

The Properties of SBR/ENR50 Blend Containing Nanoclay/Carbon Black Dual Filler System Cured by Electron Beam

Sima Ahmadi-Shooli and Mitra Tavakoli*

Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Yazd University,
P.O. Box: 89195-741, Yazd, Iran

Received: 19 September 2016, accepted: 12 February 2017

ABSTRACT

Nanocomposites based on an SBR/ENR50 rubber blend with the blend ratio of 50/50 using Cloisite 15A nanoclay (5 and 10 phr) and carbon black (20 phr) were prepared by melt mixing process. The rubber compounds were crosslinked by electron beam irradiation process at 50 and 100 kGy doses. A reference sample containing carbon black at 35 phr was prepared using a conventional sulphur curing system. The gel content of the samples was specified using gel fraction measurement. The results showed the maximum gel content for the sample having 5 phr nanoclay and 20 phr carbon black. The dynamic mechanical properties, including the storage modulus, loss modulus, and loss factor, of the nanocomposites were evaluated using dynamic mechanical analysis (DMA) tests. The results indicated that, in spite of a well dispersed nanoclay in samples containing 10 phr nanoclay and 20 phr carbon black, a minimum loss factor was observed in the sample containing 5 phr nanoclay and 20 phr carbon black at 100 kGy. On the other hand, the storage modulus of the reference sample was found to be higher than that of the sample with 5 phr nanoclay and 20 phr carbon black. The mechanical properties, including the tensile strength, stress at 100%, 200%, and 300% elongation and the percentage of elongation were measured by a tensile machine. The results showed an increase in tensile strength and the stress at different elongations for a sample with 5 phr nanoclay and 20 phr carbon black compared to the reference sample. In the corresponding SEM images of the samples having nanoclay and carbon black irradiated at 100 kGy a significantly higher surface roughness was observed.

Keywords:

epoxidized natural rubber,
styrene butadiene rubber,
carbon black,
nanoclay,
electron beam

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mtavakoli@yazd.ac.ir

Please cite this article using:

Ahmadi-Shooli S. and Tavakoli M., The Properties of SBR/ ENR50 Blend Containing Nanoclay/Carbon Black Dual Filler System Cured by Electron Beam, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 127-137, 2017.

مطالعه خواص آمیخته SBR/ENR50 دارای پرکننده دوتایی نانوآکارس و دوده پخت شده با پرتو الکترونی

سیما احمدی شولی، میترا توکلی *

یزد، دانشگاه یزد، پردیس مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۵

چکیده

در این پژوهش، نانوآکامپوزیت‌های برپایه آمیخته لاستیکی SBR/ENR50 با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ دارای ۵ phr و ۱۰ phr نانوآکارس (کلوزیت 15A) و نیز دو نوع تقویت‌کننده نانوآکارس و ۲۰ phr دوده با روش اختلاط مذاب تهیه شدند. آمیخته‌های لاستیکی به‌وسیله فرایند پرتو الکترونی در دوزهای پرتو دهی ۵۰ و ۱۰۰ kGy شبکه‌ای شدند. برای مقایسه، نمونه مرجع با ۲۵ phr دوده در سامانه پخت گوگردی معمولی تهیه شد. مقدار ژل شدن نمونه‌ها با اندازه‌گیری کسر ژلی مشخص شد. نتایج نشان داد، نمونه دارای ۵ phr نانوآکارس و ۲۰ phr دوده دارای بیشترین مقدار کسر ژلی است. خواص دینامیکی - مکانیکی شامل مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب اتلاف نمونه‌ها با استفاده از آزمون دینامیکی - مکانیکی (DMA) ارزیابی شد. نتایج نشان داد، گرچه پراکنش مناسب در نمونه دارای ۱۰ phr نانوآکارس و ۲۰ phr دوده وجود دارد. اما، کاهش بیشینه ضریب اتلاف در نمونه دارای ۵ phr نانوآکارس و ۲۰ phr دوده در دوز پرتو دهی ۱۰۰ kGy نسبت به نمونه مرجع مشهود است. در حالی که مدول ذخیره نمونه مرجع از این نمونه بیشتر است. خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، تنش در ازدیاد طول‌های ۲۰۰، ۱۰۰ و ۳۰٪ و درصد ازدیاد طول نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کشش ارزیابی شد. نتایج خواص مکانیکی شامل افزایش استحکام کششی و تنش در ازدیاد طول‌های مختلف در نمونه دارای ۵ phr نانوآکارس و ۲۰ phr دوده نسبت به نمونه مرجع نتایج پیشین را تأیید کرد. در تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های دارای دو پرکننده دوده و نانوآکارس در دوز پرتو دهی ۱۰۰ kGy زبری سطح بیشتری مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی

لاستیک طبیعی اپوکسید شده،

لاستیک استیرن بوتادی‌ان،

دوده،

نانوآکارس،

پرتو الکترونی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mtavakoli@yazd.ac.ir

مقدمه

سال‌هاست، آمیخته‌کردن الاستومرها برای بهبود خواص فیزیکی، عمر سرویس، تسهیل در فرایندپذیری یا برای اهداف اقتصادی مانند کاهش قیمت محصول در صنعت انجام می‌شود [۱]. از میان آمیخته‌های الاستومری مختلف، آمیخته SBR/NR بیشترین کاربرد را دارد. اپوکسیدکردن NR نیز جایگاه ویژه‌ای در بازار الاستومر پیدا کرده است. این لاستیک طبیعی اصلاح شده (ENR)، مقاومت به روغن را بهبود بخشیده، قابلیت نفوذ هوا را کاهش و Tg و قطبیت را نیز افزایش می‌دهد. این لاستیک در بسیاری از کاربردها مانند لوله‌ها، آب‌بندی‌ها، کیسه‌ها، آج تایر، ضدلرزش‌ها و چسب‌ها کاربرد دارد [۲]. همچنین، ENR می‌تواند قابلیت ترمزگیری و مقاومت غلتشی تایر را نیز بهبود بخشد [۳].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل بهبود شایان توجه ایجاد شده در ویژگی‌های آن‌ها، توجه پژوهشگران را از دو نظر پژوهش‌های بنیادی و کاربردی به خود جلب کرده است. اثر تقویت‌کنندگی قابل توجه نانوذرات حتی در مقادیر کم، ناشی از پراکنش مناسب آن‌ها در مقیاس نانو و سطح تماس بسیار زیاد آن‌هاست. تقویت پلیمرها با ذرات نانومقیاس یکی از امیدبخش‌ترین شیوه‌هایی است که قابلیت تولید مواد کارآمد را ممکن می‌سازد.

در جدیدترین پژوهش‌ها، استفاده هم‌زمان از دو پرکننده در بستر پلاستیک‌ها [۴] و کائوچوها [۵-۹] بررسی شده است. براساس نتیجه‌های به دست آمده می‌توان پی‌برد که کارایی یک تقویت‌کننده برای بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی سامانه‌های لاستیکی به درجه پراکندگی پرکننده در بستر پلیمری، بسیار حساس است [۱۰]. تلاش‌ها برای بهبود هر چه بیشتر ویژگی‌های کائوچوها با استفاده از نانوذرات همچنان ادامه دارد. از گذشته تا به حال دوده به عنوان مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین پرکننده تقویتی در صنعت لاستیک شناخته شده که با توجه به مشکلات مربوط به آن همچون آلودگی و سیاه رنگ‌بودن و مقدار مصرف زیاد آن در آمیخته‌ها (۳۵-۴۵ phr) برای تقویت بستر لاستیکی، پژوهشگران را برای یافتن جایگزینی مناسب برای آن تشویق کرده است [۱۱-۱۳]. تلاش‌ها برای بهبود هر چه بیشتر خواص پلیمرها با استفاده از نانوخاکرس همچنان ادامه دارد [۱۴-۱۶]. در این راستا، استفاده هم‌زمان از دوده و نانوخاکرس اصلاح شده [۱۷-۲۰]، دوده و گرافن اکسید [۲۱] و نیز دوده و سیلیکا برای تولید تایرهای سواری [۲۲] گزارش شده است.

از طرف دیگر، خواص و عملکرد محصول لاستیکی به شرایط پخت بستگی دارد. بنابراین، برای بهینه‌کردن خواص لاستیک به روش‌های مختلف پخت نیاز است تا محصول لاستیکی در طول

عمر سرویس خود، به‌طور رضایت‌بخش و مطلوب عمل کند [۲۳]. پخت لاستیک به‌کمک سامانه پخت گوگردی و پراکسیدی متداول است. ویژگی رایج سامانه‌های پخت این است که همگی به انرژی فعال‌سازی با دمای زیاد (۱۶۰°C-۱۵۰) نیاز دارند و ممکن است خواص نهایی محصول را با مجموعه‌ای از واکنش‌های جانبی کنترل نشده تحت تاثیر قرار دهند [۲۴]. در نتیجه، پرتوهای الکترونی و گاما به‌طور گسترده به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های شیمیایی قدیمی شبکه‌ای‌کردن لاستیک به‌شمار می‌آید. فرایند پرتودهی، زمان پخت و مصرف انرژی را کاهش داده و از لحاظ زیست‌محیطی نیز روش ایمنی محسوب می‌شود. به عبارت دیگر، در پخت به‌وسیله پرتو، فرایند پرتودهی در دمای محیط و در زمان کوتاه‌تری در شرایط کنترل شده مثل مقدار و سرعت پرتو و عمق نفوذ انجام می‌شود. این موارد مزایای مهمی را نسبت به سامانه پخت گوگردی دربردارد [۲۵]. نوع اتصال تشکیل شده به‌وسیله پرتودهی (-C-C-) به افزایش خواص مکانیکی بهتری در دماهای سرویس بیشتر منجر می‌شود. همچنین، تابش پرتو الکترونی روی پلیمر، باعث تشکیل رادیکال‌های آزاد از راه گسستن حالت برانگیخته یا واکنش یون‌مولکولی می‌شود. از آنجا که هر دو واکنش پخت یا شکست زنجیر در طول پرتودهی پلیمر رخ می‌دهد [۲۶،۲۷]، استفاده از مقادیر کم افزودنی‌های دارای مونومرهای چندعاملی مانند اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA)، تری‌متیلول تری‌متاکریلات (TMTMA) یا تری‌متیل پروپان تری‌متاکریلات (TMPTMA) می‌تواند به کاهش دوز لازم برای ایجاد اتصالات عرضی کمک کند [۲۸].

Zakaria و همکاران [۲۹] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های SBR-نانوخاکرس و EPDM-نانوخاکرس پخت شده با پرتو الکترونی را در دوزهای پرتودهی مختلف بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند، نانوکامپوزیت‌های SBR در مقدار ۵ phr نانوخاکرس و دوز پرتو ۱۰۰ kGy استحکام کششی بیشتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های EPDM-نانوخاکرس در همان دوز پرتودهی نشان می‌دهند. Sharif و همکاران [۳۰] اثر پرتو الکترونی را بر ساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های NR-نانوخاکرس بررسی کرده و نشان دادند، با پرتو الکترونی، استحکام کششی و کسر ژلی نانوکامپوزیت‌ها در محدوده ۳-۵ phr نانوخاکرس در دوز ۲۵۰ kGy بیشترین مقدار را دارد. Zurina و همکاران [۳۱] اثر پرتو الکترونی را بر خواص آمیخته ENR50/EVA مطالعه کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، دمای Tg به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی در اثر تابش پرتوهای الکترونی تا ۱۰۰ kGy افزایش می‌یابد. [۳۲] Shaltout اثر پرتو الکترونی را روی لاستیک SBR بررسی کرد. وی گزارش کرد، درصد کسر ژلی

ساخت آلمان، رثومتر پخت لاستیک مدل Hiwa900 ساخت ایران، پرس داغ فشاری هیدرولیکی مدل P200P Dr. Collin ساخت آلمان، دستگاه کشش مدل STM20 ساخت شرکت سنتام ایران و دستگاه آزمون دینامیکی - مکانیکی DMA-Triton مدل Tritec2000 ساخت انگلستان به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Vega3 ساخت چک بود. پرتو دهی با پرتو الکترونی در مرکز پرتو فرایند یزد با استفاده از شتاب‌دهنده Rhodotron مدل TT 200 انجام شد.

روش‌ها

برای تهیه نمونه‌ها، از فرایند اختلاط مذاب درون مخلوط‌کن داخلی با چرخنده از نوع بنبوری با دو سرعت مختلف ۶۰ و ۹۰ rpm استفاده شد. دمای اولیه اختلاط ۶۰°C و زمان کل ۱۸ min بود [۳۴]. آمیخته دارای فقط ۳۵ phr دوده در سامانه پخت گوگردی نیز به عنوان نمونه مرجع تهیه شد. پخت آمیخته دارای ۳۵ phr دوده در دمای ۱۶۰°C براساس استاندارد ASTM D 5289 با استفاده از رثومتر پخت لاستیک در سامانه پخت گوگردی معمولی انجام شد. برای کاهش مقدار دوز پرتو دهی از ماده (۴ phr) TMPTMA استفاده شد که با استفاده از آسیاب دوغلتکی به آمیخته‌ها اضافه شد. کدگذاری نمونه‌ها به شکل BNXYC است. B به معنای آمیخته دو لاستیک SBR/ENR50 با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ و X و Y به ترتیب بیانگر مقدار نانوخاک‌رس و دوده در آمیخته است. مقدار دوز پرتو دهی نیز پس از حرف E مشخص شده است. به عنوان مثال، کد BN10C20/E100 بیانگر آمیخته لاستیکی SBR/ENR50 دارای ۱۰ phr نانوخاک‌رس و ۲۰ phr دوده در دوز پرتو دهی ۱۰۰ kGy است. حرف S نیز مربوط به سامانه پخت گوگردی معمولی بوده که پس از کد نمونه مرجع نوشته شده است (BN0C35/S).

فرایند پرتو دهی به وسیله دستگاه شتاب‌دهنده الکترونی از نوع Rhodotron با توان ۱۰۰ kW و انرژی ۱۰ MeV انجام شد. در این دستگاه، میدان الکتریکی در محفظه شتاب قرار دارد و الکترون‌ها به وسیله میدان‌های مغناطیسی، مجدداً برای شتاب بیشتر به این محفظه برمی‌گردند. بنابراین، این شتاب‌دهنده می‌تواند به شکل پیوسته عمل کند. نمونه‌ها به کمک سامانه تسمه نقاله به وسیله این الکترون‌ها پرتو دهی شدند. برای جلوگیری از افزایش دمای نمونه، دوز پرتو دهی ۲۵ kGy در هر گذر به کار رفت و کل پرتو داده شده به هر نمونه به وسیله تعداد گذرها کنترل شد (سرعت تابش دهی kGy/pass ۲۵). انحراف کل در دوزهای پرتو دهی برابر ۵٪ ± بود.

به منظور تهیه دمبل آزمون کشش، صفحاتی به ضخامت ۲ mm

با افزایش دوز پرتو تا ۲۵۰ kGy افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده کرد، لاستیک SBR در دوز کمتر از ۵۰ kGy شبکه‌ای نمی‌شود، زیرا رادیکال بنزیل تشکیل شده در مقدار کم دوز پرتو برای ایجاد اتصالات عرضی کافی نیست.

در این پژوهش، برای نخستین بار از آمیخته SBR/ENR50 (با ترکیب درصد ۵۰/۵۰) به دلیل اهمیت زیاد آن در صنعت لاستیک و نیز امتزاج‌پذیری مطلوب [۱] و سامانه دو پرکننده نانوخاک‌رس و دوده در این ترکیب درصد استفاده شده است. همچنین، از دوزهای پرتو دهی ۵۰ و ۱۰۰ kGy برای ایجاد اتصالات عرضی استفاده شده است. زیرا، طبق مطالعات انجام شده ENR در دوز ۵۰ kGy و لاستیک SBR در دوز ۱۰۰ kGy به درجه مطلوبی از اتصالات عرضی و خواص بهینه می‌رسند [۲۹، ۳۳]. تاکنون پژوهشی درباره اثر پرتو الکترونی در سامانه دو پرکننده آمیخته لاستیکی SBR/ENR50 انجام نشده است. هدف از کار حاضر، بررسی اثر نوع پخت لاستیک با پرتو الکترونی بر خواص دینامیکی - مکانیکی نانوکامپوزیت SBR/ENR50 دارای دو نوع تقویت‌کننده دوده و نانوخاک‌رس است.

تجربی

مواد

لاستیک استیرن-بوتادیان (SBR1502 با ۲۳/۵٪ استیرن) با گرانی مونی ۱۰۰°C ML(1+4) ۵۴/۹ از پتروشیمی بندر امام، لاستیک طبیعی اپوکسید شده با ۵۰٪ مولی اپوکسید (ENR ۵۰) با گرانی مونی ۱۰۰°C ML(1+4) ۸۰ محصول شرکت San-Thap International Co.Ltd از تایلند بود. مواد افزودنی مثل گوگرد، روی اکسید، استتاریک اسید، شتاب‌دهنده N-سیکلوهاگزیل-۲-بنزوتیازیل سولفونامید (CBS) نوع تجاری (مواد اولیه مصرفی در صنعت تایر) و دوده N 330 از مجتمع صنایع لاستیک یزد تهیه شده است. نانوخاک‌رس اصلاح شده مصرفی در این پژوهش با نام تجاری کلوزیت 15A (Cloisite 15A) (نمک تالو دی‌متیل آمونیوم نانوخاک‌رس بنتونیت) از شرکت Southern Clay متعلق به آمریکا بود. ماده افزودنی TMPTMA (۲-اتیل-۲-هیدروکسی متیل)-۳،۱- پروپان دی‌ال تری‌متاکریلات) از شرکت Merck آلمان بود.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن داخلی Brabender مدل 350E ساخت آلمان، آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی Brabender، مدل PM3000

نانوخاکرس بوده و همچنین ضمن داشتن رفتار شبه پلاستیک دارای بیشترین گرانروی و مدول ذخیره در تمام بسامدها بوده است از سطوح شکست نمونه‌های بدون پرکننده و نمونه مرجع پخت شده در سامانه پخت گوگردی و نمونه‌های دارای دو پرکننده دوده و نانوخاکرس پرتودهی شده در دوز ۱۰۰ kGy تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) گرفته شد.

درصد ژل

در حالت کلی، اندازه‌گیری مقدار ژل شدن به‌عنوان روش تقریبی برای پیش‌بینی مقدار اتصالات عرضی به‌وجود آمده در پلیمرها استفاده می‌شود [۲۹]. مقدار ژل نمونه‌های نانوکامپوزیتی پرتودهی شده و نمونه مرجع دارای دوده پخت شده با گوگرد در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش دوز از ۵۰ kGy به ۱۰۰ kGy درصد ژل در تمام نمونه‌ها افزایش یافته است. این افزایش مقدار ژل به اتصالات عرضی تشکیل شده به‌وسیله تابش پرتو الکترونی طی سازوکار رادیکال آزاد مربوط می‌شود، با افزایش دوز پرتودهی رادیکال‌های بیشتری در ماتریس پلیمری تشکیل می‌شود که در پی آن اتصالات عرضی بیشتری به‌وجود آمده است [۲۸]. مشاهده می‌شود، مقدار ژل شدن در نمونه دارای ۵ phr نانوخاکرس و ۲۰ phr دوده در دوز پرتو ۱۰۰ kGy بیشترین مقدار است. درصد ژل نمونه دارای ۳۵ phr دوده پخت شده در سامانه پخت گوگردی بیشتر از نمونه‌های پرتودهی شده در دوز ۵۰ kGy و کمتر از نمونه‌های پرتودهی شده در دوز ۱۰۰ kGy است. مقادیر ژل در دوز ۱۰۰ kGy در محدوده ۹۸٪-۹۰ تغییر می‌کند. این نتایج نشان می‌دهد، وجود ۱۰ phr نانوخاکرس در نمونه‌های با و بدون دوده (BN10C0 و BN10C20)، شبکه اتصالات عرضی به‌وجود آمده به‌وسیله تابش پرتو در دوز ۱۰۰ kGy

در دمای ۱۶۰°C با پرس داغ فشاری هیدرولیکی تهیه شدند. سپس، این صفحه‌ها با دستگاه شتاب‌دهنده الکترونی تحت دوزهای ۵۰ و ۱۰۰ kGy قرار گرفتند. صفحه‌های پرتودهی شده و صفحه ولکانیده نمونه مرجع به‌شکل دمبل بریده شدند. ارزیابی خواص مکانیکی با استفاده از دستگاه کشش با سرعت ۵۰۰ mm/min طبق استاندارد ASTM D412-93 انجام شد. درصد ژل طبق استاندارد Method A ASTM D2765-2011 با استفاده از حلال تتراهیدروفوران جوشان با بازروانی به مدت ۲۴ h تعیین شد. پس از استخراج، نمونه‌ها درون گرم‌خانه خشک و دوباره وزن شدند. درصد ژل مطابق معادله (۱) محاسبه شد:

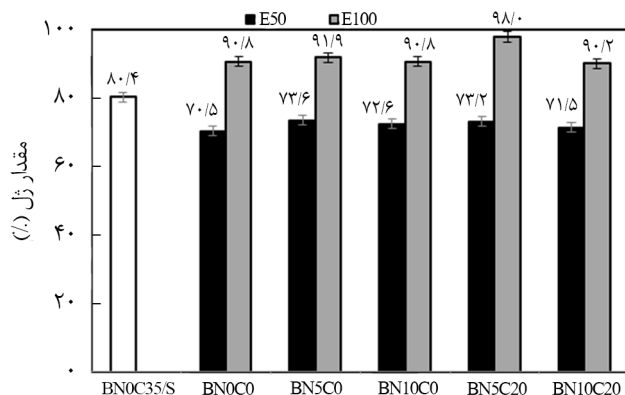
$$(1) \quad \text{درصد ژل} = [w_1 - fw_0/w_0 - fw_0] \times 100$$

w_0 وزن اصلی نمونه، w_1 وزن نهایی نمونه پس از استخراج و خشک کردن، f جزء وزنی اجزای انحلال‌ناپذیر مانند پرکننده‌هاست [۲۳]. سطح شکست نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی در ولتاژ ۳۰ kV مطالعه شد. لایه نازک طلا روی سطوح شکست (درون نیتروژن مایع) نمونه‌ها پوشش داده شد تا مانع از باردار شدن الکتروستاتیکی حین آزمایش شود.

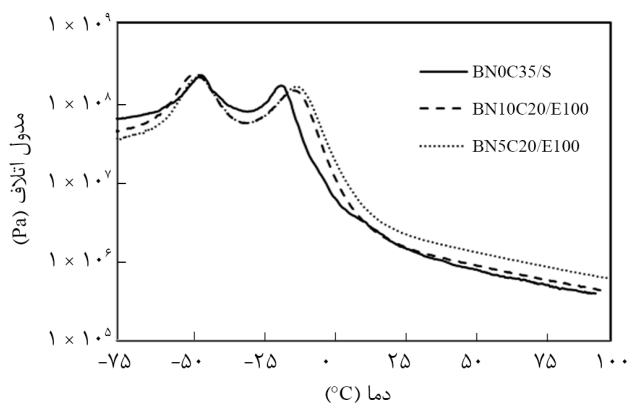
مدول ذخیره (E')، مدول اتلاف (E'') و ضریب اتلاف ($\tan\delta$) به‌عنوان تابعی از دما برای نمونه‌های دارای دو پرکننده و پرتودهی شده در دوز ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع با استفاده از دستگاه DMA در شیوه کششی و بسامد ۱ Hz در محدوده دمای ۱۰۰°C- تا ۱۰۰°C+ اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

طبق مطالعات انجام شده پرتو الکترونی در دوزهای زیاد ۱۶ kGy اثری بر پیک‌های حاصل از XRD ندارد [۳۵،۳۶]، بنابراین، نتایج الگوی XRD و رفتار رئولوژی آمیخته SBR/ENR50 دارای نانوخاکرس و دوده پخت نشده با استفاده از طیف‌سنجی رئومتر مکانیکی (RMS) در کار پیشین مؤلفان [۳۴] نشان داد، فاصله بین صفحه‌های نانوخاکرس در نمونه‌های دارای دو پرکننده دوده و نانوخاکرس (BN10C20 و BN5C20) با افزودن دوده افزایش یافته و ساختار بین‌لایه‌ای را به‌وجود آورده است. افزودن دوده به دلیل افزایش گرانروی آمیخته باعث افزایش مقدار برش واردشده بر آمیخته و در نتیجه افزایش فاصله بین صفحات شده است. این نتایج حاکی از آن است که نمونه BN10C20 دارای بیشترین فاصله بین صفحه‌های



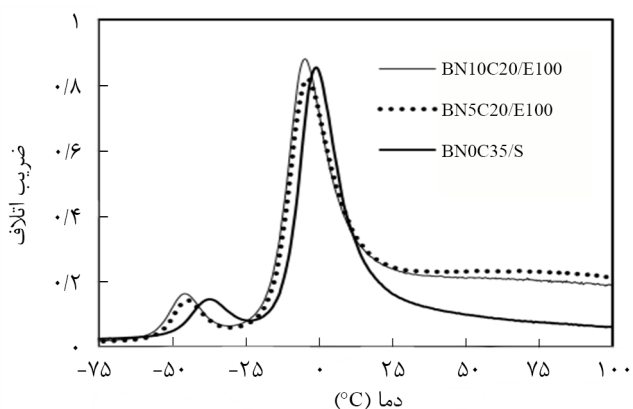
شکل ۱- مقدار ژل نمونه‌های پرتودهی شده و نمونه مرجع پخت شده با گوگرد.



شکل ۳- مدول اتلاف به‌عنوان تابعی از دما برای نانوکامپوزیت‌های SBR/ENR50، دارای دوده و نانوحاکرس پرتوده‌ی شده در دوز ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع.

این موضوع را می‌توان به بیشتر بودن چگالی اتصالات عرضی نمونه دارای ۵ phr نانوحاکرس و ۲۰ phr دوده نسبت داد که در نتایج اندازه‌گیری درصد زل نشان داده شد (شکل ۱).

شکل ۳ تغییرات مدول اتلاف نمونه‌ها را به‌عنوان تابعی از دما نشان می‌دهد. مدول اتلاف به کار تلف شده به‌وسیله ماده حین چرخه بارگذاری مربوط بوده و معیاری از مؤلفه گرانی و انرژی تلف شده است که حین چرخه بارگذاری برگشت‌ناپذیر است. اتلاف در سامانه به مقدار تقویت‌کننده‌ها، چگالی و نوع اتصالات عرضی وابسته است. انتقال بیشینه اتلاف به دماهای بیشتر در فاز مربوط به ENR 50 در نمونه‌های دو پرکننده و پرتوده‌ی شده را می‌توان به واسطه افزایش محدودیت در تحرک زنجیرهای پلیمری در اثر ایجاد اتصالات عرضی بیشتر نسبت داد. بیشتر بودن درصد زل در این

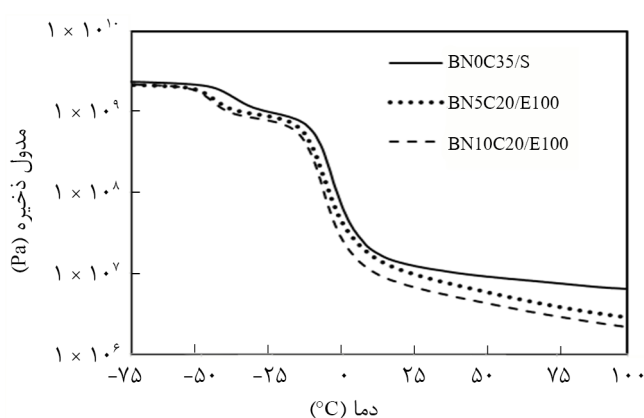


شکل ۴- ضریب اتلاف به‌عنوان تابعی از دما برای نانوکامپوزیت‌های SBR/ENR50، دارای دوده و نانوحاکرس پرتوده‌ی شده در دوز ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع.

را به دلیل اثر ممانعتی نانوحاکرس برای رسیدن پرتو به ماتریس پلیمری کاهش داده است. نتیجه مشابهی را Sharif و همکاران [۳۰] برای لاستیک طبیعی دارای نانوحاکرس و شبکه‌ای شده با پرتو الکترونی گزارش کردند. وجود نانوحاکرس در رسیدن پرتو به بستر لاستیکی و ایجاد اتصالات عرضی در نمونه‌ها در دوز ۵۰ kGy اثری ندارد و تفاوت درصدهای زل در حد خطای اندازه‌گیری است.

خواص دینامیکی مکانیکی

با توجه به بیشتر بودن درصد زل در نمونه‌های دارای دو پرکننده دوده و نانوحاکرس و پرتوده‌ی شده با دوز ۱۰۰ kGy (BN5C20/E100) و BN10C20/E100)، خواص دینامیکی مکانیکی این دو نمونه و نمونه مرجع اندازه‌گیری شد. شکل‌های ۲ تا ۴ به ترتیب مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب اتلاف به‌عنوان تابعی از دما برای نانوکامپوزیت‌های دارای دو پرکننده دوده و نانوحاکرس پرتوده‌ی شده در دوز پرتوده‌ی ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع دارای ۳۵ phr دوده پخت شده در سامانه پخت گوگردی را برای مقایسه نشان می‌دهد. به‌طور کلی مدول کشسان بیانگر سختی دینامیکی ماده است که از پاسخ کشسان آن ناشی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای برای هر سه نمونه تقریباً یکسان است و در ناحیه لاستیکی، مدول نمونه‌های پرتوده‌ی شده نسبت به نمونه مرجع کمتر است. بیشتر بودن مدول ذخیره نمونه دارای ۳۵ phr دوده با وجود کمتر بودن درصد زل و مقدار اتصالات عرضی در آن (شکل ۱) به‌واسطه اثر هیدرودینامیکی پرکننده به دلیل وجود مقدار بیشتر پرکننده در این نمونه است [۳۷]. نمونه پرتوده‌ی شده BN5C20/E100 مدول ذخیره بیشتری نسبت به نمونه BN10C20/E100 دارد و دلیل



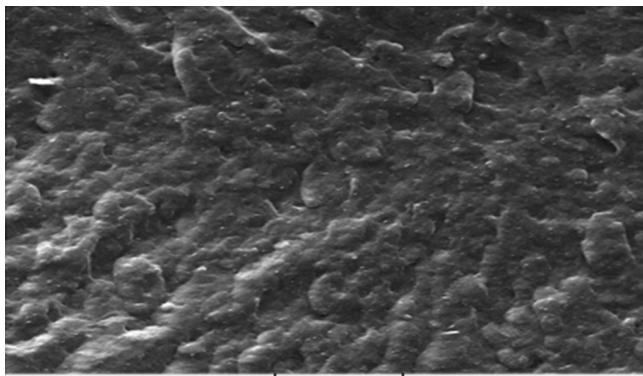
شکل ۲- مدول ذخیره به‌عنوان تابعی از دما برای نانوکامپوزیت‌های SBR/ENR50، دارای دوده و نانوحاکرس پرتوده‌ی شده در دوز ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع.

نسبت به ماهیت اتصالات C-Sx-C در سامانه پخت گوگردی است. همچنین، محدودیت در لغزش زنجیرها روی یکدیگر به دلیل مقدار اتصالات عرضی بیشتر به وجود آمده و افزایش برهم کنش بین پرکننده و ماتریس در این آمیخته نسبت به نمونه دارای ۳۵ phr دوده است. ضمن اینکه پخت با پرتو بدون ایجاد گرما اثر قابل توجهی بر تشکیل شبکه در سامانه‌های دارای پرکننده‌های هیبریدی دارد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

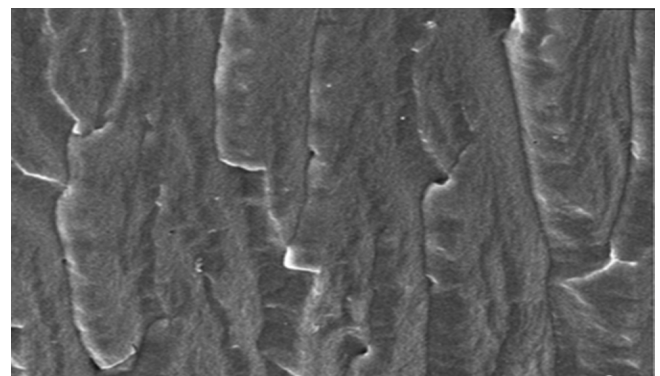
شکل ۵ (الف-د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطوح شکست نمونه‌های بدون پرکننده پرتو دهی شده در دوز ۱۰۰ kGy، نمونه مرجع و نمونه‌های دارای دو پرکننده دوده و نانوخاکرس پرتو دهی شده در دوز ۱۰۰ kGy را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، آمیخته پرنشده سطح شکست نسبتاً صافی دارد و مربوط به نبود پرکننده در ماتریس لاستیکی است که به شکست شکننده منجر

نمونه‌ها این نتیجه را تأیید می‌کند. ضریب اتلاف نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره است. در شکل ۴ دو پیک مشاهده شده بیانگر ضریب اتلاف دو لاستیک SBR و ENR 50 در نمونه‌هاست. پیک اتلاف در محدوده دمای 35°C تا 46°C می‌تواند بیانگر Tg لاستیک SBR و پیک مشخصه اتلاف در محدوده دمای 1°C تا 5°C مربوط به Tg لاستیک ENR 50 است که بیانگر امتزاج‌ناپذیری اجزای آمیخته به دلیل تفاوت در قطبیت آن‌هاست. ارتفاع پیک اتلاف فاز ENR 50 در نمونه BN5C20 نسبت به نمونه مرجع $2/34\%$ کاهش یافته که می‌تواند به دلیل اثر بیشتر پرکننده‌ها بر فاز قطبی ENR 50 باشد. همچنین بیشینه ضریب اتلاف ($\tan\delta_{\max}$) در نمونه پرتو دهی شده دارای ۵ phr نانوخاکرس و ۲۰ phr دوده نسبت به نمونه مرجع (با وجود بیشتر بودن مدول ذخیره نمونه مرجع نسبت به نمونه BN5C20) کاهش یافته که بیانگر کاهش تحرک زنجیرهای لاستیکی به دلیل ماهیت اتصالات C-C به وجود آمده در سامانه پخت با پرتو الکترونی



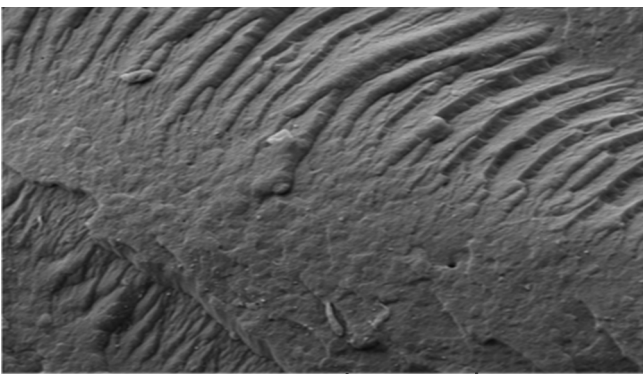
۱۰۰ μm

(ب)



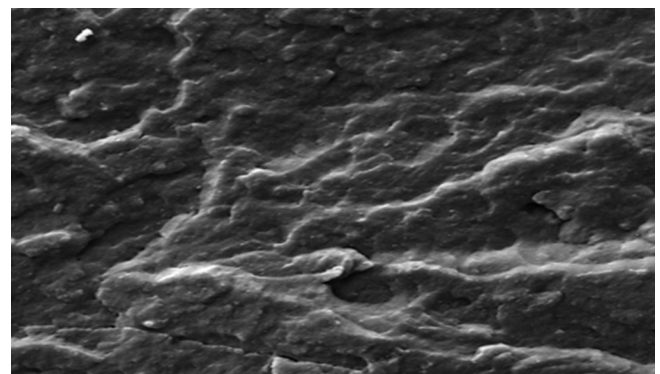
۱۰۰ μm

(الف)



۱۰۰ μm

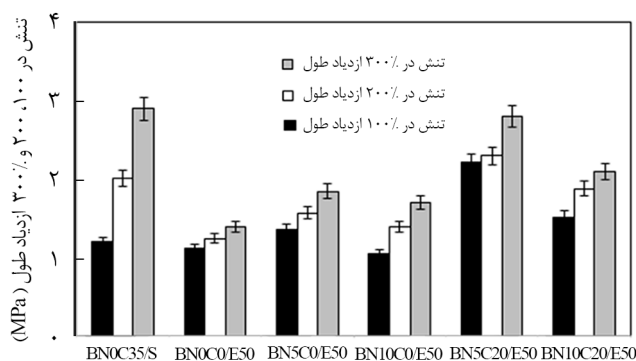
(د)



۱۰۰ μm

(ج)

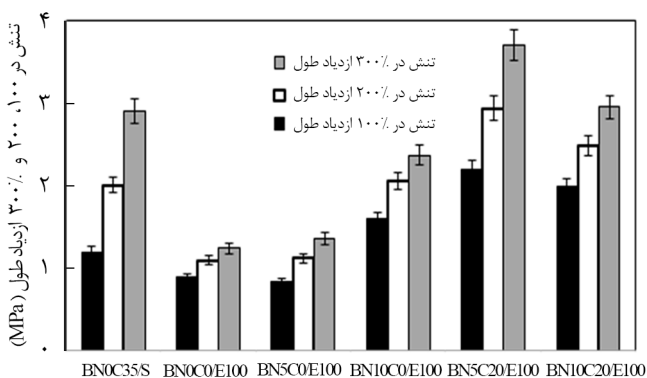
شکل ۵- تصاویر SEM سطوح شکست آمیخته SBR/ENR50: (الف) نمونه بدون پرکننده، (ب) دارای ۵ phr نانوخاکرس و ۲۰ phr دوده، (ج) دارای ۱۰ phr نانوخاکرس و ۲۰ phr دوده، پرتو دهی شده در دوز ۱۰۰ kGy و (د) نمونه مرجع دارای ۳۵ phr دوده.



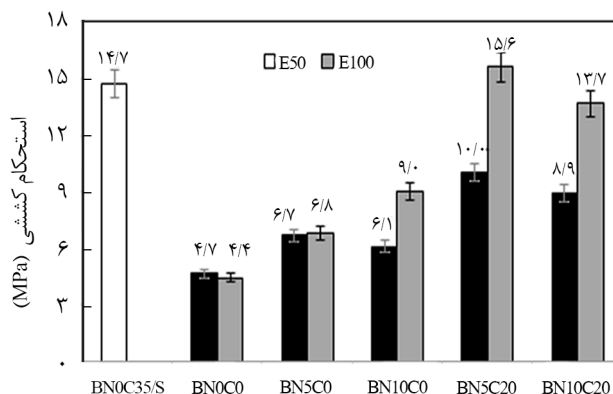
شکل ۷- تنش در ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰٪ ازدیاد طول برای نمونه‌های پرتوده‌ی شده در دوز ۵۰ kGy و نمونه مرجع.

عامل دوم را به بیشتر بودن چگالی اتصالات عرضی در این نمونه نسبت داد. طبق نتایج XRD مشاهده شد، اگرچه بین لایه‌ای شدن زنجیرهای پلیمری داخل صفحه‌های نانوکاکرس در تمام نمونه‌های شامل فقط نانوکاکرس و نمونه‌های دارای هر دو پرکننده وجود دارد و فاصله بین صفحه‌های خاکرس در نمونه دارای ۱۰ phr نانوکاکرس و ۲۰ phr دوده (BN10C20) بیشتر از نمونه دارای ۵ phr نانوکاکرس و ۲۰ phr دوده (BN5C20) است [۳۴]. اما، بیشتر بودن مقدار چگالی اتصالات عرضی مربوط به نمونه BN5C20 در دوز ۱۰۰ kGy است. بیشتر بودن مقدار استحکام کششی در نمونه BN5C20/E100 نسبت به نمونه BN10C20/E100 به دلیل ایجاد اتصالات عرضی بیشتر است که علت آن توضیح داده شد. ضمن اینکه در این نمونه نیز پراکنش مناسب صورت گرفته و ساختار بین‌لایه‌ای نیز ایجاد شده است.

تنش در ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰٪ ازدیاد طول نمونه‌های پرتوده‌ی شده



شکل ۸- تنش در ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰٪ ازدیاد طول برای نمونه‌های پرتوده‌ی شده در دوز ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع.



شکل ۶- استحکام کششی نمونه‌های پرتوده‌ی شده در دوزهای پرتوده‌ی ۵۰ و ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع.

می‌شود (شکل ۵-الف). همچنین، زبری تصاویر SEM نمونه‌های دو پرکننده BN10C20/E100 و BN5C20/E100 (شکل‌های ب و ج) نشان‌دهنده برهم‌کنش خوب بین دو پرکننده دوده و نانوکاکرس و ماتریس لاستیکی به دلیل وجود انرژی چسبندگی بین آن‌ها و نیز افزایش مقدار اتصالات عرضی به وجود آمده در سامانه است. ریزساختار سطح شکست آمیخته SBR/ENR50 دارای ۳۵ phr دوده (شکل ۵-د) مقداری زبری را در مقایسه با نمونه بدون پرکننده نشان می‌دهد. علت این موضوع به وجود دوده به‌عنوان فاز تقویت‌کننده و ایجاد برهم‌کنش در فصل مشترک پلیمر-پرکننده و نیز بیشتر بودن مقدار اتصالات عرضی در آمیخته لاستیکی نسبت داده شد. به عبارت دیگر، زبری بیشتر در سطح شکست، نشان‌دهنده مقاومت بیشتر در برابر رشد ترک به دلیل انتقال تنش از ماتریس لاستیکی به پرکننده‌هاست [۳۴].

خواص مکانیکی

رفتار کششی نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاکرس به عوامل مختلف، از جمله مقدار پراکندگی خاکرس، درجه چسبندگی سطحی بین خاکرس و ماتریس پلیمر و نیز مقدار چگالی اتصالات عرضی بستگی دارد [۳۸]. استحکام کششی نمونه‌های پرتوده‌ی شده در دوزهای پرتوده‌ی ۵۰ و ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع در شکل ۶ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود، با افزایش دوز پرتوده‌ی از ۵۰ kGy به ۱۰۰ kGy، استحکام کششی افزایش می‌یابد. بیشترین استحکام کششی مربوط به نمونه دارای ۵ phr نانوکاکرس و ۲۰ phr دوده در دوز ۱۰۰ kGy است. این نتیجه را می‌توان با دو عامل مهم و مؤثر بر بهبود خواص مکانیکی شرح داد. عامل اول را می‌توان به پراکنش و برهم‌کنش مناسب نانولایه‌های خاکرس در بستر پلیمری و

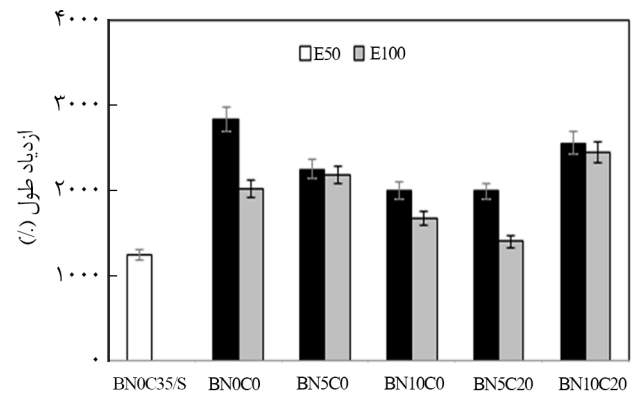
نانوخاکرس و ۲۰ phr دوده و نمونه دارای ۱۰ phr نانوخاکرس کمترین ازدیاد طول تا پارگی را به دلیل بیشتر بودن مقدار اتصالات عرضی دارد. کمتر بودن ازدیاد طول تا پارگی نمونه دارای فقط دوده (BN0C35) به دلیل وجود مقدار بیشتر پرکننده (۳۵ phr) است که باعث کاهش حرکت زنجیرهای پلیمری شده و نقش ممانعت کننده در حرکت زنجیر را ایفا کرده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، خواص دینامیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های برپایه آمیخته لاستیکی SBR/ENR50 دارای دوده پرتودهی شده در دوزهای ۵۰ و ۱۰۰ kGy در مقایسه با نمونه مرجع دارای ۳۵ phr دوده و پخت شده در سامانه گوگردی معمولی بررسی شد. نتایج آزمون اندازه‌گیری مقدار ژل نشان داد، با افزایش دوز پرتودهی از ۵۰ kGy به ۱۰۰ kGy مقدار اتصالات عرضی افزایش می‌یابد و کسر ژلی در نمونه BN5C20/E100 دارای بیشترین مقدار است. در حالی که در نمونه BN10C20/E100 به دلیل اثر ممانعتی نانوخاکرس در زمینه لاستیکی، کسر ژلی کاهش یافته است. به همین دلیل نیز استحکام کششی و تنش در ازدیاد طول‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ و ۳۰۰٪ در نمونه BN5C20/E100 بیشترین مقدار و بیشینه ضریب اتلاف ($\tan\delta_{max}$) نسبت به نمونه BN10C20/E100 دارای کمترین مقدار است. تصاویر SEM از سطوح شکست نیز زبری بیشتری را در سطح شکست نمونه دارای دو پرکننده نسبت به نمونه مرجع نشان داد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، افزون بر پراکنش مناسب و مقدار برهم‌کنش، نوع و چگالی اتصالات عرضی نیز در بهبود خواص نقش مهمی دارد. به همین دلیل نمونه BN10C20/E100 با وجود پراکنش و بین‌لایه‌ای شدن مناسب، به دلیل مقدار اتصالات عرضی کمتر به وجود آمده، خواص کمتری را نسبت به نمونه BN5C20/E100 نشان داد. به عبارتی در مصارفی که احتیاج به مقاومت گرمایی زیاد است، می‌توان با استفاده از مقدار کم ۵ phr نانوخاکرس و ۲۰ phr دوده (به جای ۳۵ phr دوده) و روش پخت الکترونی، آمیخته مناسبی را تهیه کرد.

مراجع

- Ngdsuntear Ch., Limtrakul S., and Vatanatham T., Effect of Blend Ratio on Cure Characteristics, Mechanical Properties, and Aging Resistance of Silica-Filled ENR/SBR Blends, *Eng. Mng.*



شکل ۹- درصد ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های پرتودهی شده در دوزهای ۵۰ و ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع.

در دوزهای پرتودهی ۵۰ و ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۷ پیداست، در دوز ۵۰ kGy کمترین تنش مربوط به نمونه بدون پرکننده (BN0C0/E50) و بیشترین تنش مربوط به نمونه دارای ۳۵ phr دوده پخت شده در سامانه پخت گوگردی (BN0C35/S) است. تنش نمونه‌های دارای فقط نانوخاکرس و نیز نمونه دارای دو پرکننده دوده و نانوخاکرس در این دوز پرتودهی (BN10C20/E50) به دلیل کمتر بودن مقدار پرکننده کل و چگالی اتصالات عرضی از تنش نمونه مرجع کمتر است، در حالی که تنش نمونه دارای دو پرکننده BN5C20/E50 در ازدیاد طول‌های ۱۰۰ و ۲۰۰٪ بیشتر از نمونه مرجع است و همین نمونه در دوز ۱۰۰ kGy (شکل ۱) به دلیل بیشتر بودن مقدار اتصالات عرضی، بیشترین مقدار تنش در ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰٪ ازدیاد طول را در مقایسه با سایر نمونه‌ها و نمونه مرجع نشان داده است.

ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های پرتودهی شده در دوزهای ۵۰ و ۱۰۰ kGy و نمونه مرجع در شکل ۹ نشان داده شده است. مطابق شکل ملاحظه می‌شود، ازدیاد طول تا پارگی نمونه بدون دوده و نانوخاکرس (BN0C0) در نتیجه سرخوردگی آسان زنجیرها به دلیل نبود ممانعت‌های حرکت زنجیری مانند پرکننده‌ها دارای بیشترین مقدار است. از میان نمونه‌های پرتودهی شده نمونه دارای ۵ phr

Apply. Sci. Technol., 5, 11-23, 2014.

- Ismail H., uzaimah S., and Hairunezam H.M., Curing Characteristics, Mechanical Properties and Oil Resistance of

- Styrene Butadiene Rubber/Epoxidized Natural Rubber Blends, *Elastom. Plast.*, **34**, 119-130, 2000.
3. Ismail H. and Suzaimah S., Styrene Butadiene Rubber/Epoxidized Natural Rubber Blends: Dynamic Properties, Curing Characteristics and Swelling Studies, *Polym. Test.*, **19**, 879-888, 2000.
 4. Zare Y., Garambi H., and Sharif F., Optimization of mechanical properties of PP/Nanoclay/CaCo₃ Ternary Nanocomposite Using Response Surface Methodology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 3188-3200, 2011.
 5. Jinnai H., Shinbori Y., Kitaoka T., Akutagawa K., and Mashita N., Three Dimensional Structure of Nanocomposite Material Consisting of Two Kinds of Nanofillers and Rubbery Matrix Studied by Transmission Electron Microtomography, *Macromolecules* **40**, 6757-6764, 2007.
 6. Maiti M., Sadhu S., and Bhowmick A.K., Effect of Carbon Black on Properties of Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 443-451, 2005.
 7. Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Buchmeiser M.R., Langguth H., and Mehn R., Nano/Micro Particle Hybrid Composites for Scratch and Abrasion Resistant Polyacrylate Coating, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 493-498, 2006.
 8. Zhang WR., Blackburn S., and Dehghani AA., Effect of Silica Consideration on Electrical Conductivity of Epoxy Resin-Carbon Black-Silica Nanocomposites, *Scripta Materiala*, **56**, 581-584, 2007.
 9. Bokobza L., Rahmani M., Belin C., Bruneel J.L., and Bounia N.E., Blends of Carbon Blacks and Multiwall Carbon Nanotubes as Reinforcing Fillers for Hydrocarbon Rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1939-1951, 2008.
 10. Cataldo F., Ursini U., and Angelini G., MWCNTs Elastomer Nanocomposite, Part I: The Addition of MWCNTs to a Natural Rubber-Based Carbon Black Filled Rubber Compound, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **17**, 38-54, 2009.
 11. Arroy M., Manchado M.A., and Herro B., Organomontmorillonite as Substitute of Carbon Black in Natural Rubber Compounds, *Polymer*, **44**, 2447-2453, 2003.
 12. Chattopadhyas P.K., Basuli U., and Chattopadhyay S., Studies on Novel Dual Filler based Epoxidized Natural Rubber Nanocomposite, *Polym. Compos.*, **31**, 835-846, 2010.
 13. Rattansom N. and Prasertsri S., Relationship Among Mechanical Properties, Heat Aging Resistance, Cut Growth Behavior and Morphology in Natural Rubber: Partial Replacement of Clay with Various Types of Carbon Black at Similar Hardness Level, *Polym. Test.*, **25**, 270-276, 2009.
 14. Praveen S., Chattopadhyay P.K., Jayendran S., Chakaraborty B.C., and Chattopadhyay S., Effect of Rubber Matrix Type on the Morphology and Reinforcement Effects in Carbon Black-Nanoclay Hybrid Composites-A Comparative Assessment, *Polym. Compos.*, **31**, 97-104, 2010.
 15. Sapkota J., Poikelispa M., Das A., Dierkes W., and Vuorinen J., Influence of Nanoclay-Carbon Black Hybrid Fillers on Cure and Properties of Natural Rubber Compounds, *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 615-622, 2013.
 16. Ghanbari M., Nouri S., Talakesh M., and Farzadfar A., Investigating the Effect of Nanoclay/Carbon Black on Sulfur Curing System of SBR/BR and NR/BR Blends, *Elast. Plast.*, **46**, 551-563, 2012.
 17. Ia Q., Wu Y., and Xiang P., Combined Effect of Nano-clay and Nano-carbon Black on Properties of NR Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **13**, 709-19, 2005.
 18. Bhattacharya M. and Bhowmick A.K., Synergy in Carbon Black-Filled Natural Rubber Nanocomposites. Part I: Mechanical, Dynamic Mechanical Properties, and Morphology, *Mater. Sci.*, **45**, 6126-6138, 2010.
 19. Singh R., Shah M.D., Jain S.K., and Shit S.C., Elastomeric Composite: Mechanical and Thermal Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR) Based on Carbon Black and Nanoclay, *Inf. Knwl. Res. Mech. Eng.*, **02**, 515-521, 2011.
 20. Esmizadeh E., Naderi G.H., and Paran S.M.R., Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposites Based on NBR/Nanoclay/Carbon Black, *Polym. Compos.*, 2016, DOI: 10.1002/pc.24055, 2016.
 21. Yang G., Liao Z.H., Yang Z.H., Tang Z.H., and Guo B., Effects of Substitution for Carbon Black with Graphene Oxide or Graphene on the Morphology and Performance of Natural Rubber/Carbon Black Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41839, 2015.
 22. Zhang P., Wang M.J., Kutsovsky Y., Laub S., and Mahmud K., A New Generation Carbon-Silica Dual Phase Filler (CSDPF) Part II. Application to Passenger Tread Compounds for Improved Tradeoff Among Rolling Resistance, Wet Traction and Treadwear Performance, *Meeting of The Rubber Division*, American Chemical Society, Cleveland, Ohio., 245-249, 16-19 October, 2001.
 23. Youssef H., Zakaria A., El-Namer Kh., and Bekhit M., Thermal

- and Structural Characterization Behavior of Electron Beam Irradiated Rubber/Clay Nanocomposites, *Adv. Polym. Technol.*, **33**, 21396-21403, 2014.
24. Basfar A., Abdel-Aziz M., and Mofi S., Influence of Different Curing Systems on the Physico-Mechanical Properties and Stability of SBR and NR Rubbers, *Rad. Phys. Chem.*, **63**, 81-87, 2002.
 25. Manshaie R., Nouri Khorasani S., Jahanbani Veshare S., and Rezaei Abadchi M., Effect of Electron Beam Irradiation on the Properties of Natural Rubber (NR)/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Blend, *Rad. Phys. Chem.*, **80**, 100-106, 2011.
 26. Vijayabaskar V. and Bhowmick A.K., Dynamic Mechanical Analysis of Electron Beam Irradiated Sulphur Vulcanized Nitril Rubber Network, Some Unique Features, *J. Mater. Sci.*, **40**, 2823-2831, 2005.
 27. Qingguo W., Fenlan W., and Kue Ch., Effect of Crosslink Density on Some Properties of Electron Beam-Irradiated Styrene-Butadiene Rubber, *Rad. Phys. Chem.*, **78**, 1001-1005, 2009.
 28. Chantara T.R., Nasir M., Baharin A., and Khairul Z., Electron Beam Irradiation of Epoxidized Natural Rubber, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res B*, **171**, 455-464, 2000.
 29. Zakaria A., El-Namer Kh., Youssef H., and Bekhit M., Mechanical and Physicochemical Properties of Electron Beam Irradiated Rubber/Clay Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **34**, 1600-1610, 2013.
 30. Sharif J., Yunus W., and Dahlan K., and Ahmad M.H., Preparation and Properties Crosslinked Natural Rubber/Clay Nanocomposites, *Polym. Test.*, **24**, 211-217, 2005.
 31. Zurina M., Ismail H., and Ratnam C.T., Characterization of Irradiation-Induced Crosslink of Epoxidised Natural Rubber/Ethylene Vinyl Acetate (ENR-50/EVA) Blend, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2723-2730, 2006.
 32. Shaltout N.A., Effect of Electron Beam Irradiation and Degree of Boric Acid Loading on the Properties of Styrene Butadiene Rubber, *React. Funct. Polym.*, **69**, 229-235, 2009.
 33. Ratnam C.T., Nasir M., Baharin A., and Zaman K., Electron Beam Irradiation of Epoxidized Natural Rubber, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B Interactions with Materials and Atoms*, **171**, 455-464, 2000.
 34. Ahmadi-Shooli S. and Tavakoli M., Styrene Butadiene Rubber/Epoxidized Natural Rubber (SBR/ENR50) Nanocomposites Containing Nanoclay and Carbon Black as Fillers for Application in Tire Tread Compounds, *J. Macromol. Sci. Part B*, **55**, 969-983, 2016.
 35. Hwang T.Y., Lee S., Kang P., Park K.H., Ahn Y., and Lee J.W., The Effect of Electron Beam Irradiation on the Dispersion and Properties of Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/Clay Nanocomposites, *Macromol. Res.*, **19**, 1151-1156, 2011.
 36. Bee S.T., Ratnam C.T., Lee T.S., Tee T.T., Hui D., Kadhum A., Rahmat A.R., and Lau J., Effects of Electron Beam Irradiation on Mechanical Properties and Nanostructural-Morphology of Montmorillonite Added Polyvinyl Alcohol Composite, *Composites Part B*, **63**, 141-153, 2014.
 37. Gopi J.A., Patel S.K., Chandra A.K., and Tripathy D.K., SBR-Clay-Carbon Black Hybrid Nanocomposites for Tire Tread Application, *J. Polym. Res.*, **18**, 1625-1634, 2011.
 38. Tavakoli M., Katbab A.A., and Nazockdast H., NR/SBR/Organoclay Nanocomposites: Effects of Molecular Interactions Upon the Clay Microstructure and Mechano-Dynamic Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1853-1864, 2011.