۰ به ۸۰۰ درصد افزایش یافت. این امر نشان می‌دهد که نانوذرات خاک رس به‌عنوان فیلر تقویت‌کننده مؤثر عمل کرده است. کاهش خواص با افزایش بیشتر نانوذرات را می‌توان به تجمع نانوذرات و در نتیجه کاهش کارایی آن‌ها به‌عنوان فیلر تقویت‌کننده در کسر حجمی‌های زیاد نسبت داد. خواص کششی الاستومرها پس از اضافه کردن پرکننده به دلیل تقویت‌کنندگی هیدرودینامیکی به‌طور عمده به دو عامل کسر حجمی مؤثر پرکننده و ضریب شکلی<sup>۱</sup> وابسته است. خاک رس اصلاح‌شده نسبت به پرکننده‌های کروی در حالتی که به خوبی لایه‌ای و ورقه‌ای شوند، ضریب شکلی بیشتری

1. Shape Factor



شکل ۴. (a) نمودار استحکام کششی و (b) از دیاد طول تا نقطه پارگی SBR در حضور مقادیر مختلف نانو خاک رس.

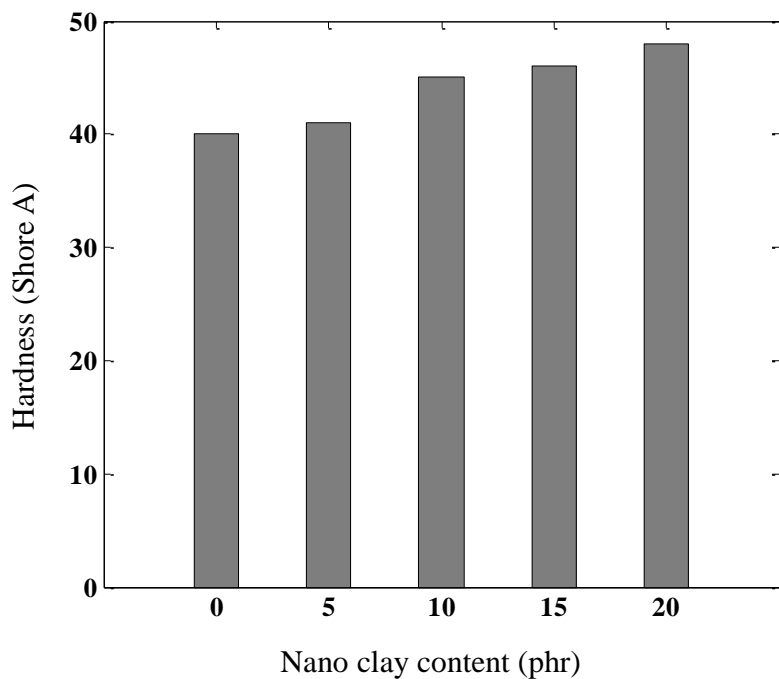
Figure 4. (a) Tensile Strength and (b) Elongation at break of SBR in presence of different amounts of nanoclay.

### ۳-۱-۶ مقاومت روغنی

در شکل (۶) تأثیر افزودن نانوذرات خاک رس بر میزان جذب روغن با SBR تحت شرایطی که در قسمت تجربی ذکر شده، نشان داده شده است. نمونه خالص SBR مقاومت کمی در برابر تغییر حجم در روغن از خود نشان داده و مقدار روغن زیادی به خود جذب کرده است، به طوری که نمونه خالص ۳۸٪ در روغن تغییر وزن داشته است. با افزودن نانورس مقاومت روغنی SBR افزایش یافت. در حضور ۱۰ phr نانو میزان جذب روغن به طور قابل توجهی کاهش یافت و به مقدار ۲۳٪ رسید که نشان می‌دهد مقاومت روغنی ۴۰٪ افزایش یافته است. با افزودن بیشتر نانوذرات مقاومت روغنی SBR با شیب کندی افزایش یافت. نانورس به علت مساحت بالای سطحی ذرات آن همانند مانع عمل می‌کند که از ورود روغن به درون ماتریس جلوگیری می‌کند و این چنین تورم در روغن را کاهش می‌دهد. نیز، همان طور که در قسمت پخت ذکر شد، با افزودن نانوذرات چگالی اتصالات عرضی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این اتصالات در برابر حرکت زنجیرها و کش آمدن آن‌ها که با جذب حلال القاء می‌شود، مقاومت می‌کنند و در نتیجه نفوذ حلال به فضاهای خالی بین زنجیرهای الاستومر سخت‌تر می‌شود و میزان تورم کاهش می‌یابد [۲۴].

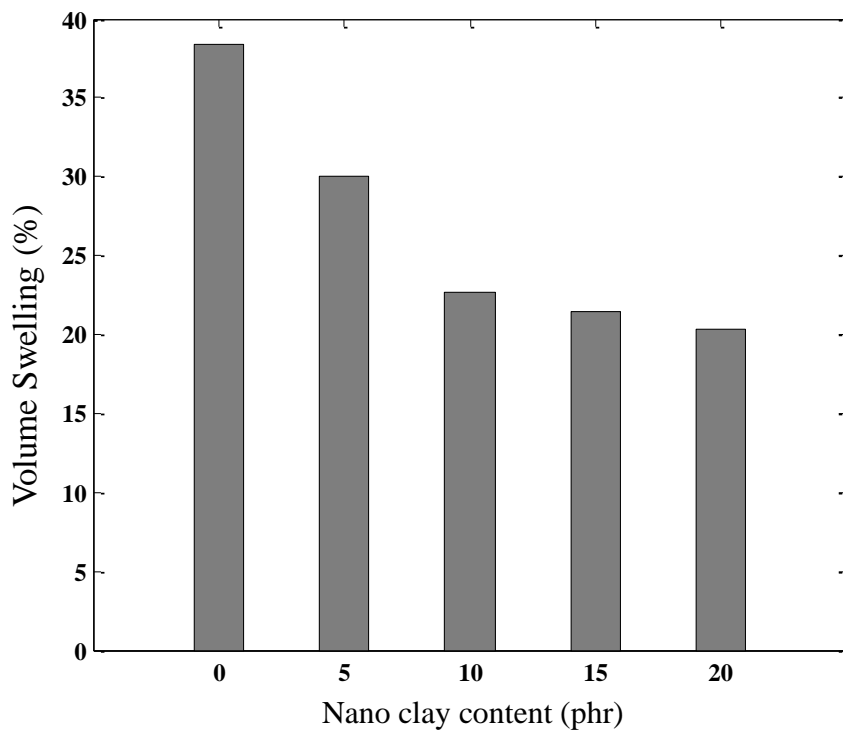
### ۳-۱-۵ سختی

به طور کلی سختی آمیزه لاستیکی تحت تأثیر نوع و مقدار فیلر مصرف شده در آمیزه، سامانه پخت و چگالی اتصالات عرضی قرار دارد. بر اساس نظریه براون و همکارانش، سختی معیاری از مدول است و رفتار آن کاملاً مشابه مدول [۲۳]. شکل (۵) تأثیر افزودن نانوذرات خاک رس بر سختی SBR را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود سختی به طور خطی با افزایش میزان نانو افزایش یافته است. در حضور ۱۰ phr نانو خاک رس شاهد رشد ۱۲/۵٪ سختی (افزایش ۵ واحدی) نسبت به نمونه خالص SBR هستیم. چنان که گفته شد در حضور نانو خاک رس میزان اتصالات عرضی افزایش یافت. به علاوه، اضافه کردن نانورس به دلیل ایجاد اتصالات بین نانو و ماتریس سبب افزایش سختی در نانوکامپوزیت شده است. در واقع به دلیل نسبت منظر زیاد خاک رس، فصل مشترک زیادی بین ذرات پرکننده و ماتریس پلیمری به وجود می‌آید. این صفحات حرکت زنجیرهای لاستیکی را محدود می‌کنند. طبیعی است که با کاهش امکان حرکت درشت مولکول‌ها، به دلیل قرارگیری ذرات نانو خاک رس در لابه‌لای زنجیرهای فاز پیوسته، نمونه در برابر فرورفتگی جسم مقاومت بیشتری نشان دهد؛ در نتیجه مقدار سختی اندازه‌گیری شده افزایش می‌یابد.



شکل ۵. نمودار سختی لاستیک SBR در حضور مقادیر مختلف نانو خاک رس.

Figure 5. Hardness of SBR in presence of different amounts of nanoclay.



شکل ۶. نمودار درصد جذب روغن لاستیک SBR در حضور مقادیر مختلف نانو خاک رس.

Figure 6. Oil absorption of SBR in presence of different amounts of nanoclay.

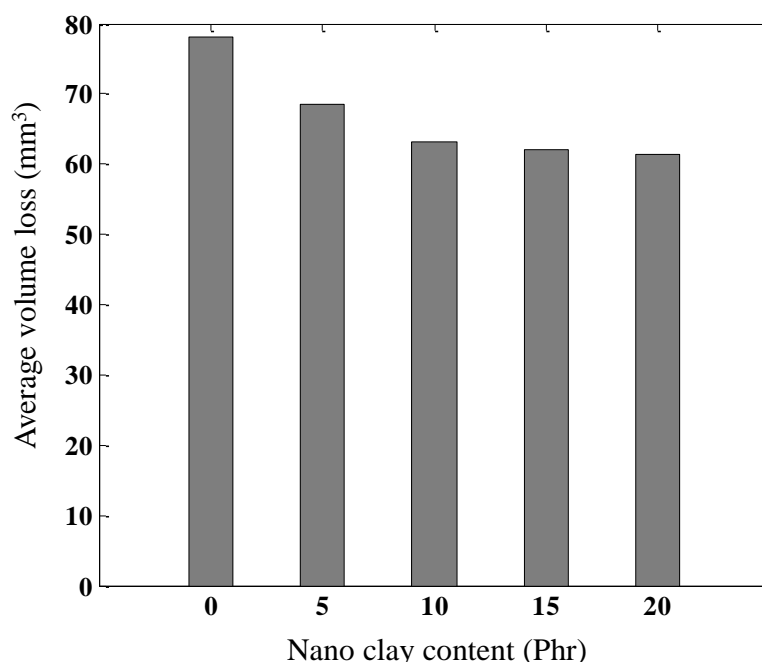
## ۳-۱-۷ مقاومت سایشی

مقاومت در مقابل سایش عبارت است از میزان عدم تمایل یک جنس لاستیکی به ساییدگی، هنگامی که تحت نیروهای اصطکاکی قرار می‌گیرد. شکل (۷) حجم ساییده‌شده SBR را در حضور نانوذرات نشان می‌دهد. با افزودن نانوذرات مقاومت سایشی SBR افزایش می‌یابد؛ به طوری که میزان حجم ساییده‌شده برای نمونه SBR خالص در حضور ۱۰ phr از حدود ۷۸ به ۶۲ رسیده است؛ که می‌تواند به علت ایجاد اتصالات میان صفحات نانو و ماتریس باشد که باعث افزایش مقاومت در برابر پارگی SBR با افزودن نانوذرات شده است (شکل (۴)) [۸ و ۲۵]. با افزایش مقدار نانو به بیش از ۱۰ phr روند نزولی حجم ساییده‌شده با شیب خیلی کمتری ادامه یافت که مربوط به تجمع و انباشته شدن صفحات نانو روی یکدیگر است که مانع از افزایش بیشتر مقاومت سایشی می‌شود.

## ۳-۱-۸ مقاومت فشاری

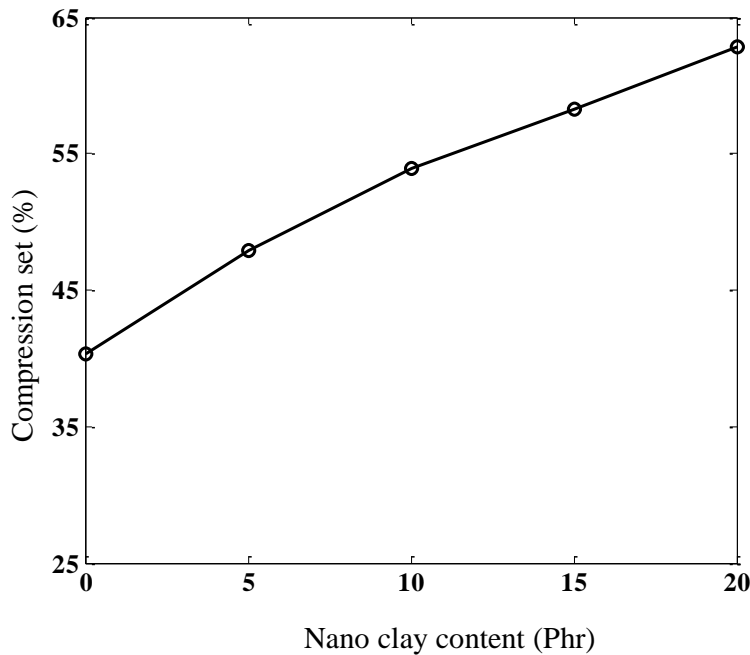
پدیده مانایی دائم معیاری برای ارزیابی رفتار گرانرو الاستومرهاست. نمودار مانایی فشاری نمونه‌ها در حضور نانوذرات در شکل (۸) آورده شده است. چنان که مشاهده می‌شود SBR خالص مقاومت فشاری

کمی دارد. اضافه کردن نانوذرات رس باعث افت مقاومت فشاری شد، به طوری که مانایی فشاری SBR در حضور نانوذرات بیشتر شد و مقدار مانایی فشاری از ۴۶٪ برای SBR خالص به ۶۹٪ در حضور ۲۰ phr نانو افزایش یافت. در آزمون مانایی فشار که در دمای بالا رخ می‌دهد، ماتریس پلیمری، نرم می‌شود و تحت یک جریان برگشت‌ناپذیر قرار می‌گیرد و در نتیجه پس از حذف تنش اعمال شده برگشت‌پذیری کامل انجام نمی‌شود [۲۶]. به‌طور کلی در حضور پرکننده‌های تقویت‌کننده، لغزش و حرکت غیر قابل بازگشت زنجیرهای الاستومر در فصل مشترک با پرکننده، موجب مانایی فشار بالاتر می‌شود [۲۴]. به‌علاوه در حضور نانوخاک رس چگالی اتصالات عرضی افزایش و تحرک زنجیرها کاهش می‌یابد؛ در نتیجه سفتی و مدول آمیزه افزایش می‌یابد. اتصالات عرضی سعی می‌کنند در برابر این فشار و تغییر شکل مقاومت کنند که در حین مقاومت، تعدادی از اتصالات عرضی شکسته می‌شوند؛ بنابراین وقتی که نیرو از روی نمونه برداشته می‌شود تعداد اتصالات عرضی که باید نمونه را به حالت اولیه برگردانند، کاهش می‌یابد و نمونه به حالت اولیه خود بر نمی‌شود [۲۴].



شکل ۷. تأثیر مقدار نانوخاک رس بر میزان SBR ساییده‌شده در آزمون سایش.

Figure 7. Effect of nanoclay on average volume loss of SBR.



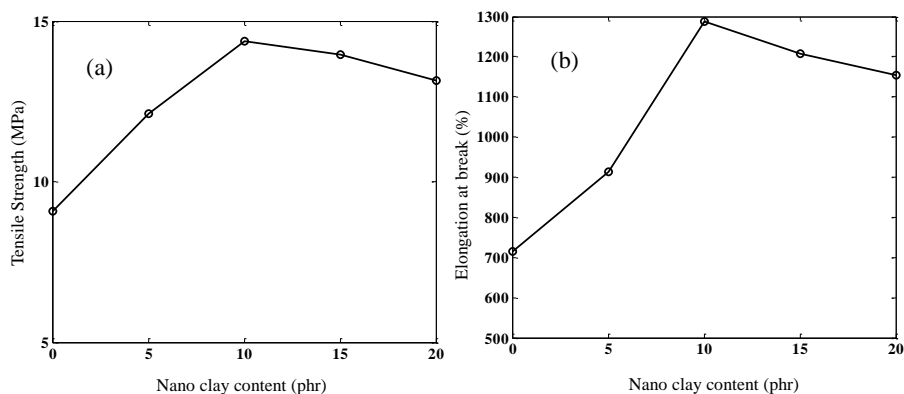
شکل ۸. نمودار مانایی فشاری برای لاستیک SBR در حضور مقادیر مختلف نانو خاک رس.

Figure 8. Compression set of SBR in presence of different amounts of nanoclay.

خیلی بیشتری نسبت به حالت تکی نشان می‌دهد. این امر نشانگر اثر هم‌افزایی نانو خاک رس و دوده در تقویت خواص مکانیکی SBR است. دلیل آن را می‌توان به بهبود پراکنش نانوماده و افزایش اثر تقویت‌کنندگی در حضور دوده نسبت داد [۲۶]. با افزایش بیشتر میزان نانو مقدار استحکام کششی کاهش یافت که می‌تواند مربوط به تجمع نانو ذرات در بستر ماتریس باشد که با تشکیل کلوخه به مراکز تجمع تنش تبدیل و باعث کاهش در مقدار استحکام کششی شده است.

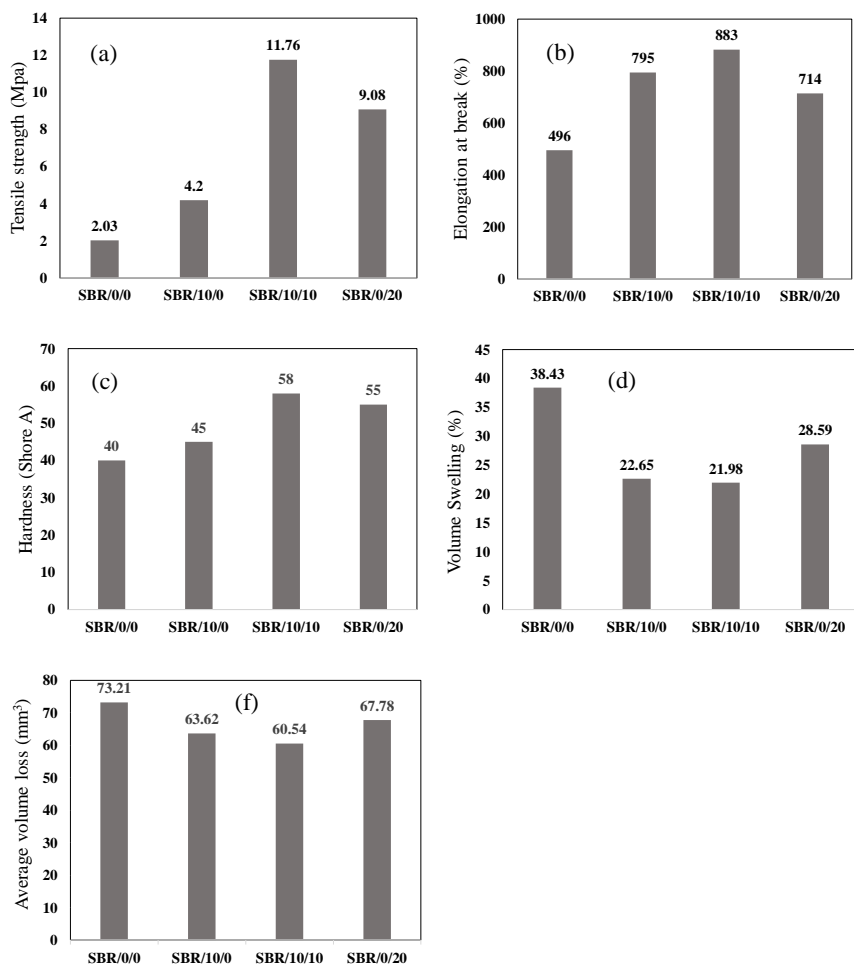
در شکل (۱۰) تأثیر مقدار ۲۰ phr از دوده و جای‌گزینی نیمی از آن با تقویت‌کننده نانورس اصلاح‌شده بر استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست، سختی، میزان جذب روغن و مقاومت سایشی بررسی شده است. مشاهده می‌شود که زمانی که بخشی از دوده با نانورس جای‌گزین شد، تقویت و بهبود بیشتری در خواص حاصل شد، به طوری که با جای‌گزینی ۱۰ phr دوده با همین مقدار نانو ذرات خاک رس، استحکام کششی، کرنش در نقطه شکست و سختی به ترتیب به میزان ۳۰٪، ۲۴٪ و ۵٪ افزایش و میزان جذب روغن و میزان حجم ساییده‌شده به ترتیب به میزان ۲۳٪ و ۱۱٪ کاهش یافت.

**۲-۳ بررسی تأثیر نانو خاک رس بر خواص SBR حاوی دوده**  
در این بخش تأثیر مقدار نانو ذرات خاک رس بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست SBR حاوی مقدار ثابت ۲۰ phr دوده، بررسی شده که نتایج در شکل (۹) آمده است. با افزودن نانو به نمونه حاوی دوده، استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست به طور قابل توجهی افزایش یافت که بیشترین مقدار استحکام کششی در ۱۰ phr نانو به دست آمد که نشان‌دهنده این است که یک مقدار بهینه برای مقدار نانو ذرات در بهبود خواص نمونه حاوی دوده، وجود دارد. جالب است که این مقدار بهینه نانو برای نمونه بدون دوده نیز یکسان است. با مقایسه شکل‌های (۴) و (۹) پیداست که در نمونه بدون دوده، مقدار ۱۰ phr خاک رس مقدار کرنش تا نقطه پارگی و استحکام کششی به ترتیب به میزان حدوداً ۳۰۰ درصد و ۲ Mpa نسبت به نمونه بدون نانو خاک رس افزایش یافته است؛ در حالی که در نمونه حاوی دوده میزان ۱۰ phr نانو خاک رس، مقدار کرنش تا نقطه پارگی و استحکام کششی به ترتیب به میزان حدوداً ۶۰۰ درصد و ۵ Mpa نسبت به نمونه بدون نانو خاک رس افزایش یافته است. چنان که پیداست نانو خاک رس در حضور دوده اثر تقویت‌کنندگی



شکل ۹. نمودار استحکام کششی و (b) کرنش در شکست، برای لاستیک SBR در حضور مقادیر مختلف نانوخاک رس و مقدار ثابت ۲۰ phr دوده.

Figure 9. (a) Tensile strength and (b) elongation at break of SBR in presence of 20 phr carbon black and different amounts of nanoclay.



شکل ۱۰. تأثیر جای‌گزینی بخشی از تقویت‌کننده دوده با نانوخاک رس اصلاح‌شده در SBR برای نمونه‌های مختلف بر خواص: (a) استحکام کششی، (b) کرنش تا نقطه پارگی، (c) سختی، (d) میزان جذب روغن و (f) میزان سایش.

Figure 10. Effect of carbon black substitution with nanoclay on SBR properties: (a) tensile strength, (b) elongation at break, (c) hardness, (d) oil absorption and (f) abrasion.

## ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر اضافه کردن نانوخاک رس Cloisite 15A به لاستیک SBR بر رفتار پخت، میزان جذب روغن و خواص مکانیکی، نظیر استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست، سختی و مقاومت سایشی بررسی شد. با اضافه کردن نانوذرات، زمان پخت بهینه و زمان برشتهگی کاهش و سرعت پخت بهینه افزایش یافت که بیشترین تأثیر در مقدار ۱۰ phr نانوذرات مشاهده شد، به طوری که نسبت به SBR خالص زمان برشتهگی و زمان پخت به ترتیب به میزان ۵۸٪ و ۴۷٪ کاهش و سرعت پخت به میزان ۵۵٪ افزایش یافت. در مقدار بهینه ۱۰ phr نانوذرات نسبت به SBR خالص استحکام کششی به میزان ۱۰۰٪، ازدیاد طول تا پارگی ۶۰٪، سختی ۱۲/۵٪، مقاومت روغنی ۴۰٪ و مقاومت سایشی ۲۰٪ افزایش یافت. در ادامه نیز تأثیر اضافه کردن همزمان نانوخاک رس و دوده بر خواص بررسی شد. با افزودن نانو به نمونه حاوی دوده، استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست به طور قابل توجهی افزایش یافت که بیشترین مقدار استحکام کششی در ۱۰ phr نانو حاصل شد که این مقدار بهینه نانو نیز برای نمونه بدون دوده یکسان است. در حضور مقدار ۱۰ phr خاک رس در حضور دوده، مقدار کرنش تا نقطه پارگی و استحکام کششی به میزان ۳۰۰ درصد و ۳ Mpa نسبت به نمونه بدون دوده افزایش یافت که بیانگر تأثیر هم افزایی دوده و نانورس در بهبود خواص مکانیکی نمونه هاست. مشاهده شد زمانی که بخشی از دوده با نانورس جایگزین می شود تقویت و بهبود بیشتری در خواص رخ می دهد، به طوری که با جایگزینی ۱۰ phr دوده با همین مقدار نانوذرات خاک رس، استحکام کششی، کرنش در نقطه شکست و سختی به ترتیب به میزان ۳۰٪، ۲۴٪ و ۵٪ افزایش و میزان جذب روغن و میزان حجم ساییده شده به ترتیب به میزان ۲۳٪ و ۱۱٪ کاهش یافت.

## مراجع

- [1] Ciullo, P. A., Hewitt, N., "The Rubber Formulary", First edition, Noyes Publications, New York, pp. 121-182, (1999).
- [2] Morton, M., "Rubber technology", Third edition, Springer Science & Business Media Dordrecht, New York, p. 21, (1999).
- [3] Zhang, H., Wang, Y., Wu, Y., Zhang, L., Yang, J., "Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites", Journal of applied polymer science, Vol. 97(3), pp.844-849, (2005).
- [4] Khalf, A. I., Nashar, D. E., Maziad, N. A., "Effect of grafting cellulose acetate and methylmethacrylate as compatibilizer onto NBR/SBR blends", Materials and Design, Vol. 31(5), pp.2592-2598, (2010).
- [5] Vishvanathperumal, S., Gopalakannan, S., "Effects of the nanoclay and crosslinking systems on the mechanical properties of ethylene-propylene-diene monomer/styrene butadiene rubber blends nanocomposite", Silicon, Vol. 11(1), pp. 117-135, (2019).
- [6] Kim, W., Kang, B. S., Cho, S. G., Ha, C. S., Bae, J. W., "Styrene butadiene rubber-clay nanocomposites using a latex method: morphology and mechanical properties", Composite Interfaces, Vol. 14, pp. 409-425, (2007).
- [7] Zhang, H., Wang, Y., Wu, Y., Zhang, L., Yang, J., "Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites", Journal of applied polymer science, Vol. 97(3), pp. 844-849, (2005).
- [8] Zhang, L., Wang, Y., Wang, Y., Sui, Y., Yu, D., "Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78(11), pp. 1873-1878, (2000).
- [9] Sadhu, S., Bhowmick, A. K., "Preparation and characterization of styrene butadiene rubber based nanocomposites and study of their mechanical properties", Advanced Engineering Materials, Vol. 6(9), pp. 738-742, (2004).
- [10] Monfared, A., Jalali-Arani, A., Mohammadi, N., "The effect of epoxidized natural rubber and two kinds of organoclay upon molecular interaction, structure and mechanical properties of (styrene-butadiene rubber/acrylonitrile-butadiene rubber/organoclay) nanocomposites", Journal of Macromolecular Science, Part B, Vol. 53(5), pp. 918-930, (2014).
- [11] Monfared, A., Jalali-Arani, A. "Morphology and rheology of (styrene-butadiene rubber/acrylonitrile-butadiene rubber) blends filled with organoclay: The effect of nanoparticle localization", Applied Clay Science, Vol. 108, pp. 1-11, (2015).
- [12] Tavakoli, M., Katbab, A. A., Nazockdast, H., "Effect of the Compatibilizer Upon the Properties of Styrene-butadiene Rubber Organoclay Nanocomposites", Iran. J. Polym., Sci. Technol. (In Persian), Vol. 23, pp. 65-74, (2010).
- [13] Rajasekar, R., Heinrich, G., Das, A., Das, C. K., "Development of SBR-nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer", Research Letters in Nanotechnology, Vol. 2009, pp. 1-5, (2009).

- [14] Mohan, T. P., Kuriakose, J., Kanny, K., "Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical properties of natural rubber-styrene butadiene rubber (NR-SBR)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 17(2), pp. 264-270, (2011).
- [15] Basiri, L., Bakhshandeh, G. R., Naderi, G., Shokoohi, S., "Elastomer Nanocomposites Based on Organoclay/IIR/EPDM: Microstructure and Mechanical Properties", *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*(In Persian), Vol. 24, pp. 343-353, (2012).
- [16] Sengupta, A., Konar, B. B., "Cure characteristics of ethylene propylene diene rubber-polypropylene blends. I. Calculation of state of cure in blends containing conventional sulfur curing system under variable time-temperature conditions", *Journal of applied polymer science*, Vol. 66(7), pp. 1231-1236, (1997).
- [17] Nor, N. M., Othman, N., "Effect of filler loading on curing characteristic and tensile properties of palygorskite natural rubber nanocomposites", *Procedia Chemistry*, Vol. 19, pp. 351-358, (2016).
- [18] Akherati Sany, S. R., Mortezaei, M., Amiri Amraei, I., "Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles", *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 30(1), pp. 3-17, (2017).
- [19] Qu, L., Huang, G., Zhang, P., Nie, Y., Weng, G., Wu, J., "Synergistic reinforcement of nanoclay and carbon black in natural rubber", *Polymer International*, Vol. 59(10), pp. 1397-1402, (2010).
- [20] Wang, Y., Zhang, H., Wu, Y., Yang, J., Zhang, L., "Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay nanocomposites by co-coagulating the rubber latex and clay aqueous suspension", *Journal of applied polymer science*, Vol. 96(2), pp. 318-323, (2005).
- [21] Kim, W., Kang, B. S., Cho, S. G., Ha, C. S., Bae, J. W., "Styrene butadiene rubber-clay nanocomposites using a latex method: morphology and mechanical properties", *Composite Interfaces*, Vol. 14, pp. 409-425, (2007).
- [22] Sengupta, R., Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S. A., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Auddy, K., Deuri, A. S., "A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties", *Polymer Engineering & Science*, Vol. 47(11), pp. 1956-1974, (2007).
- [23] Brown, R. P., Soulagnet, G., "Microhardness profiles on aged rubber compounds", *Polymer testing*, Vol. 20(3), pp. 295-303, (2001).
- [24] Mostafa, A., Abouel-Kasem, A., Bayoumi, M. R., El-Sebaie, M. G., "Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds", *Materials and Design*, Vol. 30(5), pp. 1561-1568, (2009).
- [25] Tangudom, P., Thongsang, S., Sombatsompop, N., "Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene-butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers", *Materials and Design*, Vol. 53, pp. 856-864, (2014).
- [26] Mathew, L., Narayanankutty, S. K., "Cure characteristics and mechanical properties of HRH bonded nylon-6 short fiber-nanosilica-acrylonitrile butadiene rubber hybrid composite", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 48(1), pp. 75-81, (2008).
- [27] Chakraborty, S., Mallick, P. P., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., "Stearyl amine ethoxylate (SAM) grafted Montmorillonite clay-styrene butadiene rubber (SBR) nanocomposites", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Vol. 62(4), pp. 220-225, (2013).
- [28] Praveen, S., Chattopadhyay, P. K., Albert, P. A., Dalvi, V. G., Chakraborty, B. C., Chattopadhyay, S., "Synergistic effect of carbon black and nanoclay fillers in styrene butadiene rubber matrix: development of dual structure", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 40(3), pp. 309-316, (2009).