

## واژه‌های کلیدی:

لاستیک SBR،  
نانوکامپوزیت،  
خواص فیزیکی و مکانیکی،  
پخت،  
پسماند

# تأثیر هیبرید نانورس-دوده بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی لاستیک استایرن بوتادین

حمیدرضا حیدری<sup>۱</sup>، مرضیه حسینی<sup>۲\*</sup>

۱. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

۲. تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

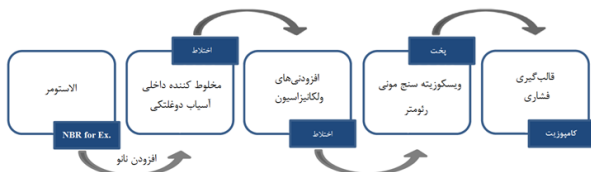
## چکیده ...

نانورس به دلیل ساختار دوبعدی و نسبت سطح به حجم بالا، باعث ایجاد خواص کششی و رئولوژیکی بسیار خوبی در نانوکامپوزیت می‌شود. فراورش لاستیک‌ها وابستگی زیادی به فرایند پخت و کنترل آن، زمان، دما، سرعت ولکانش و سایر شرایط پخت دارد. از میان تمامی روش‌های تهیه‌ی نانوکامپوزیت، روش اختلاط مذاب از سایر روش‌ها بیشتر استفاده می‌شود. به‌طور کلی سه ساختار تکتوئید، میان‌لایه‌ای و پرک‌شده برای نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد و خواص نانوکامپوزیت‌ها به شدت به پراکنش نانوذره و برهم‌کنش آن‌ها با زمینه وابسته است. در این تحقیق به بررسی اثر مقدار نانوپرکننده و شرایط فرایندی بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند آمیزه‌ی هیبرید بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده تهیه‌شده به روش اختلاط مذاب پرداخته شده است. نتایج حاصل از نمودارهای پخت نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانورس، زمان تکمیل پخت کاهش و سرعت پخت افزایش خواهد یافت و افزایش مقدار دوده، منجر به کاهش قابل توجه زمان برشته‌گی و زمان تکمیل پخت و افزایش قابل توجه سرعت پخت و اختلاط گشتاور می‌شود. هم‌چنین مطابق نتایج آزمون کششی با افزایش مقدار نانوذرات، خواص مکانیکی بهبود یافته است و افزایش بیشتر آن موجب افت خواص مکانیکی خواهد شد. نمودارهای پسماند نشان می‌دهند که با افزایش مقدار تقویت‌کننده‌ها و به‌ویژه دوده، مساحت سطح زیر نمودار تنش-کرنش در حالت بارگذاری-باربرداری به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.heidari@ippi.ac.ir





شکل ۴ مراحل تهیه کامپوزیت الاستومری به روش اختلاط مذاب [۱۸].

خواهد بود، اما اگر یک یا چند زنجیره پلیمری بتوانند درون صفحات نفوذ کنند، ساختار نانوکامپوزیت میان‌لایه‌ای به دست می‌آید، اما ساختار سوم پرک‌شده است که در آن صفحات نانوذره به صورت کامل از یکدیگر فاصله گرفته و در زمینه پلیمری به صورت یکنواخت پراکنده شده‌اند [۱۹،۲۰]. به صورت عمومی می‌توان گفت که ساختارهای پرک‌شده نانوذرات صفحاتی است که به صورت منظم یا نامنظم در زمینه پراکنده شده‌اند، خواص فیزیکی بالاتری نسبت به ساختارهای میان‌لایه‌ای دارند؛ بنابراین تحلیل ساختار نانوذرات در نانوکامپوزیت به منظور شناسایی مشخصات آن‌ها حائز اهمیت است [۲۱].

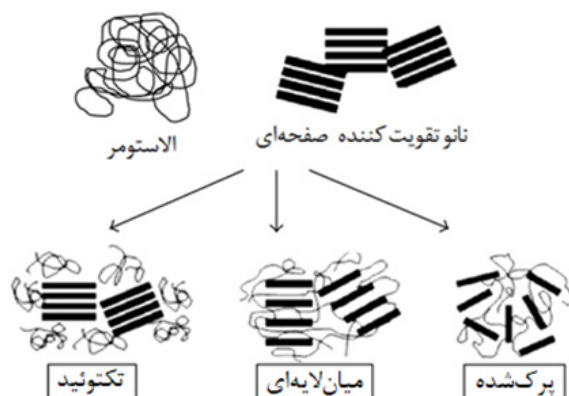
## ۵ خواص پخت

خصوصیات پخت آمیزه‌های لاستیکی به شرایط آماده‌سازی، فرمول‌بندی و دمای فرایند بستگی دارد؛ به طوری که پراکنش مناسب پرکننده‌ها به حداقل و حداکثر گشتاور اندازه‌گیری شده در طول پخت نسبت داده می‌شود. تکمیل واکنش پخت، موجب تشکیل شبکه‌ای با اتصالات عرضی شده که به نوبه‌ی خود باعث انتقال مؤثر بار بین پرکننده و زمینه می‌شود [۲۲]. در اکثر پژوهش‌هایی که تاکنون بر روی پلیمرهای تقویت‌شده با نانوپرکننده‌ها انجام شده‌است، سرعت پخت نانوکامپوزیت‌ها به مراتب بیش‌تر از نمونه‌های پرنشده بوده و افزایش غلظت این پرکننده‌ها سبب تسریع در واکنش بین ترکیبات گوگرد و

ساده‌تر، به صرفه‌تر، از نظر زیست‌محیطی کم‌ضرتر و از نظر صنعتی نیز از سایر روش‌ها بیشتر استفاده می‌شود. در فرایند اختلاط مذاب، پلیمر همراه با نانوذرات تا بالای نقطه نرم‌شوندگی (Softening Point) پلیمر حرارت داده می‌شود و سازوکار پرک‌شدن با گسیخته‌شدن نانوذرات و لغزش صفحات تا زمانی که به اندازه‌های کوچک‌تر تبدیل نشوند، ادامه دارد. اولین مرحله به شدت برش بالایی نیاز دارد و سپس پلیمر با نفوذ بین صفحات به صورت ساندویچ قرار می‌گیرد و فاصله‌ی بین آن‌ها را افزایش می‌دهند. مرحله‌ی دوم هم به برش بالا و هم به سازگاری مولکولی خوبی نیاز دارد. در مرحله‌ی سوم نفوذ پلیمر و جدایش صفحات از یکدیگر رخ می‌دهد. در نهایت در مرحله‌ی چهارم صفحات پرک‌شده به صورت تصادفی درون بستر پخش می‌شوند (شکل ۳) [۱۶،۱۷].

خواص نانوکامپوزیت‌ها به شدت به پراکنش پرکننده و برهم‌کنش میان پرکننده و زمینه وابسته است. تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های الاستومری تک‌مرحله‌ای نیست و مطابق شکل (۴)، اجزای مختلف مانند عوامل پخت، کمک‌فرایندها، شتاب‌دهنده‌ها و غیره می‌بایست به مخلوط الاستومر/نانوذره افزوده شوند تا محصول نهایی با خواص مناسب به دست آید. در پژوهش‌های مختلف، چندین روش برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پایه‌ی لاستیکی گزارش شده‌است که شامل اختلاط مذاب، آلیاژسازی محلولی (لاتکس) و بسیارش درجا است که هر روش به دلیل نحوه‌ی پراکنش پرکننده می‌تواند ویژگی‌های مختلفی را برای نانوکامپوزیت‌ها ایجاد کند [۱۸].

بسته به طبیعت اجزای به‌کاررفته مثل نوع نانوذره، عوامل سطحی، پلیمر مورد استفاده و روش اختلاط، به‌طورکلی سه ساختار تکتوئید (Tactoid)، میان‌لایه‌ای (Intercalation) و پرک‌شده (Exfoliation) برای نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد (شکل ۵). زمانی که پلیمر نتواند درون صفحات نفوذ کند، خواص نانوکامپوزیت حاصل مثل کامپوزیت‌های معمولی

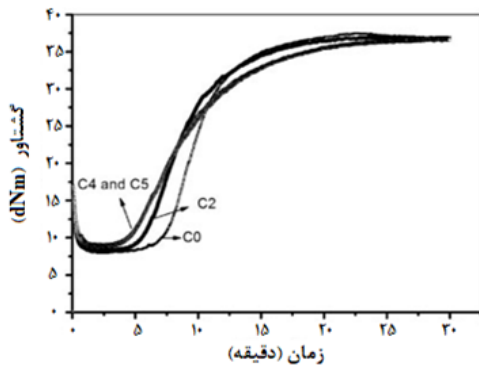


شکل ۵ سه نوع ساختار نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات صفحه‌ای [۲۰].



شکل ۳ طرح‌واره‌ی مراحل تهیه‌ی نانوکامپوزیت توسط فرایند اختلاط

مذاب [۱۶].



نمونه	دوده (N330) phr	نانورس phr	SBR phr
C0	۲۰	۰	۱۰۰
C2	۲۸	۲	۱۰۰
C4	۲۶	۴	۱۰۰
C5	۲۵	۵	۱۰۰

شکل ۷ تأثیر افزودن نانورس بر رفتار پخت نمونه‌های بر پایه‌ی SBR/ نانورس/دوده [۲۶].

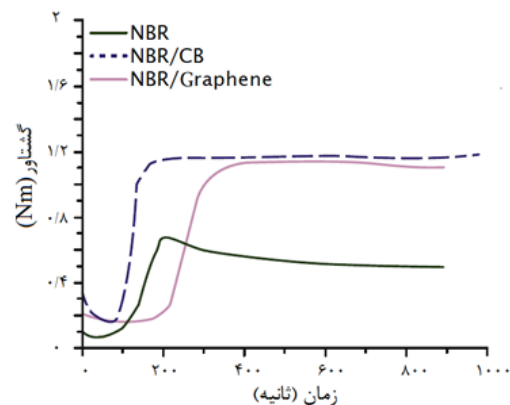
درحالی‌که زمان پایان ولکانش ابتدا کاهش یافته، از نقطه‌ی کمینه عبور کرده و سپس افزایش یافته‌است و نقطه‌ی کمینه‌ی زمان پایان ولکانش در مقدار ۵۰ phr اتفاق افتاد. طبق گزارش بسیاری از مطالعات پیشین، ذرات دوده به دلیل ماهیت شیمیایی سطح آن‌ها یا به علت ضریب رسانش گرمایی بیشتر آن‌ها باعث افزایش سرعت ولکانش می‌شوند و انتظار افزایش بیشتر سرعت با افزایش سطح ویژه دوده وجود دارد [۳۰-۲۸]. خصوصیات پخت این نمونه‌ها در جدول (۱) آورده شده است.

در پژوهشی دیگر ژیانها و همکارانش [۳۱]، اثر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی آمیزه‌های SBR تقویت‌شده با دوده را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش از لاستیک SBR-۱۵۰۲، خاک رس مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده شد. شکل (۸)، نمودار پخت آمیزه‌ی SBR/دوده (CM)، نانوکامپوزیت SBR/نانورس/دوده که در آن نانورس با مقداری از دوده جایگزین شده (RCM) و نانوکامپوزیت SBR/نانورس/دوده که نانورس به آمیزه اضافه‌شده (ACM) را نشان می‌دهد. در جدول (۲) نیز مقدار پرکننده به همراه خواص پخت نمونه‌ها آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، حداقل گشتاور (ML) برای نمونه‌های RCM و ACM مقدار بالاتری را نسبت به نمونه‌ی CM بدون نانورس نشان می‌دهد. از طرفی اختلاف گشتاور ( $\Delta M$ ) نمونه‌های با نانورس نسبت به نمونه‌ی CM کاهش یافته است که دلیل آن گرانیوی بیشتر نمونه‌ی CM ناشی از حضور دوده است. علاوه بر این  $\Delta M$  نمونه‌ی ACM نسبت به نمونه‌ی CM در مقادیر یکسان از دوده، به دلیل حضور نانوصفحات رس مقدار کمتری را نشان داده است. اعتقاد بر این

آمیزه‌های لاستیکی شده است [۲۳]. وارگس و همکارانش [۲۴]، نمودار رئومتر پخت نانوکامپوزیت‌های NBR تقویت‌شده با گرافن و دوده تهیه‌شده توسط اختلاط مذاب را مورد مقایسه قرار دادند. مطابق شکل (۶) نمونه‌های پر شده با دوده، مقدار گشتاور بالاتری نسبت به نمونه‌های پر شده با گرافن، با مقدار مشابه دارند. تخلخل بیش‌تر دوده نسبت به گرافن، موجب به دام افتادن و درگیری بیشتر زنجیرهای لاستیک با دوده و گشتاور نهایی (MH) بالاتر این نمونه‌ها می‌شود. هم‌چنین زمان برشتگی (Scorch Time) نمونه‌ها با افزودن نانوصفحات گرافن به NBR به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد. دو دلیل احتمالی که سبب افزایش زمان برشتگی و تأخیر در پخت نانوکامپوزیت‌های حاوی گرافن شده است، یکی مانع شدن این نانوصفحات در برابر واکنش‌های شتاب‌دهنده-گوگرد و شتاب‌دهنده-اکسیدروی در سامانه‌ی پخت گوگردی و دیگری جذب جزئی مواد پخت بر روی سطح صفحات این نانوذرات است [۲۵].

وو و همکارانش [۲۶]، رفتار پخت نمونه‌های SBR/نانورس/دوده را مورد بررسی قرار دادند و از SBR-۱۵۰۲، خاک رس سدیم‌مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده کردند. نمودار پخت نمونه‌ها به همراه مقادیر نانورس و دوده به‌کاررفته در شکل (۷) نشان داده شده است. مطابق شکل با افزایش مقدار نانورس شیب منحنی پخت کاهش یافته، اما اختلاف گشتاور اولیه و نهایی بدون تغییر می‌ماند. کاهش شیب منحنی پخت، به کاهش سرعت تشکیل اتصالات عرضی برمی‌گردد. این نتیجه احتمالاً به دلیل تداخل نانوصفحات در تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیرهای لاستیک است.

در پژوهش حسینی و همکارانش [۲۷] که با بررسی بر روی خواص پخت SBR تقویت‌شده با دوده انجام گرفت، مشاهده شد که زمان برشتگی همواره با افزودن دوده کاهش یافته،



شکل ۶ مقایسه‌ی نمودارهای رئومتر برای لاستیک NBR، NBR/دوده و NBR/گرافن [۲۵].

جدول ۱ خواص پخت آمیزه‌های SBR تقویت‌شده با مقادیر مختلف دوده [۲۷].

مقدار دوده (phr)	زمان برشتگی (دقیقه)	زمان پخت (دقیقه)
۰	۹/۱۸	۱۳/۱۳
۵	۷/۶۰	۱۱/۴۰
۱۰	۶/۵۸	۱۰/۲۳
۲۰	۵/۲۳	۸/۲۸
۳۰	۴/۵۸	۷/۷۳
۴۰	۳/۹۰	۷/۱۰
۵۰	۳/۶۳	۶/۶۳
۶۰	۳/۳۰	۷/۵۲

جدول ۲ خصوصیات پخت آمیزه‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۳۱].

اجزا و پارامترها	مقدار		
	ACM	RCM	CM
SBR-1502	۸۰	۸۰	۱۰۰
نانورس	۲۴	۲۴	-
دوده N330	۵۰	۴۶	۵۰
$t_{90}$ (min)	۱۰/۴	۱۰/۵	۹/۲
$M_L$ (dNm)	۲۱/۴	۲۰/۸	۱۸/۴
$M_H$ (dNm)	۶۱/۱	۶۱/۶	۶۳/۱
$\Delta M$ (dNm)	۳۹/۷	۴۰/۸	۴۴/۷

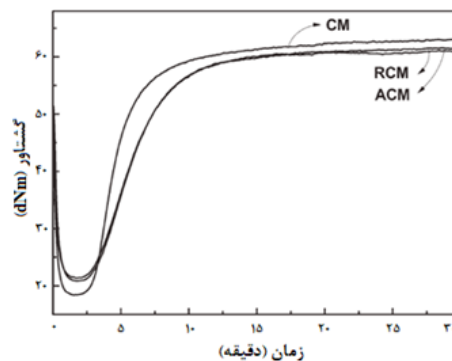
گزارش آن‌ها مقدار بهینه‌ی افزودن نانورس به SBR به‌منظور بهبود خواص مکانیکی ۶ phr است و افزودن بیش از این مقدار موجب تضعیف خواص مکانیکی می‌شود. هم‌چنین اثر افزودن دوده N330 به نانوکامپوزیت SBR/نانورس حاوی ۶ phr از Cloisite 15A بررسی شد. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی بهینه‌ی کامپوزیت هیبرید SBR/نانورس/دوده در مقدار ۶ phr از Cloisite 15A و ۲۵ phr دوده N330 حاصل می‌شود. خواص کششی و سختی نمونه‌ها در جدول (۳) جمع‌آوری شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانورس به SBR سبب بهبود خواص مکانیکی شده است، اما افزودن بیش از ۶ phr نانورس به دلیل تجمع نانوذرات و ایجاد ساختار ناهمگن خواص را تضعیف کرده است. از طرفی، افزودن دوده سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت SBR/نانورس شده است؛ به طوری که افزودن ۱۰ phr دوده باعث افزایش استحکام کششی نانوکامپوزیت SBR حاوی ۶ phr نانورس از ۳/۸۵ به ۹/۴۲ مگاپاسکال شده است. ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست نیز با افزودن دوده به نانوکامپوزیت بهبود یافته، اما در نمونه‌های هیبرید افزایش مقدار دوده سبب کاهش ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست شده است.

احمدی و همکارانش [۳۷]، خواص مکانیکی کامپوزیت SBR آلیاژشده با لاستیک طبیعی اپوکسید (ENR) و تقویت‌شده با سامانه‌ی هیبرید نانورس/دوده را بررسی کردند. در این مطالعه از SBR-۱۵۰۲، نانورس Cloisite 15A و دوده N330 استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون کشش حاکی از آن بود که بهترین خواص کششی در کامپوزیت هیبرید حاوی ۵ phr نانورس و

است که نانوذرات رس، عوامل پخت را به سطح خود جذب کرده و چگالی اتصالات عرضی را کاهش می‌دهد [۳۲، ۳۳]. استفاده از پرکننده‌های با مدول زیاد در ابعاد نانو، می‌تواند خواص مکانیکی آمیزه را بهبود بخشد [۳۴]. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه لاستیکی به عوامل مختلفی از جمله برهم‌کنش لاستیک-پرکننده، شرایط آمیزه‌سازی، ریزساختار و مقدار پرکننده بستگی دارد [۳۵، ۳۶].

## ۶ خواص فیزیکی و مکانیکی

گوپو همکاران [۳۶]، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های هیبریدی SBR/نانورس/دوده تهیه‌شده با استفاده از روش اختلاط مذاب را مورد بررسی قرار دادند. در پژوهش مذکور از لاستیک SBR-۱۵۰۲، نانورس Cloisite 15A و دوده N330 استفاده شد. طبق



شکل ۸ نمودار پخت آمیزه‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۳۱].

جدول ۳ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس و کامپوزیت‌های هیبرید SBR/نانورس/دوده [۳۶].

نمونه‌ها	مدول ۵۰٪ (MPa)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)	سختی (Shore A)
SBRN0C0	۰/۴۲	۱/۴۵	۳۳۴	۴۵
SBRN3C0	۰/۷۳	۲/۱۲	۳۷۲	۵۰
SBRN6C0	۰/۸۶	۳/۸۵	۴۶۰	۵۲
SBRN10C0	۰/۸۷	۳/۸۹	۴۶۷	۵۳
SBRN6C10	۰/۹۰	۹/۴۲	۵۰۳	۵۴
SBRN6C17	۰/۹۵	۱۲/۳۳	۴۸۹	۵۷
SBRN6C20	۰/۹۷	۱۵/۷۹	۴۷۶	۶۰
SBRN6C25	۱/۱۳	۲۰/۱۸	۴۶۵	۶۳
SBRN6C30	۱/۱۹	۲۱/۰۰	۴۶۲	۶۵

SBR= SBR-1502, N= Nanoclay-Cloiste 15A, C= CB-N330

ترتیب به میزان ۴۸٪، ۷۱٪ و ۴۷٪ شده است. این بهبود قابل توجه خواص مکانیکی به افزایش برهم‌کنش‌های پرکننده-بستر نسبت داده شده است.

شکل (۹) نمودار تنش-ازدیاد طول کامپوزیت SBR/دوده را با و بدون نانورس نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن ۴ phr نانورس به کامپوزیت، سبب بهبود استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و مدول کشش شده است که نشان‌دهنده‌ی تأثیر قابل توجه نانورس بر خواص نهایی کامپوزیت SBR/دوده است [۳۸].

در پژوهشی دیگر هی و همکارانش [۳۹]، بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده مطالعه کردند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش میزان رس خواص مکانیکی افت می‌کند. در این پژوهش از SBR-۱۵۰۲، خاک رس سدیم‌مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده شد. خواص

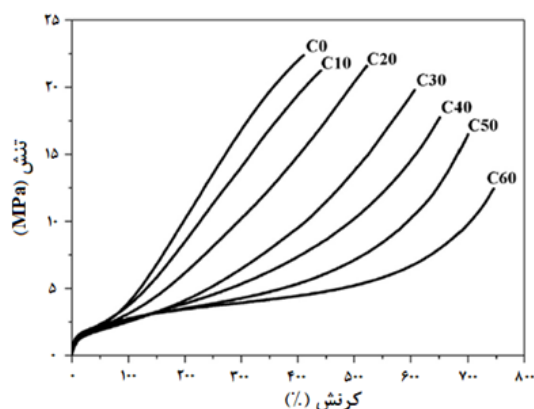
۲۰ phr دوده به دست می‌آید و افزودن بیش از این مقادیر پرکننده، موجب تضعیف خواص مکانیکی شده است.

در پژوهشی دیگر تأثیر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی کامپوزیت SBR/دوده توسط مایتی و همکارانش [۳۸]، مورد بررسی قرار گرفت. خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، مدول ۵۰٪ و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست نمونه‌های لاستیک خالص، کامپوزیت SBR/دوده، نانوکامپوزیت SBR/نانورس و کامپوزیت هیبرید SBR/نانورس/دوده در جدول (۴) آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن نانورس به لاستیک خالص، سبب بهبود خواص مکانیکی شده است. از طرفی استفاده از کامپوزیت هیبرید/نانورس/دوده خواص مکانیکی برتری نسبت به نانوکامپوزیت نشان داده است؛ به طوری که افزودن ۲۰ phr دوده به نانوکامپوزیت، سبب افزایش مدول ۵۰٪، استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست به

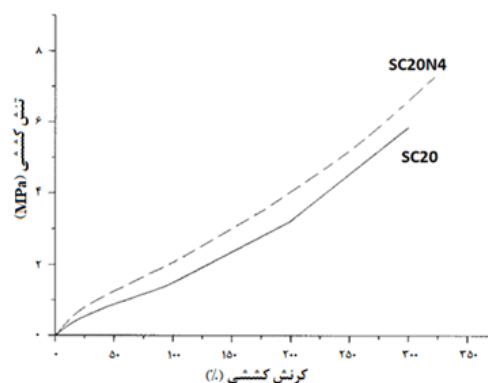
جدول ۴ خواص مکانیکی لاستیک SBR، نانوکامپوزیت SBR/نانورس و کامپوزیت هیبرید SBR/نانورس/دوده [۳۸].

نمونه	مدول ۵۰٪ (MPa)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)
SBR	۰/۶۶	۱/۲۰	۱۵۴
SBROC4	۰/۷۸	۲/۵۰	۹۴
SBRHAF20	۰/۹۰	۵/۹۰	۳۰۰
SBRHAF20OC4	۱/۵۰	۸/۶۰	۳۳۸

SBR= SBR-1502, HAF= CB-N330, OC= Organoclay



شکل ۱۰ منحنی تنش-ازدیاد طول نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده [۳۹].



شکل ۹ نمودار تنش-ازدیاد طول کامپوزیت SBR/CB را با و بدون نانورس [۳۸].

تنش در انتهای ذرات رس شود. با این وجود افزودن ذرات دوده، می‌تواند مناطق تقویت‌نشده بین صفحات خاک رس را پر کرده و منجر به انتقال مؤثر تنش شود [۴۰].

پراوین و همکارانش [۴۱]، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های هیبریدی بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با دوده و نانورس را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها از SBR-۱۵۰۲، نانورس مونت‌موریلونیت و دوده N330 استفاده کردند. خواص مکانیکی لاستیک خالص، نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانورس و نانوکامپوزیت هیبرید حاوی ترکیبی از تقویت‌کننده‌های نانورس/دوده در جدول (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌ی SBR حاوی ترکیبی از نانورس و دوده، سبب افزایش قابل توجه خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها شده است؛ به طوری که اضافه کردن ۵ phr نانورس به نمونه‌ی SBR حاوی ۲۰ phr دوده، استحکام کششی را به ۱۵/۸ مگاپاسکال رسانده است. این مقدار دقیقاً ۱۸٪ بیشتر از مقدار استحکام کششی نمونه‌ی SBR حاوی ۲۰ phr

مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده در جدول (۵) ارائه شده و منحنی تنش-ازدیاد طول نانوکامپوزیت‌ها در شکل (۱۰) نشان داده شده است. با افزایش مقدار رس در نانوکامپوزیت‌ها، استحکام کششی کاهش و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست افزایش یافته است. از طرفی تنش در کرنش ۱۰۰٪ و سختی، ابتدا کاهش یافته و هنگامی که مقدار رس به ۳۰ phr برسد، تقریباً ثابت می‌شود. در طی فرایند کشش، زنجیر SBR تحت تأثیر لغزش ذرات پرکننده کشیده می‌شود. به طوری که برهم‌کنش قوی بین پرکننده و لاستیک، منجر به کاهش لغزش و افزایش تنش لازم به منظور شکست زنجیر می‌شود. خاک رس، به عنوان پرکننده‌ی معدنی بوده و برهم‌کنش بین صفحات خاک رس و زنجیر پلیمر، ضعیف‌تر از برهم‌کنش بین ذرات دوده و زنجیر پلیمر است. ناهم‌آوری ساختاری نانوکامپوزیت لاستیک/رس بسیار قابل توجه بوده که به طور عمده به نسبت منظر بالای نانورس مربوط است. چنین ناهم‌گونی ساختاری ممکن است منجر به افزایش تمرکز

جدول ۵ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس/دوده [۳۹].

مقدار							اجزا و خواص
C60	C50	C40	C30	C20	C10	C0	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR
۶۰	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	-	نانورس
-	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	دوده
۷۷	۷۷	۷۶	۷۵	۷۶	۷۸	۷۹	سختی (Shore A)
۲/۸	۲/۷	۲/۷	۲/۵	۳/۱	۳/۶	۳/۹	تنش در کرنش ۱۰۰٪ (MPa)
۱۲/۴	۱۶/۴	۱۷/۸	۱۹/۸	۲۱/۶	۲۱/۲	۲۲/۴	استحکام کششی (MPa)
۷۴۸	۷۰۶	۶۵۴	۶۱۳	۵۲۶	۴۴۶	۳۷۴	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)

جدول ۶ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۴۱].

مقدار									اجزا و خواص
20B	15B	10B	5B	20C	15C	10C	5C	لاستیک	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR
۲۰	۱۵	۱۰	۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	-	نانورس
۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	-	-	-	-	-	دوده
۱۹/۱	۱۸/۲	۲۱/۸	۱۵/۸	۹/۵	۳/۴	۲/۶	۱/۸	۱/۸	استحکام کششی (MPa)
۷۰۷	۶۵۷	۶۴۶	۶۲۸	۸۲۱	۴۹۶	۳۱۶	۲۶۶	۲۱۹	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)
۵/۵۷	۵/۱۹	۶/۱۱	۴/۰۰	۲/۳۱	۲/۱۶	۲/۴۰	۲/۰۰	۱/۳۸	تنش در کرنش ۱۰۰٪ (MPa)

به دلیل تجمع (Agglomeration) نانوذرات رس سبب افت خواص می‌شود. اثر نانوذرات رس بر خواص کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و سختی نانوکامپوزیت‌های هیبرید در دمای اتاق، مورد بررسی قرار گرفت که مقادیر آن در جدول (۸) نشان داده شده است. نمونه‌ی بدون نانوذرات با افزایش مقدار دوده تا ۲۰ phr در لاستیک SBR، استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و سختی را به ترتیب به میزان ۱۹/۸۹ مگاپاسکال، ۶۵۵٪ و ۶۱ shore A بهبود داده است. افزودن بیش از ۲۰ phr دوده منجر به تجمع پرکننده شده که این تجمع‌ها نقش مانع حرکت زنجیره‌های مولکولی لاستیک SBR را ایفا می‌کنند و در نتیجه منجر به شروع شکست در اثر ایجاد تنش

جدول ۷ خصوصیات مکانیکی آمیزه‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس و دوده [۳۱].

مقدار			اجزا و پارامترها
ACM	RCM	CM	
۸۰	۸۰	۱۰۰	SBR-1502
۲۴	۲۴	-	نانورس
۵۰	۴۶	۵۰	دوده N330
۲/۵	۲/۲	۲/۰	تنش در کرنش ۱۰۰٪ (MPa)
۲۱/۷	۲۰/۳	۱۹/۴	استحکام کششی (MPa)
۵۵۶	۵۵۳	۴۷۳	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)
۷۴	۷۳	۷۰	سختی (Shore A)

۲۰ دوده است. حداکثر استحکام کششی می‌تواند در نمونه‌ی SBR حاوی ۱۰ phr نانورس و ۲۰ phr دوده به میزان ۲۱/۸ مگاپاسکال به دست آید که نشان‌دهنده‌ی اثر هم‌افزایی (- Syner-gistic Effect) بین دوده و نانورس است. آرایش‌یابی لایه‌ای نانورس منجر به لغزش زنجیرها و جلوگیری از شکستن مولکول‌ها تا کرنش‌های بالاتر می‌شود، درحالی‌که لاستیک محدود به ساختار دوده تنها به افزایش مدول و استحکام کمک می‌کند.

در پژوهشی دیگر ژبانهوا و همکارانش [۳۱]، اثر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی آمیزه‌های SBR تقویت‌شده با دوده را مورد بررسی قرار دادند. خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها در جدول (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام کششی و تنش در کرنش ۱۰۰٪ نمونه‌های RCM و ACM کمی بیشتر از نمونه‌ی CM است. در مقایسه با CM، افزودن ۴ phr نانورس باعث افزایش قابل‌توجهی در سختی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست نمونه‌های RCM و ACM می‌شود، درحالی‌که افزودن دوده تأثیر کمی بر سختی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست داشته است؛ بنابراین نقش نانورس بسیار متفاوت از دوده است. هم‌چنین در سامانه‌های مورد بررسی نتایج مشابهی به دست آمد. به‌طوری‌که ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست به‌طور قابل‌توجهی با افزودن نانورس برای نمونه‌های RCM و ACM افزایش یافت، درحالی‌که تنش در ۱۰۰٪ ازدیاد طول به مقدار کمی افزایش یافت.

سینگ و همکارانش [۴۲]، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های هیبرید SBR تقویت‌شده با دو پرکننده‌ی نانورس و دوده را مورد ارزیابی قرار دادند. گزارش شد که افزودن ۵ phr نانورس موجب بهبود خواص مکانیکی شده و افزودن بیش از این مقدار



دارای دو جز گرانرو و کشسان است که پسماند به دلیل وجود جز گرانرو است که اتلاف انرژی وارده را به همراه دارد [۴۳]. همان‌طور که اشاره شد، از آن‌جا که لاستیک‌های تقویت‌شده دارای رفتار گرانروکشسان هستند، طی چرخه‌ی بارگذاری-باربرداری انرژی تلف می‌کنند. این اتلاف انرژی به پسماند معروف است. وو و همکارانش [۲۶]، اثر افزودن نانورس را بر اتلاف پسماند نمونه-های SBR/نانورس/دوده مورد بررسی قرار دادند. ازدیاد طول نمونه‌ها تا ۲۰٪ انجام و درصد پسماند، از طریق رابطه‌ی زیر محاسبه شد: ×

$$H = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \times 100 \quad (1)$$

که در رابطه‌ی فوق،  $F_1$  و  $F_2$  مساحت سطح زیر نمودار هنگام کشش و برگشت است.

درصد پسماند نمونه‌ها در جدول (۹) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانورس به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده، امکان اتلاف انرژی افزایش یافته و بنابراین درصد پسماند افزایش می‌یابد؛ به طوری که نمونه‌ی C5 حدود ۱/۵ برابر بیشتر از نمونه C0 درصد پسماند نشان داده است.

در پژوهشی دیگر سادهو و همکارانش [۴۴]، اثر افزودن نانورس

می‌شود. به‌طور مشابه، افزایش مقدار نانورس تا ۵ phr در لاستیک SBR با مقدار ثابت ۲۰ phr دوده، استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و سختی را به ترتیب به میزان ۲۶/۵۴، ۷۸٪ و Shore A ۶۲ بهبود داده است. افزودن بیش از ۵ phr نانورس منجر به تجمع پرکننده شده که این تجمع‌ها مانع از حرکت زنجیرهای مولکولی لاستیک SBR و در نتیجه منجر به شروع شکست در اثر ایجاد تنش می‌شود.

## ۷ رفتار پسماند (Hysteresis)

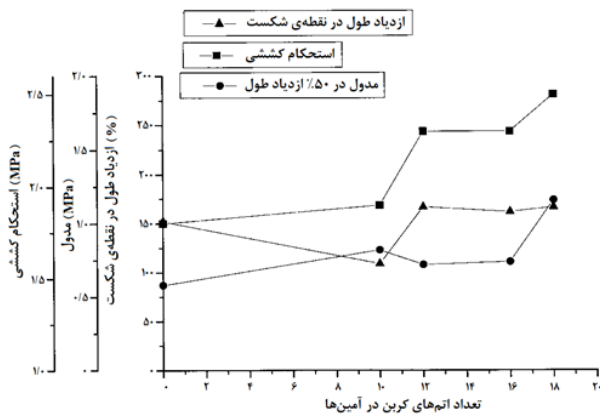
لاستیک‌های مورد استفاده در کاربردهای مهندسی عمدتاً حاوی مقدار زیادی از پرکننده‌های پراکنش‌یافته در زمینه‌ی لاستیک به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و کاهش هزینه هستند. درحالی‌که لاستیک‌های بدون پرکننده تقریباً رفتاری کاملاً کشسان از خود نشان می‌دهند، لاستیک‌های حاوی مقدار زیاد پرکننده پاسخ چرخه‌ای پیچیده‌ی وابسته به زمان را نشان می‌دهند که به‌صورت پسماند بیان می‌شود. در بارگذاری چرخه‌ای لاستیک‌های پر شده، ممکن است مقداری گرما تولید و بسته به میزان اتلاف حرارت، به افزایش دما منتهی شود. انرژی گرمایی که در طول چرخه تخلیه می‌شود، ناشی از تبدیل بخش زیادی از انرژی مکانیکی است که به‌علت اختلاف تنش بین بارگذاری و باربرداری در طی کشش است. لاستیک پر شده

جدول ۸ خواص مکانیکی SBR خالص، SBR تقویت‌شده با دوده و نانوکامپوزیت هیبرید SBR تقویت‌شده با نانورس و دوده [۴۲].

نمونه	SBR	نانورس	دوده	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست (%)	سختی (Shore A)
SBRN0C0	۱۰۰	-	-	۲/۰	۵۱۰	۴۸
SBRN0C10	۱۰۰	-	۱۰	۸/۴۲	۵۵۶	۵۶
SBRN0C15	۱۰۰	-	۱۵	۱۲/۸۰	۵۸۳	۵۸
SBRN0C20	۱۰۰	-	۲۰	۱۹/۸۹	۶۵۵	۶۱
SBRN0C25	۱۰۰	-	۲۵	۱۸/۸۶	۶۴۰	۵۹
SBRN0C30	۱۰۰	-	۳۰	۱۸/۲۴	۶۳۶	۵۹
SBRN3C20	۱۰۰	۳	۲۰	۲۰/۲۸	۷۰۵	۶۱
SBRN5C20	۱۰۰	۵	۲۰	۲۶/۵۴	۷۸۰	۶۲
SBRN7C20	۱۰۰	۷	۲۰	۲۴/۲۰	۷۴۵	۶۰
SBRN10C20	۱۰۰	۱۰	۲۰	۲۳/۳۸	۷۲۲	۶۰
SBRN12C20	۱۰۰	۱۲	۲۰	۲۲/۲۵	۷۱۴	۵۹

جدول ۹ درصد پسماند نانوکامپوزیت های SBR/نانورس/دوده [۲۶].

مقدار				اجزا و پارامترها
C5	C4	C2	C0	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR-1502
۵	۴	۲	-	نانورس
۲۵	۲۶	۲۸	۳۰	دوده N330
۶/۷	۶/۵	۶/۳	۶/۱	F <sub>1</sub> (cm <sup>2</sup> )
۵/۲	۵/۱	۵/۲	۵/۱	F <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> )
۲۲/۴	۲۱/۵	۱۷/۵	۱۶/۴	H (%)



شکل ۱۱ تغییرات خواص مکانیکی با افزایش مقدار نانورس برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی SBR [۴۴].

زیر منحنی یا به عبارت دیگر کار مورد نیاز برای شکست زنجیرهای لاستیک می‌شود. در پژوهشی دیگر گائو و همکارانش [۴۳]، بر روی خواص پسماند آمیزه SBR تقویت‌شده با دوده کار کردند و گزارش دادند که با توجه به خستگی ناشی از نرم‌شوندگی در اثر تنش، پسماند در طی چند چرخه‌ی اول خیلی بزرگ‌تر از چرخه‌های بعدی است. در واقع، همان‌طور که در شکل (۱۲) نشان داده شده‌است، بیشترین کاهش در تخریب مکانیکی در طی چند چرخه‌ی ابتدایی رخ می‌دهد. پس از این کاهش سریع، تخریب مکانیکی به سمت وضعیت ثابت میل می‌کند که سرعت افت آن با افزایش چرخه‌های کشش کاهش می‌یابد.

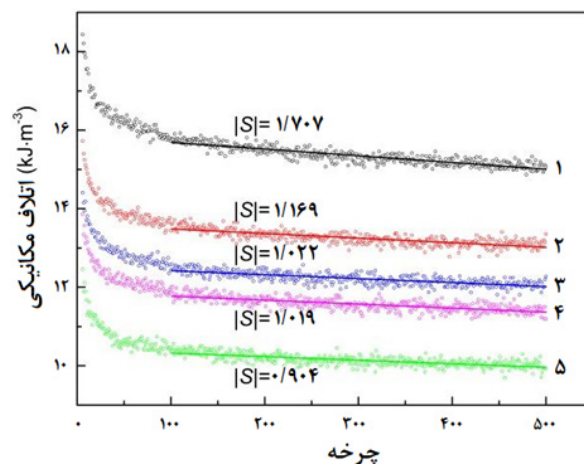
### نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی اثر مقدار نانوپرکننده و شرایط فرایندی بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند آمیزه‌ی هیبرید بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس Cloisite 15A و دوده

جدول ۱۰ مقدار کار انجام‌شده، مدول در ۵۰٪ ازدیاد طول و اتلاف پسماند برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی SBR و تقویت‌شده با نانورس [۴۴].

مقدار					اجزا و خواص
SBROC16	SBROC8	SBROC4	SBROC2	SBR	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SBR
۱۶	۸	۴	۲	-	نانورس
۲۳۰۴	۳۲۳	۹۱۱	۴۳۰	۲۸۴	کار (J/m <sup>2</sup> )
۱/۱۰	۱/۰۳	۰/۷۸	۰/۸۰	۰/۶۶	مدول ۵۰٪ (MPa)
۲۲	۱۲	۷	۹	-	پسماند (J/m <sup>2</sup> × 10 <sup>-3</sup> )

نمودارهای پخت نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانورس به لاستیک SBR، زمان برشتگی، زمان تکمیل پخت و اختلاف گشتاور ( $\Delta M$ ) کاهش و سرعت پخت و حداقل گشتاور (ML) افزایش خواهد یافت. در نمونه‌های SBR تقویت‌شده با هیبرید نانورس/دوده، افزایش مقدار دوده منجر به کاهش قابل توجه زمان برشتگی و زمان تکمیل پخت و افزایش قابل توجه سرعت پخت به دلیل سطح فعال، حداکثر گشتاور (ML) و اختلاف گشتاور می‌شود. هم‌چنین آزمون کشش این نانوکامپوزیت‌ها بیانگر بهبود خواص مکانیکی با افزایش مقدار نانوذرات تا مقدار بهینه (۵-۱۰ phr) است. با این حال، در مقادیر بالاتر نانورس خواص مکانیکی به دلیل تجمع نانوذرات و ایجاد ساختار ناهمگن، ضعیف می‌شود. بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های SBR تقویت‌شده با هیبرید نانورس/دوده نیز بیانگر بهبود قابل توجه استحکام کشش، مدول کشش، سختی و ازدیاد طول با افزایش مقدار دوده تا نقطه‌ی بهینه (۲۰-۲۵ phr) خواهد بود. آرایش یابی لایه‌ای نانورس منجر به لغزش زنجیرها و جلوگیری از شکستن مولکول‌ها تا کرنش‌های بالاتر می‌شود، درحالی‌که لاستیک محدود به ساختار دوده تنها به افزایش مدول و استحکام کمک می‌کند. نمودارهای پسماند نشان می‌دهد که با افزایش تقویت‌کننده‌ها و به‌ویژه دوده، مساحت سطح زیر نمودار تنش-کرنش در حالت بارگذاری-باربرداری به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد.



شکل ۱۲ اتلاف مکانیکی تحت چرخه‌های متعدد بارگذاری برای آمیزه‌ی SBR تقویت‌شده با دوده [۴۳].

تهیه‌شده به روش اختلاط مذاب پرداخته شده‌است. نتایج حاصل از آزمون‌ها بیانگر این است که نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانورس بهترین خواص را ارائه می‌دهد و بنابراین به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌شود. در ادامه از تقویت‌کنندگی نانورس به همراه دوده به‌منظور بهبود خواص SBR بهره‌برده و مقادیر مختلف دوده به نانوکامپوزیت حاوی نانورس حاوی افزوده می‌شود و رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند نمونه‌های حاصل مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند. نتایج حاصل از

## مراجع

1. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V and Lvov Y. , Clay Nanotube-Metal Core/Shell Catalysts for Hydroprocesses., *Chem. Soc. Rev.*, 50, 9240–9277, **2021**.
2. Jawaid M., Chee S. S., Asim M., Saba N. and Kalia S., Sustainable Kenaf/Bamboo Fibers/Clay Hybrid Nanocomposites: Properties, Environmental Aspects and Applications. *J. Cleaner Prod.*, 330, 129938, **2022**.
3. Chen Z., Yu T., Kim Y. H., Yang Z., Li Y and Yu T., Different-Structured Nanoclays Incorporated Composites: Computational and Experimental Analysis on Mechanical Properties., *Compos. Sci. Technol.*, 203, 108612, **2021**.
4. Peixoto D., Pereira I., Pereira-Silva M., Veiga F., Hamblin, M. R., Lvov Y., Liu M and Paiva-Santos A. C., Emerging Role of Nanoclays in Cancer Research, Diagnosis, and Therapy, *Coord. Chem. Rev.*, 440, 213956, **2021**.
5. Huang H., Feng W and Chen Y. , Two-Dimensional Biomaterials: Material Science, Biological Effect and Biomedical Engineering Applications., *Chem. Soc. Rev.*, 50, 11381–11485, **2021**.
6. Pei Y., Wang Y. , Darraf Y., Chang A. Y., Zhao H. ,Liu X. , Liu J. , Lvov Y and Wang S., Confining Sulfur Particles in Clay Nanotubes with Improved Cathode Performance of Lithium–Sulfur Batteries, *J. Power Sources*, 450, 227698, **2020**.
7. Zhu Q., Wang X and Miller J. D., Hydroxyapatite Nanowire-Reinforced Poly (Ethylene Oxide)-Based Polymer Solid Electrolyte for Application in High-Temperature Lithium Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 8954–8960, **2019**.
8. Wang Z., Hu M., Yu X., Li H., Wang Q and Li L., Uniform and Porous Nacre-Like Cellulose Nanofibrils/Nanoclay Composite Membrane as Separator for Highly Safe and Advanced Li-ion Battery, *J. Membr. Sci.*, 637, 119622, **2021**.
9. Padil, Vinod VT, et al. Sustainable and Safer Nanoclay Composites for Multifaceted Applications, *Green Chemistry*, 24 (8), 3081-3114, **2022**.
10. Burak E., James E., Mark., C. Michael Roland. the Science and Technology of Rubber, Elsevier, USA, **2013**.
11. Sun, C., et al., Enhanced Cross-Linking Performances and Carbon Black (CB) Dispersion in Solution Styrene Butadiene Rubber (SSBR) Filled with Triazine-Based Graphdiyne (TGDY), *Composites Science and Technology*, 223, p. 109438, **2022**.
12. Ikeda Y., Kato A., Kohjiya S., Nakajima Y., Rubber Science, Springer, Singapore, 10, 978-981, **2018**.
13. Dhanorkar, R.J., Mohanty S., and Kumar V., Gupta. Synthesis of Functionalized Styrene Butadiene Rubber and Its Applications in Sbr–Silica Composites for High Performance Tire Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (12), 4517-4535, **2021**.
14. Hassanabadi M., et al. Synthesis and Characterization of End-Functionalized Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber and Study the Impact of Silica Dispersion Improvement on the Wear Behavior of the Composite. *Polymer testing*, 85, 106431, **2020**.
15. Khan A., et al. Preparation of Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Composite Incorporated with Collagen-Functionalized Graphene Oxide for Green Tire Application. *Gels*, 8 (3), 161, **2022**.
16. Franco-Urquiza, Edgar Adrian. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Essential Work of Fracture, *Polymers*, 13 (15), 2399, **2021**.
17. Naito, M., Yokoyama, T., Hosokawa, K., & Nogi, K. (Eds.). Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier, Japan, **2018**.
18. Thomas S., Stephen R., Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications, John Wiley & Sons, India, **2010**.
19. Omanović-Miklićanin, Enisa, et al. Nanocomposites: A Brief Review. *Health and Technology*, 10 (1), 51-59, **2020**.
20. de Oliveira, A. Dantas, and C. Augusto Gonçalves Beatrice. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller, *Nanocomposites-Recent Evolutions*, 103-104, **2018**.
21. Hiremath, A., et al. Nanoparticles Filled Polymer Nanocomposites: A Technological Review. *Cogent Engineering*, 8 (1), 1991229, **2021**.
22. Zhan Y., Wu J., Xia H., Yan N., Fei G., Yuan G. , Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 590–602, **2011**.
23. Ismail M.N., Khalaf A.I., Styrene–Butadiene Rubber/ Graphite Powder Composites: Rheometrical, Physicomechanical, and Morphological Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 298–304, **2011**.
24. Varghese T. V, Kumar H.A., Anitha S.,Ratheesh S. ,Rajeev R.S., Rao V.L., Reinforcement of Acrylonitrile Butadiene Rubber Using Pristine Few Layer Graphene and Its Hybrid Fillers, *Carbon*, 61, 476–486, **2013**.
25. Litvinov v, Steeman P.A.M., EPDM–Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution 1H NMR, *Macromolecules*, 32, 8476–8490, **1999**.
26. Wu Y., Zhao W., Zhang L., Improvement of Flex-Fatigue Life of Carbon-Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber by Ad-

- dition of Nanodispersed Clay, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 944–949, **2006**.
27. Hosseini S.M., Razzaghi-Kashani M., Vulcanization Kinetics of Nano-Silica Filled Styrene Butadiene Rubber, *Polymer*, 55, 6426–6434, **2014**.
28. Mayasari H.E., Yuniari A., Effect of Vulcanization System and Carbon Black on Mechanical and Swelling Properties of EPDM Blends, *Majalah Kulit, Karet dan Plastik*, 32(1), 59-64, **2016**.
29. Farida E., Bukit N., Ginting E. M., & Bukit B. F. The Effect of Carbon Black Composition in Natural Rubber Compound. *Case Studies in Thermal Engineering*, 16, 100566, **2019**.
30. Allahbakhsh A., Mazinani S., Kalae M.R., Sharif F., Cure Kinetics and Chemorheology of EPDM/Graphene Oxide Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 563, 22–32, **2013**.
31. Ma J. , Wang Y., Zhang L., Wu Y., Improvement of Cutting and Chipping Resistance of Carbon Black-Filled Styrene Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 3484–3489, **2012**.
32. Azizli M. J., et al, Studying the Roles of Nanoclay and Blend Composition on the Improved Properties of Natural Rubber/Chloroprene Composites. *Polymer Composites*, 39 (5), 1562-1574, **2018**.
33. Zachariah A.K., Chandra A.K., Mohammed P.K., & Thomas, S, Vulcanization Kinetics and Mechanical Properties of Organically Modified Nanoclay Incorporated Natural and Chlorobutyl Rubber Nanocomposites. *Polymer Testing*, 76, 154-165, **2019**.
34. Karimtehrani M., Namin P.E., Ghasemi I., Functionalization of Graphene Nanoplatelet and the Shape Memory Properties of Nanocomposite Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly (vinyl chloride)/Graphene Nanoplateletes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*, 30, 287–297, **2017**.
35. Paran S.M.R., Naderi G. , Ghoreishy M.H.R., Microstructure and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR/HNT, *Polymer Composites*, 38, **2017**.
36. Gopi J.A., Patel S.K., Chandra A.K., Tripathy D.K., SBR-Clay-Carbon Black Hybrid Nanocomposites for Tire Tread Application, *Journal of Polymer Research*, 18, 1625–1634, **2011**.
37. Ahmadi-Shooli S. , Tavakoli M., The Properties of SBR/ENR50 Blend Containing Nanoclay/Carbon Black Dual Filler System Cured by Electron Beam, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 30, 127–137, **2017**.
38. Maiti M., Sadhu S., Bhowmick A.K., Effect of Carbon Black on Properties of Rubber Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 443–451, **2005**.
39. He S.J. , Wang Y.-Q., Xi M.M., Lin J. , Xue Y. , Zhang L.Q., Prevention of Oxide Aging Acceleration by Nano-Dispersed Clay in Styrene-Butadiene Rubber Matrix, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1773–1779, **2013**.
40. Liu Y., Li L., Wang Q., Zhang X., Fracture Properties of Natural Rubber Filled with Hybrid Carbon Black/Nanoclay, *Journal of Polymer Research*, 18, 859–867, **2011**.
41. Praveen S. , Chattopadhyay P.K., Albert P., 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*, 40, 309–316, **2009**.
42. Singh R. , Shah M. D., Jain S. K., Shit S. C., Giri R., Elastomeric Composite: Mechanical and Thermal Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR) Based on Carbon Black and Nanoclay, *Journal of Information Knowledge and Research in Mechanical Engineering*, 2, 515-521, **2013**.
43. Guo Q., Zaïri F., Baraket H., Chaabane M., Guo X., Pre-Stretch Dependency of The Cyclic Dissipation in Carbon-Filled SBR, *European Polymer Journal*, 96, 145–158, **2017**.
44. Sadhu S., Bhowmick A.K., Effect of Chain Length of Amine and Nature and Loading of Clay on Styrene-Butadiene Rubber-Clay Nanocomposites, *Rubber Chemistry and Technology*, 76, 860–875, **2003**.