



## تهیه آمیزه NR/BR حاوی نانوذرات اکسید روی

غلامرضا بخشنده<sup>۱</sup>، قاسم نادری<sup>۱\*</sup>، علی ابوالفتحی<sup>۲</sup>، مهدی باریکانی<sup>۱</sup>، علی پروین<sup>۱</sup>، محمد حسین آسترکی<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- لرستان، دورود، صندوق پستی ۱۴۹

دریافت: ۸۷/۱۰/۲۲، پذیرش: ۸۸/۳/۹

### چکیده

در این پژوهش، آمیزه لاستیک طبیعی با لاستیک بوتادی ان (NR/BR) در ترکیب درصدهای مختلف نانو اکسید روی ایرانی و چینی و هم چنین اکسید روی معمولی تهیه شد. اثر این مواد به عنوان فعال کننده پخت گوگردی روی خواص مکانیکی و شکل شناسی آمیزه های مزبور مطالعه شد. نتایج خواص مکانیکی نشان می دهد، استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی، جهندگی و ساییش آمیزه دارای ۴ phr اکسید روی معمولی با ۱ phr از نانو اکسید روی ایرانی و ۲ phr از نانو اکسید روی چینی برابری می کند. زمان پخت آمیزه های دارای نانو اکسید روی کمتر از اکسید روی معمولی است، در حالی که زمان برشتهگی آنها تقریباً یکسان است. تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی از سطح مقطع نمونه های تهیه شده نشان می دهد، اندازه ذرات نانو اکسید روی ایرانی کوچک تر از نوع چینی و اکسید روی معمولی است و توزیع یکنواخت و بهتری دارد.

### واژه های کلیدی

نانو اکسید روی، اکسید روی، خواص مکانیکی، شکل شناسی، آمیزه NR/BR

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[g.naderi@ippi.ac.ir](mailto:g.naderi@ippi.ac.ir)

## Preparation of NR/BR Compound Using ZnO Nanoparticles

G.R. Bakhshandeh<sup>1</sup>, G. Naderi<sup>1\*</sup>, A. Abolfathi<sup>2</sup>, M. Barikani<sup>1</sup>, A. Parvin<sup>1</sup>, and M.H. Astaraki<sup>2</sup>

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

2. Doroud, P.O. Box: 149, Lorestan, Iran

Received 11 January 2009, accepted 30 May 2009

### Abstract

Elastomer compound based on NR/BR was prepared using different kinds of nano-ZnO and ZnO. The effect of zinc oxide as an activator of sulfur cure on the mechanical and morphological properties of the compound was studied. The result of the mechanical properties showed that the tensile strength, elongation-at-break, resilience, and abrasion resistance of the compound prepared by ZnO (4 phr) are equal to the compounds using nano-ZnO (Iran, 1 phr) and nano-ZnO (China, 2 phr). The cure time of the compound with nano-ZnO is less than that of the compound using ZnO while the scorch time of those compounds is the same. The SEM of the samples showed that the particle size of nano-ZnO (Iran) is smaller than that of ZnO and nano-ZnO (China) and also uniformly dispersed.

### Key Words

nano-zinc oxide, zinc oxide, mechanical properties, morphology, NR/BR compound

(\* ) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [g.naderi@ippi.ac.ir](mailto:g.naderi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

استفاده از فعال کننده‌ها برای فعال کردن سامانه پخت گوگردی در الاستومرها لازم است. در صنعت لاستیک، اکسید روی یکی از مهم ترین فعال کننده‌هاست که در ولکانش گوگردی لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی کاربرد دارد و منجر به کاهش زمان پخت می‌شود. اکسید روی علاوه بر اثر روی فرایند پخت، آثار مفیدی روی خواص فیزیکی لاستیک دارد و باعث بهبود فرایندپذیری آمیزه پخت نشده نیز می‌شود [۹-۱۱]. برای افزایش رسانایی گرمایی در تایرهای باری سنگین، از اکسید روی به مقدار زیاد استفاده می‌شود، زیرا تولید گرما در تایر را به ویژه در سرعت‌های زیاد کاهش می‌دهد [۱۰]. امروزه برای حفاظت از محیط زیست و به دلیل وجود قوانین سخت زیست محیطی برای استفاده از اکسید روی در آمیزه‌های لاستیکی، به مطالعه امکان کاهش مصرف این ماده توجه زیادی می‌شود. طی تولید، انهدام یا بازیافت محصولات لاستیکی، روی از الاستومر جدا شده و وارد محیط زیست می‌شود. این عمل در طول شرایط سرویس دهی نیز رخ می‌دهد. برای مثال، می‌توان به سایش تایرها هنگام حرکت اشاره کرد. بنابراین، مقدار مصرف کم اکسید روی در تولید قطعات لاستیکی و تایر باعث کاهش شدت آلودگی محیط زیست می‌شود [۱۱، ۱۲]. هم چنین، مصرف زیاد اکسید روی در تهیه قطعات لاستیکی و تایر باعث آلودگی قالب نیز می‌شود، زیرا سولفید روی (ZnS) محصول جانبی واکنش‌های ولکانش بوده و آلوده کننده قالب است [۱۲]. در برخی از لاستیک‌ها مانند لاستیک طبیعی (NR) و لاستیک اتیلن-پروپیلن-دی‌ان (EPDM) مشخص شده است که مقدار قابل توجهی از اکسید روی مصرفی به سولفید روی تبدیل می‌شود. بنابراین، برای کاهش آلودگی قالب، مصرف کم این فعال کننده در صنعت لاستیک به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۳-۱۵].

اکسید روی ماده‌ای است که تمایل به کلوخه‌ای شدن دارد و به سختی در آمیزه‌های الاستومری پخش می‌شود. پارامتر مهم در آمیزه‌سازی لاستیک، پخش یکنواخت اکسید روی معدنی در زمینه پلیمری است. معمولاً این ماده در ابتدای مرحله اختلاط به لاستیک اضافه می‌شود، تا زمان کافی برای پخش شدن بهتر را در آن داشته باشد [۱۶، ۱۷]. امروزه، نانواکسیدهای روی مختلفی به بازار عرضه شده‌اند که به دلیل داشتن اندازه ذرات کوچک و سطح تماس زیاد، فعال کننده‌های بسیار مؤثری هستند. از این رو، استفاده از نانواکسید روی در آمیزه‌های لاستیکی می‌تواند به کم مصرف شدن مقدار اکسید روی معمولی در فرمول‌بندی‌های لاستیکی متداول کمک کند. در نتیجه، افزون بر کم شدن وزن آمیزه نهایی، هر چند به مقدار کم که این موضوع در مصارف خودرو و صنایع هوافضا نقش مهمی را ایفا می‌کند، باعث کاهش

مضرات یاد شده نیز می‌شود [۱۷، ۱۸]. اگر چه مقالات بسیار کمی در باره اثر نانواکسید روی بر خواص مکانیکی آمیزه‌های الاستومری بر پایه SBR، NR و NBR به چاپ رسیده است [۱۹-۲۱]. اما، تا به امروز طبق بررسی‌های انجام شده توسط مؤلفان گزارشی درباره استفاده از نانواکسید روی در آمیزه‌های آلیاژی NR/BR موجود نیست.

هدف از انجام این مطالعه، بررسی اثر دو نوع مختلف نانواکسید روی ایرانی و چینی به عنوان فعال کننده پخت گوگردی در آمیزه NR/BR روی مشخصات پخت، خواص مکانیکی و شکل‌شناسی ترکیب مزبور و هم چنین مقایسه آنها با اکسید روی معمولی بوده است.

## تجربی

## مواد

در این پژوهش، کائوچوی طبیعی نوع RSS#1 با گرانروی مونی ML[1+4,100]#80، دوده نوع N330 از شرکت کربن اهواز، کائوچوی BR از پتروشیمی اراک، استتاریک اسید محصول Penang، گوگرد چینی، شتاب دهنده‌های D و CZ از شرکت Lanxess، اکسید روی معمولی با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت رنگینه پارس، نانواکسید روی ایرانی (ZnO-Nano-Ir) از مؤسسه نوآوران کاتالیست و نانواکسید روی چینی (ZnO-Nano-Ch) از شرکت Chemical Goods تهیه شدند. مشخصات نانواکسیدهای روی مصرفی در جدول ۱ آورده شده است.

## دستگاه‌ها

برای تهیه آمیزه‌ها از آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی مدل X(S) K160 ساخت چین با نسبت سرعت‌های ۹/۱۱ m/min و ظرفیت ۲ kg در دمای ۳۰-۴۰°C استفاده شد. پخت نمونه‌ها به وسیله پرس هیدرولیک آزمایشگاهی ساخت شرکت Dieffenbacher در دمای ۱۵۵°C و زیر فشار ۲۵۰ bar انجام شد. مشخصات پخت آمیزه‌ها به وسیله رتومتر MDR ساخت شرکت ایرانی Hiwa در دمای ۱۵۵°C معین شد. سختی

جدول ۱ - مشخصات نانواکسید روی ایرانی و چینی.

چگالی حقیقی (g/cm <sup>۳</sup> )	چگالی توده (g/cm <sup>۳</sup> )	مساحت سطح ویژه (m <sup>۲</sup> /g)	متوسط اندازه ذره (nm)	خلوص (%)	نانواکسید روی
-	-	۶۰	۵۰	۹۹/۵	چینی
۵/۶	۰/۱۵	۴۰-۴۵	۲۴-۲۷	۹۹/۷	ایرانی

استراحت داده شد و در مرحله آخر پس از غلتک کاری آمیزه به مدت 1 min، مواد پخت (گوگرد و شتاب دهنده) به مدت 3 min به آمیزه اضافه شد. فرمول بندی آمیزه های تهیه شده در جدول 2 آورده شده است. در این جدول فرمول بندی های 8 تا 14 برای نانواکسید روی ایرانی و چینی تکرار شده اند. در تمام فرمول بندی مزبور مقدار اکسید روی و نانواکسید روی متغیر بود. سایر مواد افزودنی که در تمام فرمول ها استفاده شده اند، ثابت و پایه لاستیکی آمیزه های NR و BR بود.

### تعیین مقدار ژل

برای به دست آوردن مقدار ژل، ابتدا نمونه توزین شده در توری استیل گذاشته شد و به مدت 24 h در حلال تولوئن جوشان بازروانی شد. سپس، نمونه از توری خارج و با حلال استون شسته شد. در نهایت در گرم خانه خلاء در دمای 50°C خشک و توزین شد. مقدار ژل از نسبت وزن باقی مانده به وزن اولیه به دست آمد [22].

### نتایج و بحث

شکل 1 زمان های برشتگی ( $t_5$ ) و پخت ( $t_{90}$ ) آمیزه های NR/BR تهیه

نمونه ها با سختی سنج ساخت شرکت Frank در مقیاس شور A مطابق با استاندارد DIN 53505 اندازه گیری شد. مقدار ساییش آمیزه ها با دستگاه Zwick مطابق استاندارد DIN 53512 محاسبه شد. خواص کششی نمونه ها با دستگاه CM ساخت چین با سرعت 500 mm/min مطابق با استاندارد ASTM D 412 اندازه گیری شد. مطالعه رفتار دینامیکی - مکانیکی نمونه ها با استفاده از دستگاه Tritec 2000 DMA ساخت شرکت Triton Technology و براساس استاندارد ASTM E 1640-04 انجام شد. هم چنین، به منظور مطالعه شکل شناسی، میکروسکوپ الکترون پویسی (SEM) مدل S360 ساخت شرکت Cambridge به کار گرفته شد.

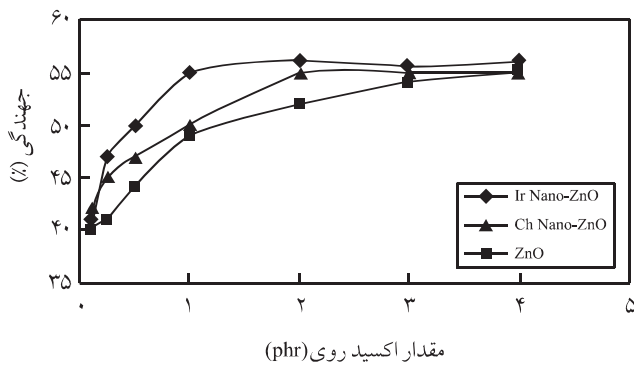
### روش ها

#### آمیزه کاری

آمیزه ها روی غلتک با فاصله بین دو غلتک 2-4 mm و دمای 30°C تا 40°C تهیه شدند. روش اختلاط بدین ترتیب بود که در ابتدا کائوچوی NR به مدت 2 min روی غلتک نرم شد. سپس در مراحل بعدی به ترتیب، کائوچوی BR به مدت 2 min، دوده به مدت 4 min، اکسید روی و استتاریک اسید به مدت 2 min و روغن به مدت 2 min به مخلوط اضافه شدند. در نهایت آمیزه به مدت 1 min غلتک کاری شد. به این آمیزه 4 h

جدول 2 - فرمول بندی آمیزه های تهیه شده با مقادیر مختلف اکسید روی معمولی و نانواکسید روی.

کد آمیزه	مواد	RSS#1	BR	اکسید روی معمولی	نانو اکسید روی	دوده N 330	استتاریک اسید	گوگرد	شتاب دهنده CZ	شتاب دهنده D
1	70	30	0	0	0	45	2	75	0.5	0.1
2	70	30	0	0.25	0	45	2	75	0.5	0.1
3	70	30	0	0.5	0	45	2	75	0.5	0.1
4	70	30	0	1	0	45	2	75	0.5	0.1
5	70	30	0	2	0	45	2	75	0.5	0.1
6	70	30	0	3	0	45	2	75	0.5	0.1
7	70	30	0	4	0	45	2	75	0.5	0.1
8	70	30	0	0	0.1	45	2	75	0.5	0.1
9	70	30	0	0	0.25	45	2	75	0.5	0.1
10	70	30	0	0	0.5	45	2	75	0.5	0.1
11	70	30	0	0	1	45	2	75	0.5	0.1
12	70	30	0	0	2	45	2	75	0.5	0.1
13	70	30	0	0	3	45	2	75	0.5	0.1
14	70	30	0	0	4	45	2	75	0.5	0.1

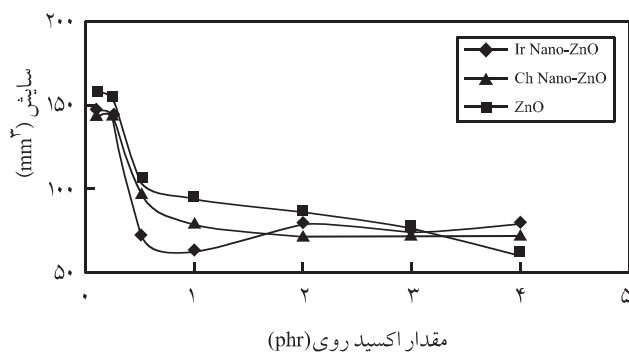


شکل ۳- جهندگی آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید و اکسید روی معمولی.

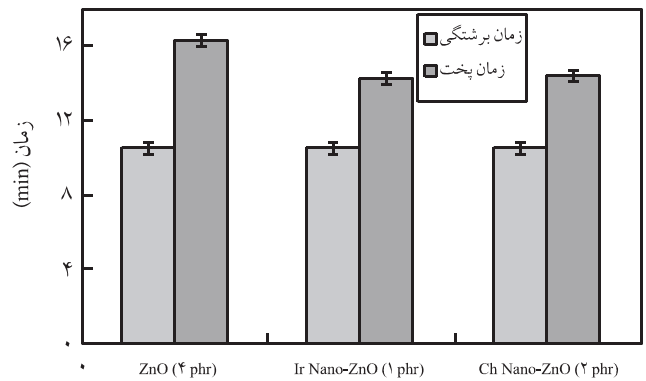
شامل اکسید روی معمولی با افزایش مقدار فعال کننده، سختی روند افزایشی دارد و در ۴ phr تقریباً به مقدار ثابت می‌رسد [۱۹]. این نتایج نشان می‌دهد، پخت آمیزه شامل نانو اکسید روی ایرانی در ۱ phr و نانو اکسید روی چینی در ۲ phr کامل شده و در نتیجه سختی آمیزه با افزایش مقدار نانو اکسید روی بیشتر نمی‌شود.

در شکل ۳ جهندگی آمیزه‌های NR/BR شامل ذرات نانو اکسید روی و اکسید روی معمولی نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار اکسید روی تا ۴ phr جهندگی روند افزایشی دارد. اما، در آمیزه شامل نانو اکسید روی ایرانی تا ۱ phr مقدار جهندگی افزایش یافته و پس از آن ثابت می‌ماند. مقدار جهندگی در آمیزه شامل نانو اکسید روی چینی تا ۲ phr روند افزایشی دارد و سپس به مقدار ثابت می‌رسد. نکته قابل ذکر آن که مقدار جهندگی در تمام آمیزه‌های شامل نانو اکسید روی ایرانی از نانو اکسید روی چینی و اکسید روی معمولی بیشتر است.

شکل ۴ سایش آمیزه‌های NR/BR شامل فعال کننده‌های گفته شده را



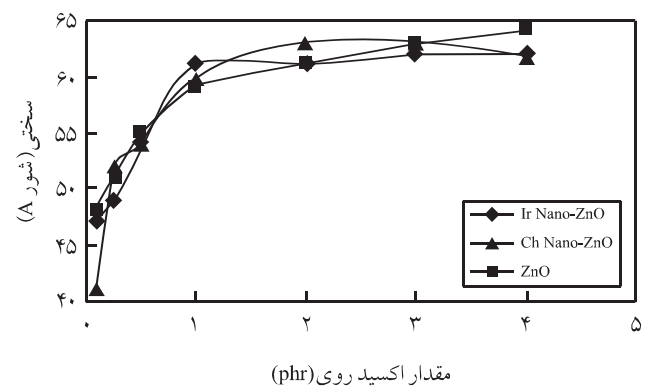
شکل ۴- سایش آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید و اکسید روی معمولی.



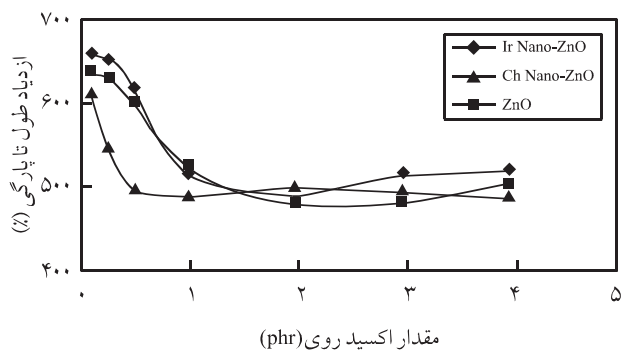
شکل ۱- مقایسه زمان‌های برشتگی و پخت آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با نانو اکسید روی ایرانی و چینی و اکسید روی معمولی.

شده با ۱ phr از نانو اکسید روی ایرانی و ۲ phr از نانو اکسید روی چینی و هم چنین ۴ phr از اکسید روی معمولی را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در حالی که زمان برشتگی هر سه آمیزه تقریباً یکسان است (ایمنی فرایندی مشابه)، آمیزه‌های شامل نانو اکسید روی ایرانی و چینی سریع‌تر پخت می‌شوند. زمان پخت در آمیزه‌های شامل نانو اکسید روی ایرانی و چینی تقریباً برابر با ۱۴/۵ min است، در حالی که در اکسید روی معمولی برابر ۱۶/۳ min است که کاهش حدود ۷/۸ min را نشان می‌دهد. این امر ممکن است، به دلیل کوچک بودن نانوذرات اکسید روی باشد که مساحت سطح بیشتری دارند و در نتیجه کارایی آن را بهبود می‌بخشد.

در شکل ۲ سختی آمیزه‌های NR/BR شامل ذرات نانو اکسید روی و اکسید روی معمولی با هم مقایسه شده است. در این آمیزه با افزایش نانو اکسید روی ایرانی تا ۱ phr و نانو اکسید روی چینی تا ۲ phr، مقدار سختی افزایش یافته و پس از آن ثابت می‌ماند، در حالی که در سامانه



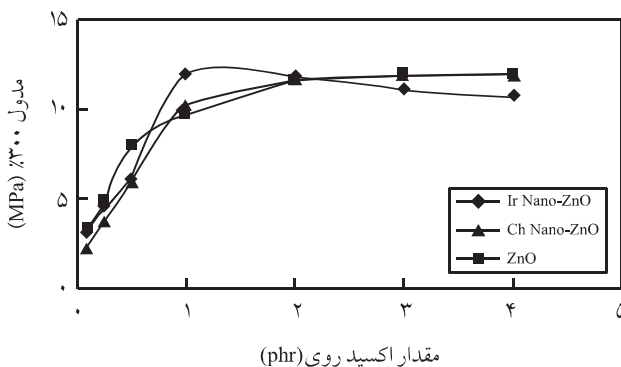
شکل ۲- سختی آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید و اکسید روی معمولی.



شکل ۶ - ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید و اکسید روی معمولی.

در شکل ۷ مدول آمیزه‌های NR/BR شامل ذرات نانو اکسید روی و اکسید روی معمولی با هم مقایسه شده است. در آمیزه‌های دارای نانو اکسید روی ایرانی با افزایش مقدار این ماده تا ۱ phr، مدول زیاد شده و پس از آن روند افزایشی ندارد. در حالی که در آمیزه‌های شامل اکسید روی معمولی با افزایش فعال کننده مدول همواره افزایش نشان می‌دهد. هم چنین، در آمیزه‌های حاوی نانو اکسید روی چینی تا ۲ phr مقدار مدول روند افزایشی دارد و پس از آن ثابت می‌ماند. افزایش مقدار مدول به افزایش چگالی اتصالات عرضی (افزایش مقدار ژل) نسبت داده شده که در زیر به آن اشاره می‌شود [۲۴].

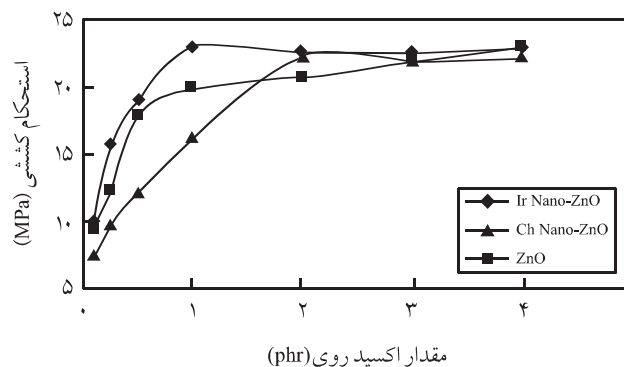
در شکل ۸ منحنی تغییرات مقدار ژل آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید روی و اکسید روی معمولی آورده شده است. روند تغییرات مقدار ژل گویای این واقعیت است که پخت آمیزه شامل نانو اکسید روی ایرانی در ۱ phr و نانو اکسید روی چینی در ۲ phr کامل می‌شود، در حالی که آمیزه حاوی اکسید روی معمولی در ۴ phr به بیشترین مقدار ژل می‌رسد [۲۲].



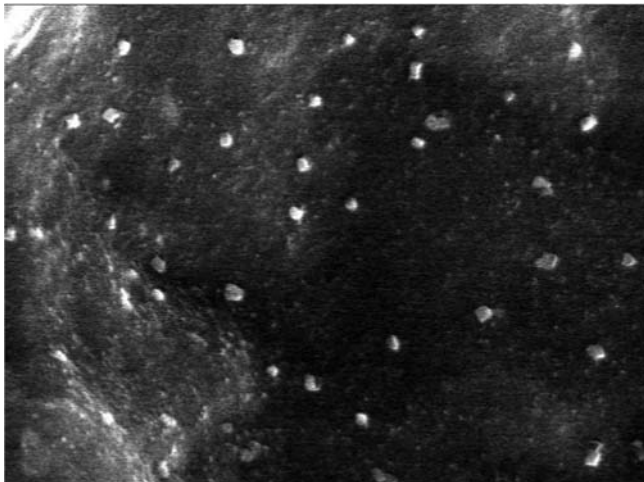
شکل ۷ - مدول ۳۰۰ درصد آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید و اکسید روی معمولی.

در ترکیب درصد‌های مختلف نشان می‌دهد. آمیزه‌های شامل ۱ phr نانو اکسید روی ایرانی، ۲ phr نانو اکسید روی چینی و ۴ phr اکسید روی معمولی کمترین مقدار سایش را دارند و در نتیجه بیشترین مقاومت سایشی را نشان می‌دهند. به دلیل اندازه بسیار کوچک ذره و انرژی سطح بسیار زیاد نانو اکسید روی، این ماده با سایر عوامل افزودنی بیشتر واکنش داده و مقدار اتصالات عرضی سامانه را بهبود می‌بخشد. در نتیجه وجود این شبکه اتصالات عرضی می‌تواند اتلاف سایشی آمیزه را کاهش دهد [۱۹]. باید به این نکته اشاره کرد که در اثر افزایش مقدار نانو اکسید روی ایرانی بیشتر از ۱ phr، احتمال ایجاد پدیده تجمع وجود دارد و در نتیجه نقش آن در ایجاد اتصالات عرضی کاهش پیدا کرده و اتلاف سایشی افزایش می‌یابد.

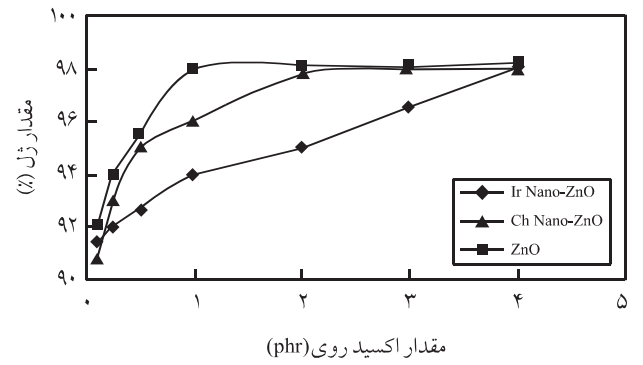
در شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌های NR/BR شامل ذرات نانو اکسید روی و اکسید روی معمولی آورده شده است. در آمیزه‌های شامل نانو اکسید روی ایرانی با افزایش مقدار این ماده تا ۱ phr، استحکام کششی زیاد می‌شود و پس از آن ثابت می‌ماند، در حالی که در آمیزه‌های شامل اکسید روی معمولی با افزایش مقدار اکسید روی همواره استحکام کششی افزایش می‌یابد. در آمیزه‌های حاوی نانو اکسید روی چینی تا ۲ phr نیز مقدار استحکام کششی روند افزایشی دارد و پس از آن روند ثابتی را طی می‌کند. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، استحکام کششی آمیزه‌های شامل نانو اکسید روی ایرانی در بیشتر مقادیر نسبت به دو فعال کننده دیگر بیشتر است. در شکل ۶ روند کاهش تغییرات ازدیاد طول تا پارگی با افزایش مقدار فعال کننده مشاهده می‌شود. بهبود در خواص مکانیکی به افزایش در چگالی اتصالات عرضی، پخش شدن بهتر و افزایش برهم کش بین سطحی به واسطه کاهش اندازه ذره و افزایش مساحت سطح نانو اکسید روی نسبت داده می‌شود [۲۵-۲۳].



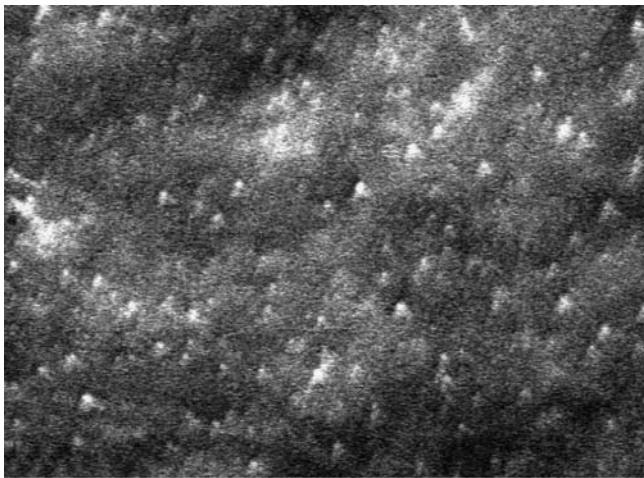
شکل ۵ - استحکام کششی آمیزه‌های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید و اکسید روی معمولی.



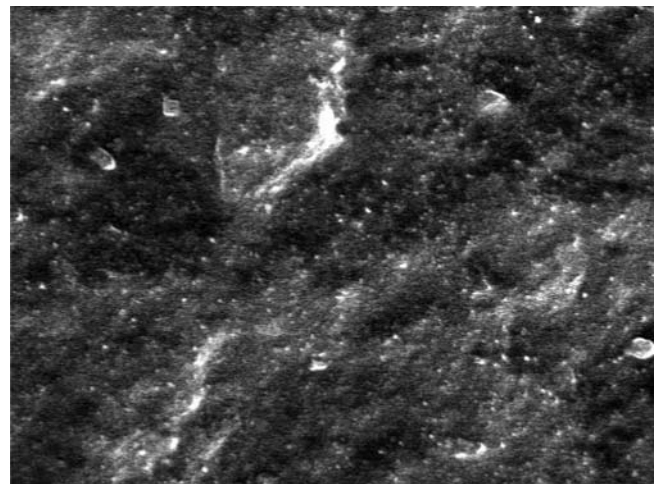
(ج)



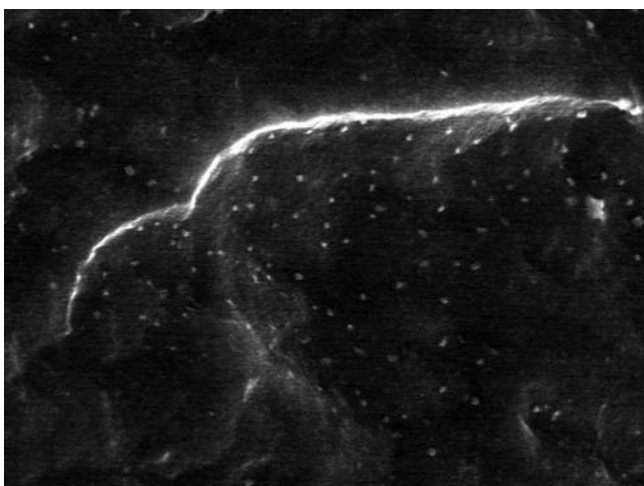
شکل ۸ - منحنی تغییرات مقدار ژل آمیزه های NR/BR تهیه شده با مقادیر مختلف نانو اکسید روی و اکسید روی معمولی.



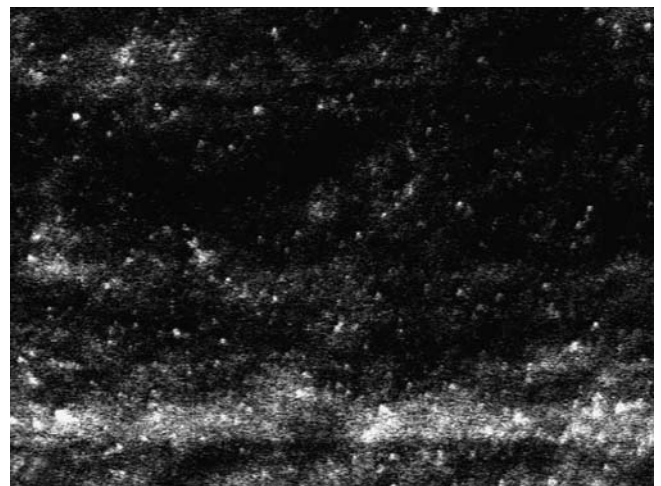
(د)



(الف)

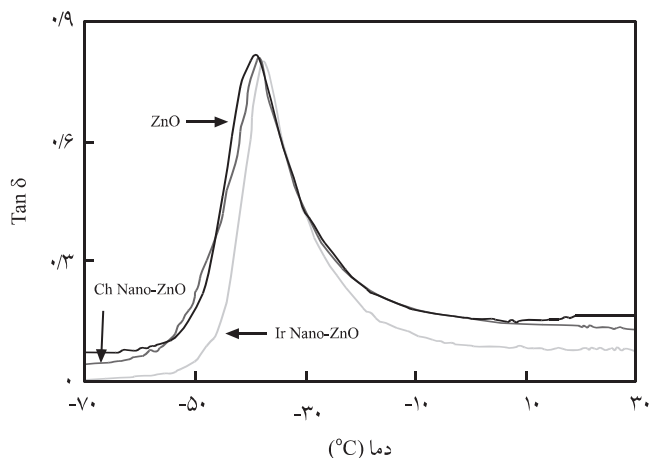


(ه)



(ب)

شکل ۹ - تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه های پخت شده آمیزه NR/BR با بزرگ نمایی ۵۰۰۰: (الف) ۱ phr و (ب) ۴ phr نانو اکسید روی ایرانی، (ج) ۴ phr اکسید روی معمولی، (د) ۴ phr و (ه) ۲ phr نانو اکسید روی چینی.

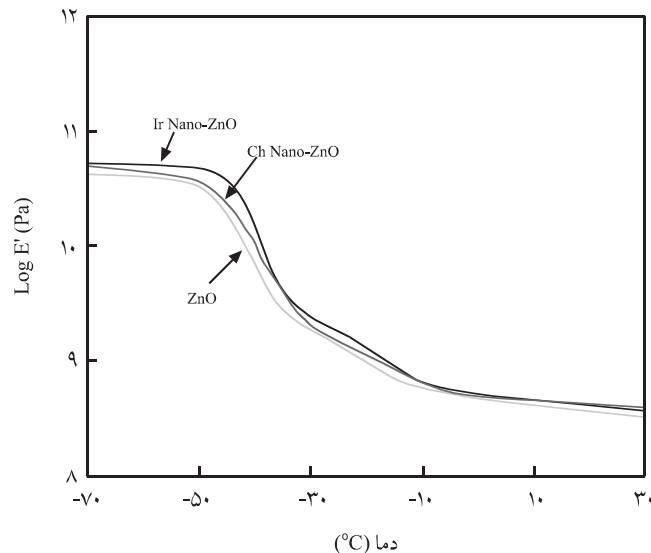


شکل ۱۱ - تغییرات  $Tan \delta$  آمیزه‌های NR/BR با دما شامل ۱ phr نانواکسید روی ایرانی، ۲ phr نانواکسید روی چینی و ۴ phr اکسید روی معمولی.

آمیزه‌های تهیه شده با نانواکسید روی ایرانی است [۲۲].

### نتیجه گیری

آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR/BR با ترکیب درصدهای مختلف نانواکسید و اکسید روی معمولی تهیه شد. زمان پخت آمیزه تهیه شده با نانواکسید روی ایرانی به مقدار ۱ phr و نانواکسید روی چینی به مقدار ۲ phr کمتر از  $t_{90}$  مربوط به همان آمیزه با ۴ phr اکسید روی معمولی است. نتایج خواص مکانیکی نشان می‌دهد که مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول تا پارگی، جهندگی و مقاومت سایشی آمیزه حاوی ۴ phr اکسید روی معمولی با ۱ phr نانواکسید روی ایرانی و ۲ phr نانواکسید روی چینی تقریباً برابری می‌کند. مدول ذخیره سامانه حاوی ۱ phr نانواکسید روی ایرانی از آمیزه شامل ۴ phr اکسید روی معمولی و ۲ phr نانواکسید روی چینی بیشتر است. هم‌چنین، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) سامانه حاوی نانواکسید روی ایرانی حدود  $5-8^{\circ}C$  به دمای بالاتر جابه‌جا شده است. در نتیجه می‌توان بیان کرد که استفاده از نانواکسید روی در آمیزه لاستیکی مزبور مقدار مصرف فعال‌کننده را کم کرده و به کاهش آلودگی محیط زیست نیز کمک می‌کند.



شکل ۱۰ - تغییرات مدول ذخیره آمیزه‌های NR/BR با دما شامل ۱ phr نانو اکسید روی ایرانی، ۲ phr نانواکسید روی چینی و ۴ phr اکسید روی معمولی.

شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) از سطح مقطع نمونه‌های پخت شده آمیزه NR/BR شامل ذرات نانواکسید روی و اکسید روی معمولی را نشان می‌دهد که در نیتروژن مایع شکسته شده‌اند. ذرات اکسید روی و نانواکسید روی به شکل نقاط کوچک سفید رنگ در تصاویر دیده می‌شوند [۲۴]. این تصاویر به وضوح گویای توزیع یکنواخت و پراکنش خوب در نمونه‌های نانواکسید روی ایرانی است. هم‌چنین، بیان‌گر کوچک بودن اندازه ذرات نانواکسید روی ایرانی نسبت به اکسید روی معمولی و نانواکسید روی چینی است [۱۹]. شکل ۱۰ تغییرات مدول ذخیره ( $E'$ ) آمیزه‌های شامل نانواکسید و اکسید روی معمولی را با دما نشان می‌دهد. مدول کشسان آمیزه حاوی نانواکسید روی ایرانی (۱ phr) در مقایسه با سامانه شامل نانواکسید روی چینی (۲ phr) و اکسید روی معمولی (۴ phr) بیشتر است که به پراکنش بهتر نانواکسید روی ایرانی به دلیل اندازه ذرات کوچک‌تر و مساحت سطح بیشتر مربوط می‌شود، در نتیجه چگالی اتصالات عرضی افزایش می‌یابد [۲۱]. در شکل ۱۱ (منحنی  $Tan \delta$ ) مقدار جا به جایی (به دمای بالاتر) حدود  $5-8^{\circ}C$  در  $T_g$  برای سامانه حاوی نانواکسید روی ایرانی در مقایسه با سامانه شامل اکسید روی معمولی و نانواکسید روی چینی مشاهده می‌شود. این امر به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی برای

## مراجع

1. Soo-Jin P. and Ki-Sook C., Filler-elastomer Interactions: Influence of Silane Coupling Agent on Crosslink Density and Thermal Stability of Silica/Rubber Composites, *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 86-91, 2003.
2. Jihuai W., Jinling H., and Naisheng C., Preparation of Modified Ultra-fine Mineral Powder and Interaction between Mineral Filler and Silicone Rubber, *J. Mater. Process Technol.*, **137**, 40-44, 2003.
3. Peng Z.L. and Liang X., Metallic Methacrylate as a Reactive Filler to Reinforce Ethylene-Propylene-Diene Rubber, *Polym. Polym. Compos.*, **9**, 275-282, 2001.
4. Zhang J.Z., Wang X., and Lu L., Preparation and Performance of High-impact Polystyrene (HIPS)/Nano-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 381-385, 2003.
5. Wu D.Z., Wang X.D., and Song Y.Z., Nanocomposites of Poly(vinyl chloride) and Nanometric Calcium Carbonate Particles: Effects of Chlorinated Polyethylene on Mechanical Properties, Morphology, and Rheology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2714-2723, 2004.
6. Daniele F.C., Joao C.M.S., and Regina C.R., Effect of Mica Addition on the Properties of Natural Rubber and Polybutadiene Rubber Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2156-2162, 2003.
7. Zhou Z.W., Liu S.K., and Gu L.X., Studies on the Strength and Wear Resistance of Tetrapod-shaped ZnO Whisker-Reinforced Rubber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1520-1525, 2001.
8. Pramanik M., Srivastava S.K., and Samantaray B.K., Rubber-clay Nanocomposite by Solution Blending, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2216-2220, 2003.
9. Konstantinos G.G., Nikolaos S.S., and Anton A., Nanocomposite Formation in Hydrogenated Nitrile Rubber (HNBR)/Organomontmorillonite as a Function of the Intercalant Type, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 1079-1086, 2004.
10. Morton M., *Introduction to Rubber Technology*, Reinhold, New York, 46, 1959.
11. Hofmann W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser, New York, 262, 1994.
12. Invisible Partner Zinc Keeps the Bounce in Rubber, International Zinc Association, Brussels, 2000.
13. Bukhnia M.F., Morozov Y.L., Van den Ven P.M., and Noordermeer J.W.M., Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur Vulcanisation of Rubber Compounds, *Kautsch Gummi Kunstst*, **56**, 172-182, 2003.
14. Skinner T.D., The CBS-Accelerated Sulfuration of Natural Rubber and CIS-1,4-Polybutadiene, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 182-192, 1972.
15. Porter M., Skinner T.D., and Wheelans M.A., Structural Characterization of Vulcanizates. Part VIII. The N-Cyclohexylbenzothiazole-2-Sulfenamide-Accelerated Sulfur Vulcanization of Natural Rubber at 140-180°C and of Synthetic cis-1,4-Polyisoprene at 140°C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2271-2283, 1967.
16. Wypych G., *Handbook of Fillers*, Chem. Tec., New York, 1999.
17. Domka L. and Kryztafkiewicz A., Modified Silica Precipitated in the Medium of Organic Solvents-An Active Rubber Filler, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **7**, T/18, 1980.
18. Naderi G., Lafleur P.G., and Dubois C., Microstructure-Properties Correlations in Dynamically Vulcanized Nanocomposite Thermoplastic Elastomers based on PP/EPDM, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 207-217, 2007.
19. Jincheng W. and Yuehui C., Application of Nano-Zinc Oxide Master Batch in Polybutadiene Styrene Rubber System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 922-930, 2006.
20. Tang J., Wang Y., Liu H., Xia Y., and Schneider B., Effect of Processing on Morphological Structure of Polyacrylonitrile Matrix Nano-ZnO Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1053-1057, 2003.
21. Xiog M., Gu G., You B., and Wu L., Preparation and Characterization of Poly(styrene butylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1923-1931, 2003.
22. Ghazali Z., Johnson A.F., and Dahlan K.Z., Radiation Crosslinked Thermoplastics Natural Rubber Foams, *Rad. Phys. Chem.*, **55**, 73-79, 1999.
23. Sohoo S., Maiti M., Ganguly A., George J.J., and Bhowmick A.K., Effect of Zinc Oxide Nanoparticles as Cure Activator on the Properties of Natural Rubber and Nitrile Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2407-2415, 2007.
24. Sahoo S. and Bhowmick A.K., Influence of ZnO Nanoparticles on the Cure Characteristics and Mechanical Properties of Carboxylated Nitrile Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3077-3083, 2007.
25. Heideman G., Datta R.N., Noordermeer J.W.M., and Van Baarle B., Influence of Zinc Oxide during Different Stages of Sulfur Vulcanization, Elucidated by Model Compound Studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1388-1404, 2005.