

برهمکنش پلیمر-پرکننده و پراکندگی ذرات در نانوکامپوزیت‌های لاستیکی تقویت شده توسط نانوذرات دوده و سیلیکا

Polymer-Filler Interaction and Particle Dispersion in Rubber Nanocomposites Reinforced by Carbon Black and Silica Nanoparticles

چکیده

الاستومرها به خاطر انعطاف پذیری در طراحی، وزن سبک و فرایندپذیری آنها به طور گسترده‌ای در صنایع گوناگون استفاده می‌شوند. این مواد و به‌طور کلی پلیمرها نسبت به مواد فلزی یا سرامیکی خواص مکانیکی (مانند استحکام کششی و مدول الاستیک) بسیار ضعیف‌تری دارند. اضافه کردن ذرات پرکننده راه‌حلی است که در دهه‌های گذشته به منظور تقویت الاستومرها استفاده شده است. خواص کامپوزیت ایجاد شده بستگی مستقیم به نوع پرکننده دارد. پرکننده‌ها براساس میزان اثر آنها به دو دسته پرکننده‌های بی‌اثر یا غیر تقویت‌کننده و پرکننده‌های فعال یا تقویت‌کننده تقسیم می‌شوند. هدف از این تحقیق، مطالعه اثر برهمکنش بین ذرات پرکننده و زنجیرهای پلیمری و همچنین پراکندگی ذرات به عنوان دو عامل بسیار مهم بر روی تقویت‌کنندگی نانوکامپوزیت‌ها در نانوکامپوزیت‌های لاستیکی تقویت‌شده توسط نانوذرات دوده و سیلیکا است. نتایج بررسی‌ها نشان دادند که پارامترهایی مانند افزایش سطح تماس پرکننده، کاهش اندازه ذرات و همچنین فعالیت سطحی پرکننده (گروه‌های عاملی واکنش‌گر بر روی سطح) باعث بهبود برهمکنش بین ذرات پرکننده و زنجیرهای پلیمر شده و در نهایت باعث افزایش خواصی مانند خواص فیزیکی-مکانیکی، حرارتی، رئولوژیکی، نفوذپذیری در برابر حلال و ... می‌شود. علاوه بر این، نتایج مشاهدات مقایسه بین نانوذرات دوده و سیلیکا نشان داد که به دلیل نزدیک بودن پارامتر حلالیت دوده و پلیمرها، پراکندگی نانوذرات دوده درون آمیزه لاستیکی نسبت به نانوذرات سیلیکا به شکل مطلوب‌تری انجام می‌شود، که نتیجه آن افزایش برهمکنش‌های پلیمر-پرکننده در آمیزه لاستیکی حاوی نانوذرات دوده است.

کلمات کلیدی: برهمکنش پلیمر-پرکننده، پراکندگی، دوده، سیلیکا

نوع مقاله: مروری

محمد لایقی قلعه سوخته^{۱*}، محمدرضا پورحسینی^۲، محمود رضوی زاده^۳، محمدجواد بابایی^۴

۱. کارشناس پژوهش و فناوری-شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک

۲. عضو هیئت علمی پژوهشکده کامپوزیت دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۳. عضو هیئت علمی پژوهشکده کامپوزیت دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

layeghim7@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰-۱۲-۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱-۰۵-۳۰

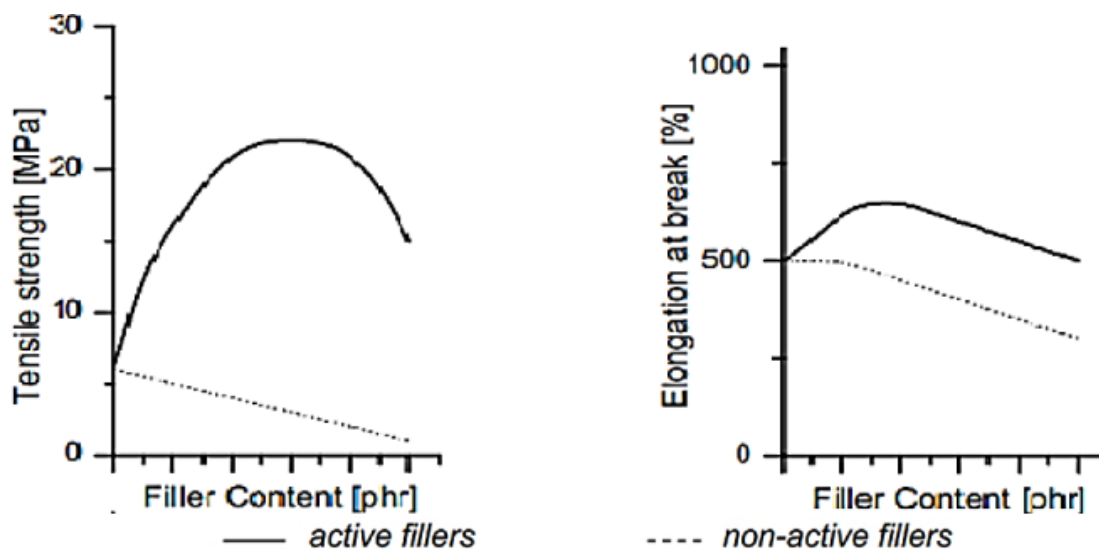
مقدمه:

مطالعه اثر برهمکنش بین ذرات پرکننده و زنجیرهای پلیمری و همچنین پراکندگی ذرات به عنوان دو عامل بسیار مهم بر روی تقویت‌کنندگی نانوکامپوزیت‌ها در نانوکامپوزیت‌های لاستیکی تقویت‌شده توسط نانوذرات دوده و سیلیکا است.

پرکننده‌های غیر تقویت‌کننده

پرکننده‌هایی مانند کربنات کلسیم را که گرانروی ترکیب را به مقدار کمی افزایش می‌دهند و از طرف دیگر تأثیر چندان مثبتی بر خواص مکانیکی ندارند و فقط موجب ارزان‌تر شدن ترکیب می‌شوند، پرکننده‌های غیر تقویت‌کننده می‌گویند. پرکاربردترین پرکننده‌های غیر تقویتی مورد استفاده، عبارتند از خاک چینی و کربنات کلسیم که خاک چینی به دو دسته خاک نرم و خاک سخت تقسیم می‌شود. این‌ها پرکننده‌هایی با قیمت پایین هستند و در حجم بالا به منظور کاهش هزینه استفاده می‌شوند، با این وجود، موجب بهبود خواصی مانند سختی، مقاومت سایشی و کاهش انقباض پس از قالب‌گیری می‌شود. کربنات کلسیم که به گچ سفید نیز معروف است، به طور گسترده‌ای در فرمولاسیون لاستیک‌ها به منظور افزودن رنگ و کاهش هزینه بکار می‌رود و به دو شکل سنگ آهک معدنی و کربنات کلسیم رسوبی موجود است که اولی از معادن طبیعی استخراج می‌شود و دومی از طریق شیمیایی به دست می‌آید که نسبت به معدنی مقاومت پارگی بسیار بهتری را در لاستیک ایجاد می‌کند [۴]. دیگر پرکننده‌های غیر تقویت‌کننده شامل باریت، میکا، اکسید تیتانیوم، سیلیکات‌های کلسیم و... است. باریت به علت مقاومت شیمیایی بالایی که دارد بیشتر در کاربردهای مربوط به صنایع دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد. میکا همچنین، در کاربردهایی که مقاومت بالا در برابر انبساط حرارتی بالا مورد نیاز است، استفاده می‌شود. اکسید تیتانیوم می‌تواند برای ایجاد یک پوشش رنگی ثابت در لاستیک‌ها بکار رود [۱].

الاستومرها به خاطر انعطاف‌پذیری در طراحی، وزن سبک و فرایندپذیری آنها به طور گسترده‌ای در صنایع گوناگون استفاده می‌شوند. این مواد و به‌طور کلی پلیمرها نسبت به مواد فلزی یا سرامیکی خواص مکانیکی (مانند استحکام کششی و مدول الاستیک) بسیار ضعیف‌تری دارند. اضافه کردن ذرات پرکننده در مقیاس میکرو و نانو راه‌حلی است که در دهه‌های گذشته به منظور تقویت الاستومرها استفاده شده است. عنوان پرکننده ذهن انسان را به سمت کاهش هزینه لاستیک می‌برد، درحالی‌که امروزه پرکننده‌ها به منظور بهبود خواص مختلف لاستیک‌ها از جمله خواص، تغییر رنگ، بهبود مشخصات سطح و پایداری ابعادی، تغییر خواص حرارتی، مغناطیسی و الکتریکی، بهبود خواص مکانیکی، دوام، رئولوژی و خواص شیمیایی مانند تخریب‌پذیری استفاده می‌شوند [۱]. پرکننده‌ها براساس شکل فیزیکی به دو دسته پیوسته (الیاف، رشته‌ای یا نواری) و ناپیوسته (الیاف بسیار ریز، پولکی و ذره‌ای) تقسیم می‌شوند. الاستومرهایی که با پرکننده‌های ذره‌ای تقویت می‌شوند می‌توانند نسبت به دیگر پرکننده، انعطاف‌پذیری نزدیکتری به الاستومر پرنشده داشته باشند. همچنین پرکننده‌های ذره‌ای از لحاظ رنگ به دودسته پرکننده‌های سیاه و غیر سیاه تقسیم می‌شوند. پرکننده‌های سیاه شامل انواع گوناگون دوده و پرکننده‌های غیر سیاه گستره وسیعی از مواد آلی را مانند اکسیدروی، اکسیدتیتانیوم، اکسید آنتیموان، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها و تالک شامل می‌شوند [۲]. خواص کامپوزیت ایجاد شده بستگی مستقیم به نوع پرکننده دارد، زیرا خواص منتج از پرکننده وابستگی کاملی به ماهیت آن دارد. پرکننده‌ها بر اساس میزان اثر آنها به دودسته پرکننده‌های بی‌اثر یا غیر تقویت‌کننده و پرکننده‌های فعال یا تقویت‌کننده تقسیم می‌شوند [۳]. هدف از این تحقیق،



شکل ۱ تأثیر نوع پرکننده بر خواص کامپوزیت لاستیکی [۲]

پرکننده‌های تقویت کننده

دسته‌ای از پرکننده‌ها با زنجیر اصلی ماکرومولکول در داخل ماتریس پیوند برقرار می‌کنند که مهم‌ترین تفاوت آنها نسبت به غیرتقویت کننده‌ها بهبود قابل ملاحظه خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، مدول، مقاومت پارگی، مقاومت سایشی و... است. پرکننده‌های ذره‌ای مانند انواع دوده و سیلیکا به‌عنوان پرکننده‌های تقویت کننده به طور گسترده‌ای در صنعت لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]. در شکل ۱ تاثیر نوع پرکننده بر خواص الاستومر به صورت کلی نشان داده شده است. کاملاً مشخص است که با افزایش مقدار پرکننده غیرتقویتی به الاستومر مقدار استحکام و ازدیاد طول به صورت تقریباً خطی کاهش می‌یابد، ولی درباره پرکننده‌های تقویتی با افزایش درصد پرکننده تا یک حد معین، مقدار استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه پارگی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد.

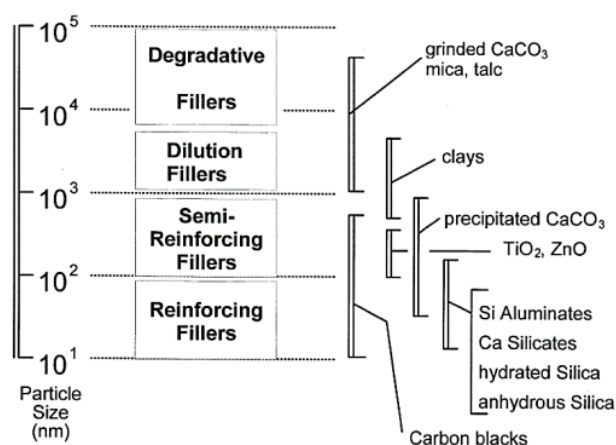
اندازه ذره

با گذر از مقیاس میکرو به نانو، برخی از خواص فیزیکی تغییر می‌کنند که دو مورد مهم آن شامل افزایش نسبت

دسته‌ای از پرکننده‌ها با زنجیر اصلی ماکرومولکول در داخل ماتریس پیوند برقرار می‌کنند که مهم‌ترین تفاوت آنها نسبت به غیرتقویت کننده‌ها بهبود قابل ملاحظه خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، مدول، مقاومت پارگی، مقاومت سایشی و... است. پرکننده‌های ذره‌ای مانند انواع دوده و سیلیکا به‌عنوان پرکننده‌های تقویت کننده به طور گسترده‌ای در صنعت لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]. در شکل ۱ تاثیر نوع پرکننده بر خواص الاستومر به صورت کلی نشان داده شده است. کاملاً مشخص است که با افزایش مقدار پرکننده غیرتقویتی به الاستومر مقدار استحکام و ازدیاد طول به صورت تقریباً خطی کاهش می‌یابد، ولی درباره پرکننده‌های تقویتی با افزایش درصد پرکننده تا یک حد معین، مقدار استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه پارگی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد.

عوامل مؤثر بر روی برهمکنش پلیمر - پرکننده

در لاستیک، کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش اندازه تجمع ذرات دوده، سرعت نفوذ افزایش یافته اما با کاهش اندازه تجمع ذرات، سرعت نفوذ کاهش می‌یابد.



شکل ۲ دسته‌بندی ذرات پرکننده بر اساس اندازه آن‌ها و میزان تقویت‌کنندگی [۷]

شکل ذرات پرکننده

هر چه شکل تجمع ذرات از حالت کروی دورتر شود، موجب چگالی فشرده‌گی کمتر و فضای خالی بالاتری شده که در نهایت مقاومت تورمی لاستیک کم می‌شود، همچنین ذرات کروی باعث می‌شود تا گرانروی نانوکامپوزیت لاستیکی کمتر شده و امکان افزودن مقدار پرکننده در درصد‌های بالاتری فراهم شود. توده ذرات می‌تواند شکل‌های متفاوت مانند کروی، بیضی‌شکل، خطی و شاخه‌ای باشد [۱۱].

فعالیت سطح

برای یک تقویت‌کنندگی مؤثر، وجود فعالیت سطح در کنار شکل مطلوب ذرات موردنیاز است، زیرا شکل مناسب بدون فعالیت سطح، تقویت‌کنندگی بالایی نخواهد داشت. ساختار و خواص سطح پرکننده، اثر تقویت‌کنندگی را تعیین می‌کنند.

مساحت سطحی به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی هستند. افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود و این مسئله بررسی خصوصیات ذره و همچنین بر همکنش آن با دیگر مواد اثرگذار است. به نظر می‌رسد افزایش سطح تماس میان بستر لاستیکی و ذرات پرکننده مهم‌ترین عامل ایجاد اثر تقویتی باشد [۶].

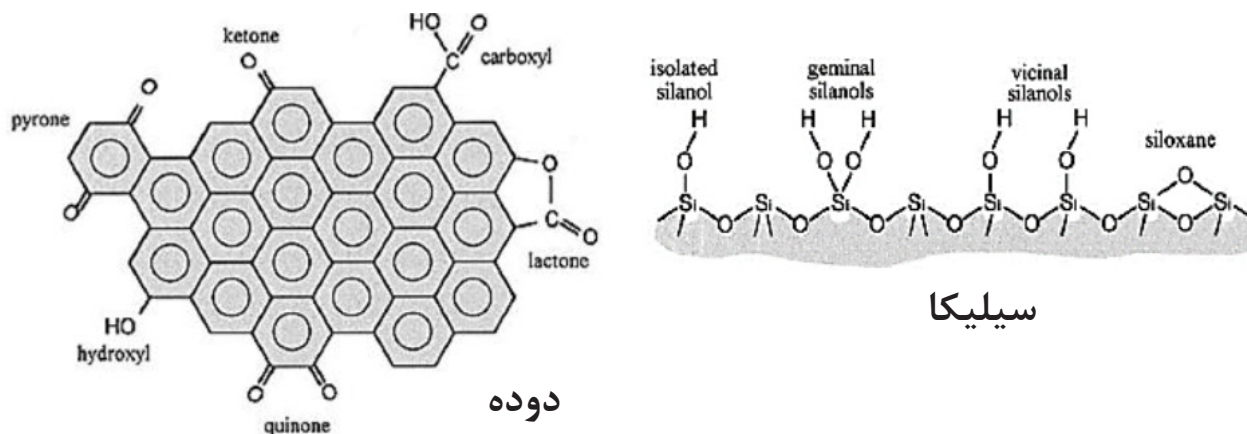
مساحت سطحی زیاد نانوذرات باعث افزایش برهم‌کنش میان مواد مخلوط شده در نانوکامپوزیت‌ها شده و در نهایت، خواص ویژه‌ای همچون افزایش استحکام یا افزایش مقاومت حرارتی یا شیمیایی افزایش می‌یابد. در شکل ۲ پرکننده‌ها بر اساس اندازه ذرات تقسیم‌بندی شده‌اند که مشخص است هر چه اندازه ذرات پرکننده کوچک‌تر می‌شود اثر تقویتی آن بیشتر است [۷].

ذرات بزرگتر از ۱۰۳ nm خواص تقویتی ندارند و حتی موجب افت خواص شده و تنها موجب افزایش گرانروی می‌شوند. اثر تقویت‌کنندگی به طور مشخص از ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ nm اتفاق می‌افتد، ولی باید ساختار ذره را به عنوان عامل دوم مدنظر قرار داد. دوده و سیلیکا دو گروه اصلی از پرکننده‌هایی هستند که اثر تقویتی دارند [۸]. نانوذرات می‌توانند با ایجاد برهم‌کنش با زنجیرها و همچنین محدودیت تحرک‌پذیری زنجیر سبب کاهش قابلیت جذب حلال شوند. وجود ذرات نفوذناپذیر در بستر پلیمری سبب ایجاد مسیری پر پیچ‌وخم در برابر نفوذ حلال شده و همین امر سبب کاهش سرعت نفوذ و همچنین میزان تورم پلیمر می‌شود [۹].

لاواندی و همکاران [۱۰]، اثرات غلظت و همچنین ابعاد ذرات دوده بر سرعت نفوذ روغن موتور در لاستیک کلروپرن را مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان می‌دهد که سرعت نفوذ روغن با افزایش میزان دوده تا حدود ۲۰ Phr

جدول ۱ اثر اندازه و شکل ذرات پرکننده بر روی خواص آمیزه‌های لاستیکی [۶]

| افزایش ساختار | کاهش اندازه ذره | خواص |
|---------------|------------------------------------|--------------------------|
| تأثیر کمی | کاهش | سرعت پخت |
| کاهش | افزایش | استحکام کششی |
| افزایش | کاهش | مدول |
| افزایش | افزایش | سختی |
| کاهش | کاهش تا یک مقدار مینیمم سپس افزایش | ازدیاد طول تا نقطه پارگی |
| افزایش | افزایش | مقاومت سایشی |
| تأثیر کمی | افزایش | مقاومت پارگی |
| کاهش | افزایش | مقاومت در برابر رشد ترک |
| تأثیر کمی | کاهش | چهندگی |
| کمی افزایش | افزایش | تجمع حرارتی |
| تأثیر کمی | تأثیر کمی | مانایی قشاری |
| تأثیر کمی | افزایش | عیورپذیری الکتریکی |



شکل ۳ ساختار شیمیایی سطح دوده و سیلیکا [۲]

از دست داده باشد، موجب خواص مکانیکی ضعیف در آمیزه لاستیکی می‌شود [۱۳]. ساختار شیمیایی سطح پرکننده میزان فعالیت آن را تعیین می‌کند. گروه‌های شیمیایی موجود در سطح پرکننده متفاوت بوده و شامل گروه‌های هیدروکسیل و اکسیدهای فلزی برای پرکننده‌های غیردوده و گروه‌های کربونیل، کیونین و لاکتون برای پرکننده‌های دوده‌ای است [۱۲] (شکل ۳).

تغییر خواص کامپوزیت‌ها به عامل شیمیایی روی سطح ذرات و پیوند آن با زنجیر پلیمر بستگی دارد. به‌طورمثال، در نانوسیلیکا، خواص، بستگی به گروه هیدروکسیل روی سطح

پرکننده‌های فعال، دارای سطح ویژه بزرگ و ساختار پیچیده هستند، در نتیجه بر همکنش فیزیکی و شیمیایی قوی بین پلیمر و پرکننده رخ می‌دهد [۱۲]. جدول ۱ اثر اندازه و ساختار ذرات پرکننده را بر خواص مختلف آمیزه‌های لاستیکی نشان می‌دهد.

گروه‌های شیمیایی موجود در سطح پرکننده‌ها تأثیر بسزایی بر سرعت پخت آمیزه لاستیکی و خواص ناشی از آن دارند، به گونه‌ای که حتی فعالیت فیزیکی گروه‌های سطح پرکننده تأثیرگذارتر از ماهیت شیمیایی آن است، به طور مثال دوده‌ای که طی عملیات حرارتی، گروه‌های فعال خود را

تایر را دوده تشکیل می‌دهد) [۱۳، ۱۴]. این ماده به عنوان یک تقویت‌کننده به لاستیک اضافه می‌شود و افزودن آن به آمیزه لاستیکی به علت افزایش انرژی کششی سطحی بالای نانوذرات که حاصل از گروه‌های عاملی متنوع بر روی سطح است، باعث چسبیدن ذرات به هم شده (کلوخه‌ای شدن) که نتیجه آن افزایش مقاومت سایشی و طول عمر بیشتر لاستیک است [۱۵].

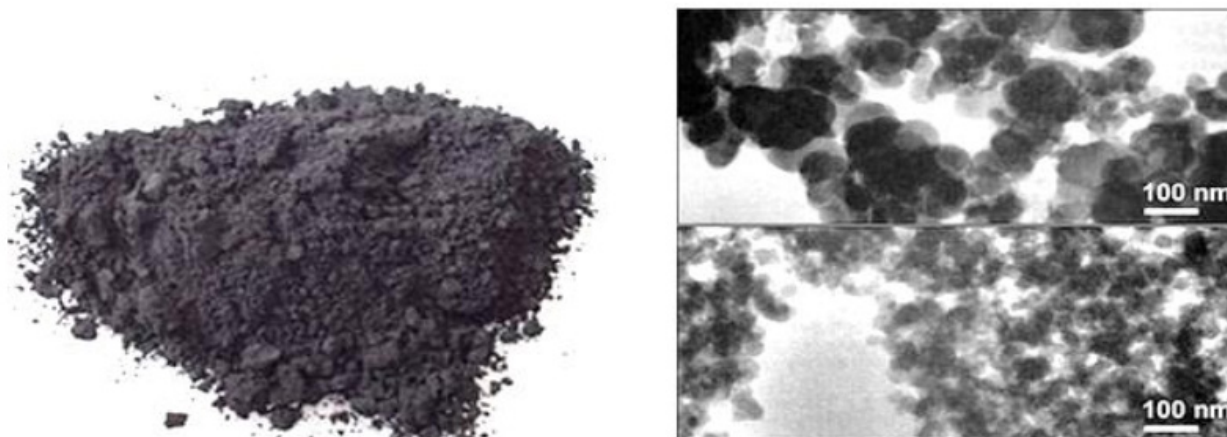
مطالعات پراکنش اشعه ایکس روی دوده نشان می‌دهد که دوده از لایه‌های شبه گرافیت تشکیل شده است که در آن اتم‌های کربن، موقعیت‌های نسبتاً یکسانی با آنچه در گرافیت مشاهده می‌شوند، دارند [۱۳]. همچنین تصاویر میکروسکوپ نوری با وضوح بالا در شکل ۴ نشان می‌دهد که دوده از آرایش مجموعه‌هایی کروی شکل با قطر حدود ۹۰-۱۰ nm تشکیل شده است که به آن‌ها سیاه کلئیدی می‌گویند که از لایه‌هایی شبیه لایه‌های گرافیت شکسته شده تشکیل شده‌اند و از تجمع آنها ساختاری سه بعدی به نام انبوه تشکیل می‌شود و شکل آنها بسته به فرایند تولید می‌تواند کروی، بیضوی، خطی یا شاخه‌ای باشد. در ترکیباتی که به خوبی مخلوط شده‌اند، ساختار نهایی دانه‌های کربن در لاستیک آرایش خوشه‌ای دارند. دانه‌های کروی کربن با هم ترکیب شده و شبیه خوشه انگور می‌شوند. اگر مقدار دوده در الاستومر افزایش یابد ساختاری بسیار بزرگ و ضعیف به نام کلوخه تشکیل می‌دهد [۱۶].

میزان تقویت‌کنندگی انواع گوناگون دوده، بستگی به اندازه ذرات و ساختار انبوه دارد. بر اساس استاندارد ASTM D1765 دسته‌بندی انواع دوده به صورت Nxyz تقسیم شده است که N نشان‌دهنده پخت عادی است (یعنی بر شیمی پخت الاستومر تأثیر منفی نمی‌گذارد) و X نشان‌دهنده محدوده اندازه ذرات پرکننده و YZ نوع ساختار انبوه را نشان می‌دهد. در استاندارد درباره مبنای ارزش‌گذاری برای YZ توضیح داده

سیلیکا دارد. با توجه به تحقیقات صورت گرفته ذرات سیلیکا در محدوده ۲۸-۳۶ نانومتر دارای بیشترین گروه هیدروکسیل روی سطح خود هستند که باعث برهمکنش قوی بین گروه هیدروکسیل و زنجیر پلیمر و ایجاد پیوند هیدروژنی خواهد شد. در این محدوده استحکام کششی افزایش پیدا می‌کند و دمای انتقال شیشه‌ای هم به شدت افزایش پیدا خواهد کرد که برای کار در دمای پایین مناسب نیست [۱۴]. روش استاندارد برای اندازه‌گیری فعالیت سطح وجود ندارد، در مورد دوده‌های مخصوص آمیزه‌های لاستیکی که شامل ترکیبی از گروه‌های سطحی هیدروژن‌دار (۰/۲ تا ۱ درصد) هستند، شرط تقویت‌کنندگی پرکننده، برهمکنش بین ذرات پلیمر و پلیمر است. این برهمکنش می‌تواند قوی باشد به‌عنوان مثال، پیوند کووالانسی بین گروه‌های فعال در سطح پرکننده و پلیمر و یا از نوع نیروهای ضعیف جذب کننده فیزیکی. میزان برهمکنش بین ذرات پرکننده و پلیمر به نوع ذرات پرکننده و پلیمر بستگی دارد [۱۳]. پس از بررسی نحوه برهمکنش پلیمر-پرکننده و عوامل موثر بر آن، به بررسی و مقایسه بین دو پرکننده دوده و سیلیکا که بیشترین کاربرد را در آمیزه‌های لاستیکی دارند، پرداخته می‌شود.

دوده

دوده صنعتی ماده‌ای سیاه رنگ و با ارزش از خانواده کربن است که تحت شرایط کنترل شده و طی فرایند خاصی تولید می‌شود. دوده صنعتی با خواص بی‌نظیری که از خود نشان داده است، جایگاه بالایی در صنایع تولید رنگ‌دانه‌ها، مسترچ‌ها، رنگ‌سازی و به ویژه تایرسازی دارد. این ماده که دارای ذرات نانومتری هست، عمدتاً از سوختن ناقص هیدروکربن‌های آروماتیک در کوره‌های مخصوص و تحت شرایط دما و فشار معین تولید می‌شود و به دلیل داشتن خواصی نظیر ایجاد مقاومت خمشی، سختی و مقاومت در برابر پارگی، مورد توجه ویژه تولیدکنندگان تایر هست (بیش از ۳۰ درصد از وزن

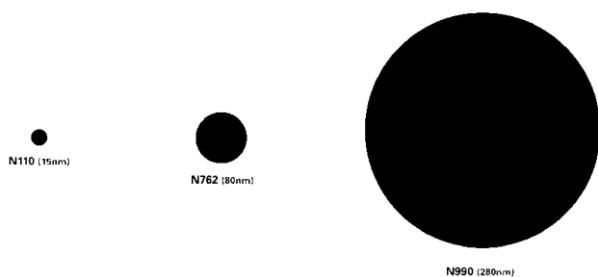


شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از ذرات دوده [۱۷]

جدول ۲ دسته‌بندی انواع دوده [۷]

| عدد x از Nxyz | ASTM D 1765-86 متوسط اندازه ذرات (nm) | ASTM D 1765-96 متوسط سطح ویژه (m ² /gr) |
|---------------|--|---|
| ۰ | ۱-۱۰ | بیشتر از ۱۵۰ |
| ۱ | ۱۱-۱۹ | ۱۲۱-۱۵۰ |
| ۲ | ۲۰-۲۵ | ۱۰۰-۱۲۰ |
| ۳ | ۲۶-۳۰ | ۷۰-۹۹ |
| ۴ | ۳۱-۳۹ | ۵۰-۶۹ |
| ۵ | ۴۰-۴۸ | ۴۰-۴۹ |
| ۶ | ۴۹-۶۰ | ۳۲-۳۹ |
| ۷ | ۶۱-۱۰۰ | ۲۱-۲۲ |
| ۸ | ۱۰۱-۲۰۰ | ۱۱-۲۰ |
| ۹ | ۲۰۱-۵۰۰ | ۰-۱۰ |

در شکل ۵ ابعاد نانوذرات دوده مقایسه شده است.



شکل ۵ مقایسه شکلی ابعاد انواع نانوذره دوده [۱۸]

نشده است، ولی به‌طور کلی، پذیرفته شده که هر چه این عدد بزرگ‌تر باشد نشان‌دهنده ساختار پیچیده‌تر برای انبوهه و تقویت‌کنندگی بیشتر است. به‌طور مثال، دوده N340 با وجود اندازه ذرات یکسان با N327، از میزان تقویت‌کنندگی بیشتری برخوردار است و می‌توان این‌گونه توضیح داد که دوده با ساختار کوچک شامل ۲۰ ذره در هر انبوهه است، در حالی که، دوده با ساختار بزرگ ممکن است شامل ۲۰۰ ذره در هر انبوهه باشد. در جدول ۲ انواع دوده براساس متوسط اندازه ذرات و سطح ویژه تقسیم‌بندی شده است [۷].

تعیین میزان انبوهش انواع دوده و میزان تقویت‌کنندگی آن وجود دارد، آزمایش میزان جذب دی بیوتیل فتالات (DBP) است، که مقدار آن $150-60 \text{ Cm}^3/100\text{gr}$ است و هر چه کمتر باشد مقدار انبوهش ذرات دوده کمتر و در نتیجه میزان تقویت‌کنندگی آن کمتر است [۱۹].

در مورد فعالیت سطح دوده باید گفت هر چه مساحت سطح ذرات دوده بیشتر باشد، مقدار انرژی سطح دوده نیز بیشتر است که تا حد زیادی به منبع تولید دوده بستگی دارد، به طوری که دوده تولید شده از مواد خام با درصد خلوص بالا مانند گاز طبیعی، گروه‌های سطحی کمتری دارد و در نتیجه انرژی سطح آن نیز کمتر است [۱۳]. در جایی که دوده N990 خواص تقویتی کمی دارد، ذرات کوچکتر دوده که دارای گروه‌های سطحی اکسیژن و گوگرد بیشتری هستند، فعالیت سطح بسیار بیشتری نشان داده و موجب تقویت‌کنندگی بیشتری می‌شوند [۶].

ریگتی و همکارانش [۲۰]، اثر افزودن دوده N990 را بر خواص تورمی یک نوع فلئورواالاستومر که کاپلیمری از وینیلیدن فلوراید و هگزافلئورواتیلن با سیستم پخت بیس فنلی بود، مورد بررسی قرار دادند. مشخص شد با افزودن دوده به مقدار 30 و 60 Phr ، مقدار تورم کاهش می‌یابد، که این روند با افزایش مقدار دوده، ادامه می‌یابد.

دوده N990 بزرگترین نوع دوده است و در نتیجه کمترین مساحت سطح به مقدار $9 \text{ m}^2/\text{gr}$ را دارد [۱۸]. ساختار دوده درجه تقویت‌کنندگی آن را مشخص می‌کند که بر مبنای اندازه انبوهه دوده در آمیزه‌های لاستیکی تعیین می‌شود. هر چه میزان انبوهش دوده بیشتر باشد ساختار آن پیچیده‌تر و قوی‌تر و در نهایت میزان تقویت‌کنندگی آن بیشتر است [۱۳]. ذرات دوده N990 بصورت ذرات کروی بسیار بزرگی هستند که کمترین میزان انبوهش را در میان سایر دوده‌ها دارد و در نتیجه تقویت‌کنندگی آن نیز کمتر است [۱۸]، در شکل ۶ انواع انبوهش دوده بصورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۶ مقایسه میزان انبوهش ذرات دوده [۱۸]

روش استاندارد برای مقایسه اندازه ذرات دوده بر اساس آزمایش میزان جذب ید است که هر چه مقدار جذب ید بیشتر باشد، اندازه ذرات دوده کوچک‌تر است. در جدول ۳ به بعضی از انواع دوده اشاره شده است. روش استاندارد برای

جدول ۳ مقدار جذب ید و دی بیوتیل فتالات برای چند نوع دوده [۱۹]

| نوع دوده | عدد جذب ید (mg/gr) | عدد جذب DBP ($\text{Cm}^3/100\text{gr}$) |
|----------|-------------------------------|--|
| N550 | ۴۲ | ۱۲۲ |
| N375 | ۹۰ | ۱۱۴ |
| N339 | ۹۰ | ۱۲۰ |
| N330 | ۸۲ | ۱۰۲ |
| N220 | ۱۲۲ | ۱۱۹ |

سیلیکا

می‌شود، به همین دلیل محققان به دنبال روشی مناسب برای آماده‌سازی نانوکامپوزیت سیلیکا-پلیمر برآمدند که در حال حاضر بکارگیری روش اولتراسونیک و پخش سیلیکا در حلال اتانول، روش مناسبی بشمار می‌رود [۲۲، ۲۳]. از آنجاییکه نانوذرات سیلیکا دارای سطح ویژه و ثبات بالایی هستند برای تقویت‌کنندگی زمینه پلیمری، کاهش انقباض پخت، کاهش ضریب انبساط حرارتی، بهبود خواص چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی استفاده می‌شوند. ذرات سیلیکا برای بهبود خواص حرارتی، رئولوژیکی و مکانیکی مؤثر هستند، و این تأثیر به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های شیمیایی مختلف مانند گروه کربونیل استر و سیلانول روی سطح سیلیکا، اتفاق می‌افتد [۲۲].

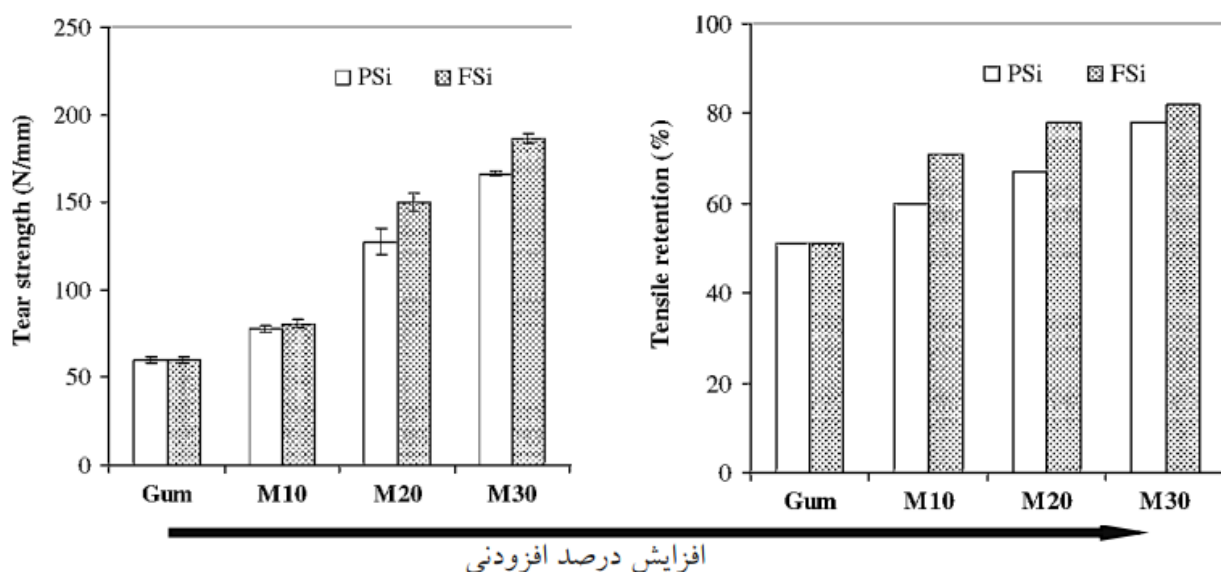
از آنجاکه سیلیکا جزء مواد متخلخل است، اثر تقویتی آن عمدتاً به اندازه ذرات و سطح ویژه بستگی دارد. هر چه اندازه ذرات بزرگ‌تر شود، سطح ویژه کوچک‌تر شده و هر چه اندازه ذرات کاهش یابد پراکنش آنها سخت‌تر می‌شود [۲۴].

پرازتری و همکارش [۲۵]، اثر دو نوع سیلیکای FSi و Psi بر خواص مکانیکی و دینامیکی لاستیک طبیعی را مورد بررسی قرار دادند. مشخص شد که FSi خاصیت تقویت‌کنندگی بیشتری نسبت به Psi دارد که علت آن اندازه ذرات کوچکتر و در نتیجه سطح ویژه بیشتر است. همانگونه که در شکل ۹ مشخص است، مقاومت پارگی و استحکام کششی باقی مانده، نمونه‌های دارای FSi بطور چشمگیری از نمونه‌های دارای Psi است.

سیلیکای طبیعی، تقویت‌کننده نیست و فقط به عنوان پرکننده برای کاهش قیمت به پلیمرها اضافه می‌شود. ولی نانوذرات سیلیکا که به روش‌های شیمیایی تولید می‌شوند، ابعادی در حد ذرات دوده دارند و به عنوان تقویت‌کننده‌های معدنی در پلیمرها به کار می‌روند. که به دو دسته سیلیکای حاصل از بخار (FSi) و سیلیکای رسوبی (Psi)، تقسیم می‌شوند و در بازار تجاری بر پایه نامگذاری شرکت دگوسا به ترتیب به ایروزیل و التراسیل معروف هستند. که در جدول ۵ مشخصات آنها آورده شده است که تفاوت آنها در شیوه ساخت و ابعادشان است به نحوی که Psi از رسوب دادن اسیدی سیلیکات سدیم و FSi از هیدرولیز تتراکلرید سیلیکون در مجاورت شعله آتش بدست می‌آید [۲۱]. معمولاً FSi در لاستیک سیلیکون و بخصوص کاربردهای صنایع دارویی، صنایع آب‌بندی در سیم و کابل، بکار می‌رود که به دلیل خلوص بالا، شفافیت بیشتر محصول، تقویت‌کنندگی بالاتر، اندازه ذرات کوچکتر، نسبت به Psi گران‌تر است. FSi به صورت پودر بسیار نرم با چگالی توده بسیار پایین بوده و به راحتی در هوای آزاد پخش می‌شود و اضافه کردن آن به صورت خشک به آمیزه لاستیکی سخت است، به همین دلیل آنها را معمولاً به روش محلولی به آمیزه لاستیکی اضافه می‌کنند. تحقیقات محققین نشان داده است، پخش‌شوندگی نامناسب سیلیکا در محلول لاستیکی موجب افت محسوس خواص در نانوکامپوزیت نهایی

جدول ۴ مشخصات انواع سیلیکا [۲۲]

| ویژگی | Fumed silica | Precipitated silica |
|--|--------------|---------------------|
| N ₂ (BET) surf. Area (m ² /gr) | ۵۰-۳۸۰ | ۱۴۰-۲۵۰ |
| قطر ذرات (nm) | ۷-۴۰ | ۱۵-۱۰۰ |
| چگالی توده (gr/cm ³) | ۰/۲۳ | ۰/۰۵ |
| درصد جذب رطوبت (%) | ۳-۷ | کمتر از ۱/۵ |



شکل ۷ اثر نانوذرات سیلیکای PSi و FSi بر مقاومت پارگی و استحکام کششی باقیمانده لاستیک طبیعی [۲۵]

تأثیر اصلاح سطح نانوذرات بر آمیزه لاستیکی

خواص سیلیکا و مشخصات سطح

شیمی سطح

سیلیکا اصلاح نشده به شدت قطبی است، همچنین گروه‌های سیلانول بر روی سطح سیلیکا تمایل به جذب رطوبت دارند، در نتیجه سیلیکا خاصیت آبدوستی دارد. از این رو، سیلیکای اصلاح نشده با لاستیک‌های غیرقطبی ناسازگار است. از طرف دیگر آبدوستی سیلیکا (به دلیل ماهیت اسیدی آن) تأثیر منفی بر روی پخت و در نتیجه خواص محصول نهایی دارد [۲۹]. همچنین، گروه‌های سیلانول و سیلوکسان بر روی سطح سیلیکا تمایل به واکنش با بیشتر شتاب‌دهنده‌های معمول دارند که موجب کاهش هر چه بیشتر سرعت پخت می‌شود. به همین دلیل، برای لاستیک‌هایی مانند فلوئوروالاستومرها که نسبت به وجود آب در سیستم پخت خود حساس هستند، اصلاح سطح سیلیکا امری اجتناب‌ناپذیر است [۳۰].

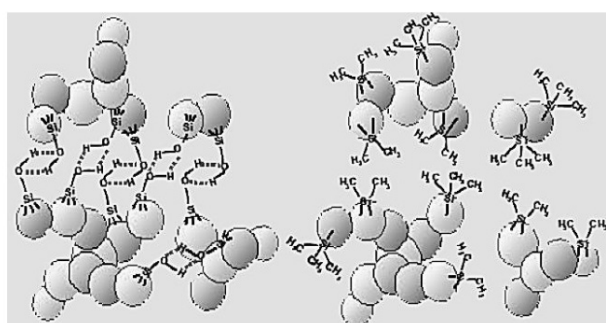
انصاری فر و همکاران [۳۱]، اثر سیلیکای VN3 که یک نوع Psi اصلاح نشده است را بر خواص پخت لاستیک استایرن بوتادی‌ان مورد بررسی قرار دادند، مشخص شد که با افزایش

گروه‌های شیمیایی سطح پرکننده همانطور که در شکل ۳ نشان داده می‌شود، نقش اساسی در تقویت‌کنندگی پرکننده ایفا می‌کنند سطح سیلیکا توسط لایه‌هایی از سیلانول Si-OH و سیلوکسان پوشیده شده است. گروه‌های فعال به صورت تصادفی بر روی سطح قرار می‌گیرند، در حالیکه گروه‌های فعال در دوده ترجیحاً در لبه کریستال‌ها قرار می‌گیرند. گروه‌های سیلانول بر روی سطح ذرات سیلیکا قرار داشته و با همدیگر برهمکنش دارند، در نتیجه، بر اثر پیوند هیدروژنی بین گروه‌های سیلانول، کلوخه‌های بسیار قوی بین ذرات سیلیکا بوجود می‌آید [۲۶، ۲۷]. اندازه متوسط دانه‌های سیلیکا در یک زمینه لاستیکی به سطح غلظت گروه سیلانول بستگی دارد. افزایش تعداد گروه سیلانول در واحد سطح باعث افزایش اندازه ذرات و در نتیجه، منجر به افزایش غلظت انبوهه می‌شود [۷، ۲۸].

را کاهش می دهد [۷].
در شکل ۱۰ ساختار سیلیکای آب دوست و آب گریز (اصلاح شده) نشان داده شده است.



شکل ۹ ساختار دی متیل دی کلروسیلان (سمت راست) و هگزامتیل دی سیلان (سمت چپ) [۳۰]



آب دوست

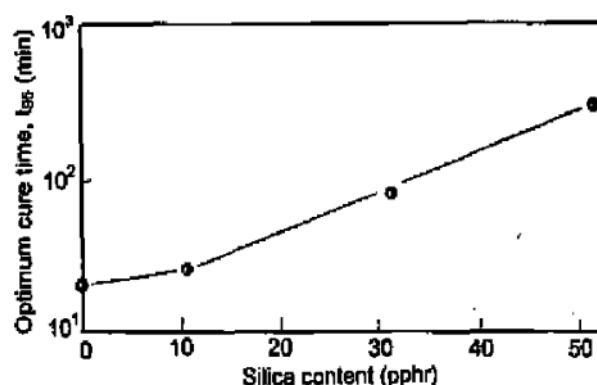
آب گریز

شکل ۱۰ ساختار سیلیکای آب دوست و آب گریز [۳۰]

بر همکنش سیلیکا - پلیمر

یکی از مدل های جذب پلیمر بر روی سطح پرکننده بر اساس باز شدن زنجیرهای پلیمری و جذب چند زنجیر بر روی سطح پرکننده است. شدت ترشوندگی پرکننده توسط پلیمر بستگی به تفاوت ضریب حلالیت آنها دارد، ضریب حلالیت برای برخی از پلیمرها و مواد در جدول ۶ آمده است [۲۲].
اختلاف ضریب حلالیت الاستومر و پرکننده مهم است و بر اختلاط پذیری سیستم سیلیکا - پلیمر تأثیر دارد. وقتی سطح سیلیکا با استفاده از یک عامل اتصال دهنده اصلاح می شود، سطح آن آب گریز شده و در اطراف ذرات پرکننده یک لایه تشکیل می شود که باعث کاهش ضریب انحلال پذیری پرکننده می شود. در نتیجه اختلاف ضرایب حلالیت کاهش یافته و سازگاری دو ماده نیز افزایش می یابد [۳۰].

تدریجی سیلیکا تا ۵۰ Phr زمان پخت بهینه از ۲۰ دقیقه به ۲۸۰ دقیقه افزایش یافت، همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۸ اثر افزودن سیلیکا بر زمان پخت بهینه لاستیک

استایرن بوتادین [۳۱]

روش های اصلاح سطح سیلیکا شامل عملیات حرارتی، پیوند زدن پلیمر به سیلیکا و اصلاح شیمیایی است. عملیات حرارتی راحت ترین روش ممکن است. وجود گروه های هیدروکسیل و سیلانول موجب می شود، گروه های هیدروژن موجود در سطح سیلیکا آب را به صورت آزاد یا پیوند شده جذب کنند. آب های جذب شده به صورت آزاد بین دمای ۰ C تا ۱۰۵-۲۰۵ از بین می روند، ولی آب به صورت پیوند شده تا دمای ۰ C ۳۰۰ باقی می ماند. ولی در دمای ۰ C ۶۰۰-۷۰۰ فقط ۱/۵ گروه هیدروکسیل در هر نانومتر باقی می ماند استری کردن سطح سیلیکا از طریق پیوند گروه های آلکیل با به کارگیری متانول، اتانول و بوتانول یکی دیگر از روش های اصلاح سطح سیلیکا است که با به کارگیری ارگانوسیلان هایی مانند دی متیل دی کلروسیلان DDS هگزامتیل دی سیلان HMDS انجام می پذیرد که در شکل ۱۱ ساختار آنها نشان داده شده است. اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا و تشکیل پوسته آب گریز اطراف آن، شبکه پرکننده را کاهش داده و موجب بهبود پراکندگی ذرات در لاستیک شده و جلوگیری از

جدول ۵ ضریب حلالیت هیلدبراند برای مواد گوناگون [۱] استایرن بوتادین [۳۱]

| مواد | پارامتر حلالیت هیلدبراند |
|----------------------------------|--------------------------|
| Silicons , FKM | ۷/۵ تا ۷ |
| EPDM و EPM , PE | ۸ |
| IR و BR , NR | ۸/۵ تا ۸ |
| SBR , رزین‌های یا وزن مولکولی کم | ۹ تا ۸/۵ |
| NBR , CSM , CR , یرخی | ۹/۵ تا ۹ |
| انواع کمک قرایند | ۹/۵ تا ۸/۵ |
| NBR , ACM , ECO , PVC , یرخی | ۱۰ تا ۹/۵ |
| دوده | ۱۵-۱۲ |
| Talc , Clay , یرکننده‌های سفید | ۱۳-۱۴ |
| سیلیکا (اصلاح نشده) | ۱۴-۱۸ |

مقایسه دوده و سیلیکا

سیلیکا در مقایسه با دوده، برهمکنش پرکننده-پرکننده قوی‌تر (به علت وجود گروه‌های هیدروکسی در سطح پرکننده و تشکیل پیوندهای قوی هیدروژنی می‌دهد)، اما برهمکنش پلیمر-پرکننده ضعیف‌تری دارد. که موجب گرانروی بالاتر آمیزه و مدول بالاتر در دامنه کرنش کم می‌شود. با این حال، سیلیکا اثر تقویت بالاتر و خواص مکانیکی بهتر در مقایسه با دوده ارائه می‌دهد [۲۹]. کومار [۳۲]، نشان داد کامپوزیت‌های حاوی سیلیکا نسبت به کامپوزیت‌های حاوی دوده میزان جذب حلال بالاتری دارند که به دلیل تفاوت در برهمکنش‌های دوده و سیلیکا با زمینه پلیمری است. کلوخه‌شدگی پرکننده حاصل برهمکنش قوی پرکننده-پرکننده و همچنین عدم خیس‌شدگی مناسب پرکننده توسط پلیمر است. با توجه به جدول ۶ مشاهده می‌شود که محدوده پارامتر حلالیت پلیمرها نسبت به سیلیکا، به پرکننده دوده نزدیک‌تر است. این اختلاف ضریب حلالیت باعث دشوار بودن اختلاط سیلیکا با پلیمرها و از جمله آمیزه‌های لاستیکی می‌شود، که با توجه به برهمکنش قوی بین ذرات سیلیکا انتظار کلوخه شدن ذرات سیلیکا می‌رود که این کلوخه‌شدگی

باعث افزایش فضای خالی در کامپوزیت می‌شود که در نتیجه پدیده تورم را افزایش می‌دهد. با توجه به این دو پدیده انتظار می‌رود که تورم نانو کامپوزیت‌های حاصل از سیلیکا و همچنین خواص مکانیکی آن‌ها بیشتر از دوده شود [۲۹]. همچنین، با توجه به اینکه ساختار سیلیکا معدنی و دوده هیدروکربنی بوده و ساختار آمیزه‌های لاستیکی نیز هیدروکربنی است، انتظار می‌رود که سازگاری دوده با آمیزه‌های لاستیکی بیشتر باشد. وقتی به جای دوده از سیلیکای با عامل جفت کننده استفاده شود، تأثیر بیشتری بر روی بهبود خواص مکانیکی از جمله مقاومت سایشی و حرارتی، درجه سختی و مدول، جهندگی، مقاومت پارگی و استحکام کششی دارد. در محتوای کم پرکننده اثر تقویت‌کنندگی قوی‌تر سیلیکا در مقایسه با دوده اجازه می‌دهد تا کاهش مقدار پرکننده هیچ‌گونه اثر منفی در خواص نداشته باشد. علاوه بر این، اثر مثبت اضافی در کشش به دلیل نسبت بالاتری از جزء الاستیک دارد. ثبات شبکه سیلیکا - پلیمر باعث سرعت شکست پایین‌تر اتصالات سیلیکا-پلیمر نسبت به شبکه دوده-پلیمر در طول چرخه تغییر شکل شده و در نتیجه مدول در تغییر فرم‌های دینامیکی بالاتری برای نانو کامپوزیت پلیمر-سیلیکا نسبت به

نانوکامپوزیت پلیمر-دوده کاهش می‌یابد [۳۰].

نتیجه‌گیری

اندازه ذرات و همچنین فعالیت سطحی پرکننده (گروه‌های عاملی واکنش‌گر بر روی سطح) باعث بهبود بر همکنش بین ذرات پرکننده و زنجیرهای پلیمر شده و در نهایت باعث افزایش خواصی مانند خواص فیزیکی - مکانیکی، حرارتی، رئولوژیکی، نفوذپذیری در برابر حلال و ... می‌شود. علاوه بر آن، نتایج مشاهدات مقایسه بین نانوذرات دوده و سیلیکا نشان داد که به دلیل نزدیک بودن پارامتر حلالیت دوده و پلیمرها، پراکندگی نانوذرات دوده درون آمیزه لاستیکی نسبت به نانوذرات سیلیکا به شکل مطلوب‌تری انجام می‌شود که نتیجه آن افزایش بر همکنش‌های پلیمر - پرکننده در آمیزه لاستیکی حاوی نانوذرات دوده است.

جهت افزایش خواص آمیزه‌های لاستیکی بخصوص خواص مکانیکی، به آمیزه‌های لاستیکی پرکننده اضافه می‌کنند که به دودسته پرکننده‌های خنثی یا غیر تقویت‌کننده و پرکننده‌های تقویتی تقسیم می‌شوند. مهم‌ترین پرکننده‌های تقویتی برای آمیزه‌های لاستیکی، پرکننده‌های دوده و سیلیکا هستند. دوده به دلیل پارامتر حلالیت نزدیک‌تر به پلیمرها و آمیزه‌های لاستیکی از پراکندگی ذرات مناسب‌تری برخوردار است. پارامترهایی مانند افزایش سطح تماس پرکننده، کاهش

سپاسگزاری IRM

منابع

- 1) Kim, J.K., K. Pal, and V. Sridhar, Role of different nanoparticles in elastomeric nanocomposites, in *Recent Advances in Elastomeric Nanocomposites*. 2011, Springer. p. 3-55.
- 2) Donnet, J.-B. and E. Custodero, Reinforcement of elastomers by particulate fillers, in *Science and technology of rubber*. 2005, Elsevier. p. 367-400.
- 3) Poh, B., H. Ismail, and K. Tan, Effect of filler loading on tensile and tear properties of SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends cured via a semi-efficient vulcanization system. *Polymer Testing*, 2002. 21(7): p. 801-806.
- 4) Ismail, H., et al., Effect of filler loading on cure time and swelling behaviour of SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends. *Polymer international*, 2003. 52(5): p. 685-691.
- 5) Barrera, C.S. and K. Cornish, Processing and mechanical properties of natural rubber/waste-derived nano filler composites compared to macro and micro filler composites. *Industrial Crops and Products*, 2017. 107: p. 217-231.
- 6) Bokobza, L., Natural rubber nanocomposites: a review. *Nanomaterials*, 2019. 9(1): p. 12.
- 7) Leblanc, J.L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in polymer science*, 2002. 27(4): p. 627-687.
- 8) Patanair, B., et al., Confinement effects at nanoscale in natural rubber composites: Influence on macroscopic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. 138(7): p. 49838.
- 9) Prasad, K., M. Nikzad, and I. Sbarski, Permeability control in polymeric systems: a review. *Journal of Polymer Research*, 2018. 25(11): p. 1-20.
- 10) Lawandy, S. and M. Wassef, Penetration of oils into polychloroprene rubber. *Journal of applied polymer science*, 1990. 40(3-4): p. 323-331.
- 11) Lu, M., et al., Design and preparation of cross-linked polystyrene nanoparticles for elastomer reinforcement. *Journal of Nanomaterials*, 2010. 2010.
- 12) Chan, A.J., et al., Natural rubber-filler interactions: What are the parameters? *Langmuir*, 2015. 31(45): p. 12437-12446.
- 13) Robertson, C.G. and N.J. Hardman, Nature of carbon black reinforcement of rubber: Perspective

on the original polymer nanocomposite. *Polymers*, 2021. 13(4): p. 538.

14) Thepsuwan, U., et al., Influence of halloysite nanotube on properties of tire tread compounds filled with silica and carbon black hybrid filler. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. 136(4): p. 46987.

15) Roshanaei, H., F. Khodkar, and M. Alimardani, Contribution of filler–filler interaction and filler aspect ratio in rubber reinforcement by silica and mica. *Iranian Polymer Journal*, 2020. 29(10): p. 901-909.

16) Fan, Y., G.D. Fowler, and M. Zhao, The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler—A review. *Journal of Cleaner Production*, 2020. 247: p. 119115.

17) Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. 1996: Elsevier.

18) Thompson, B., *Thermax® N990 Medium Thermal Carbon Black in Nitrile Rubber Compounds*. Manager, Asia-Pacific Marketing Cancarb Limited April, 2010. 28.

19) Ciesielski, A., *An introduction to rubber technology*. 1999: iSmithers Rapra publishing.

20) Righetti, M.C., et al., Influence of solvent and filler on some physical properties of a fluoroelastomer. *Journal of applied polymer science*, 1999. 73(3): p. 377-384.

21) Kim, I.J., et al., Vulcanizate structures and mechanical properties of rubber compounds with silica and carbon black binary filler systems. *Rubber Chemistry and Technology*, 2021. 94(2): p. 339-354.

22) Buakhlee, W., P. Suwanna, and W. Keawwattana. *Improvement Filler-Rubber Interaction and Mechanical Properties of Silica/NR Vulcanizates by Using Masterbatch Processing*. in *Key Engineering Materials*. 2018. Trans Tech Publ.

23) Neena, G., et al., Nano-silica as reinforcing filler in NR latex: Role of processing method on filler morphology inside the rubber and properties of the nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*, 2021. 15(11).

24) Jauregui-Beloqui, B., et al., Rheological properties of thermoplastic polyurethane adhesive solutions containing fumed silicas of different surface areas. *International journal of adhesion and adhesives*, 1999. 19(4): p. 321-328.

25) Prasertsri, S. and N. Rattanasom, Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties. *Polymer Testing*, 2012. 31(5): p. 593-605.

26) Karasek, L. and M. Sumita, Characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber-carbon black composites. *Journal of materials science*, 1996. 31(2): p. 281-289.

27) Zaikin, A., R. Bikmullin, and I. Gorbunova, Characterization of the adhesion interaction of polymers with the surface of filler nanoparticles. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007. 80(6): p. 965-970.

28) Mora-Barrantes, I., et al., Overcoming the disadvantages of fumed silica as filler in elastomer composites. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(20): p. 7381-7392.

29) Sarkawi, S., W.K. Dierkes, and J.W. Noordermeer, Elucidation of filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber by TEM Network Visualization. *European polymer journal*, 2014. 54: p. 118-127.

30) Taikum, O., et al., The last 100 years of fumed silica in rubber reinforcement Applications of several grades of fumed silica in silicone rubbers and MRG rubbers (HNBR, FKM and BR/SBR/IR blend) are discussed in detail. *Rubber World*, 2010. 242(5): p. 35.

31) Ansarifar, M.A., J.P. Chugh, and S. Haghghat, *Effects of silica on the cure properties of some compounds of styrene-butadiene rubber*. 2000.

32) PV, A.K., K. Varughese, and S. Thomas, Effect of rubber–filler interaction on transport of aromatic liquids through high density polyethylene/ethylene propylene diene terpolymer rubber blends. *Industrial & engineering chemistry research*, 2012. 51(19): p. 6697-6704.

IRM