

## بررسی روش‌های اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های پلیمری و استفاده از آن در کامپوزیت‌های لاستیکی

Investigating Treatment Methods of Silica Surface with Polymeric Agents and its Application in Rubbery Composites

### چکیده:

استفاده از پُرکننده‌های تقویتی مانند سیلیکا به منظور بهبود خواص مکانیکی، دینامیکی و حرارتی آمیزه‌های لاستیکی ضروری است. امروزه کاربرد سیلیکا به جای دوده در آمیزه‌های رویه‌ای تأیر به دلیل کاهش مقاومت غلتشی و به تبع آن کاهش مصرف سوخت و تولید آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود مشکل عمده در زمینه‌ی استفاده از سیلیکا در آمیزه‌های لاستیکی، اختلاط دشوار، پراکنش نامناسب و قابلیت انباشتگی زیاد ذره‌های سیلیکا در بسترهای لاستیکی به دلیل برهم‌کنش پایین پلیمر-پُرکننده و همچنین برهم‌کنش بالای پُرکننده-پُرکننده است. از این رو اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های هیدروکربنی به منظور افزایش سازگاری آن با بستر پلیمری ضروری خواهد بود. در این راستا راهکارهای گوناگونی مانند اصلاح سطح از راه پیوند مولکول‌های جفت‌کننده مطرح بوده است. در سال‌های اخیر اصلاح سطح سیلیکا از راه عامل‌های پلیمری به دلیل افزایش برهم‌کنش پلیمر-پُرکننده و دستیابی به ساختار نانوکامپوزیت به شدت مورد توجه قرار گرفته است. این مقاله به بررسی روش‌های موجود در زمینه‌ی اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های پلیمری و استفاده از آن‌ها در سامانه‌های لاستیکی می‌پردازد.

واژه‌های کلیدی: سیلیکا، اصلاح سطح، پیوندزنی پلیمر.

### نوع مقاله: پژوهشی

### مقدمه

تأیر از جمله فراورده‌های لاستیکی مهم از لحاظ اهمیت کاربرد و حجم تولید است. از ابتدای تولید تأیر، دوده مهم‌ترین پُرکننده‌ی تقویتی در این صنعت به‌شمار می‌رود. در سال‌های اخیر کامپوزیت‌های لاستیکی استایرن بوتادی ان/سیلیکای رسوبی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد به‌کار رفته در فناوری تأیر سبز شناخته

رضا کریمی<sup>(۱)</sup>، نفیسه تربتی‌فرد<sup>(۲)</sup>، سید مصطفی حسینی<sup>(۳)</sup>، محمد علیمردانی<sup>(۴)</sup>، امیرحسین ماه‌تابانی<sup>(۱)</sup>، مهدی رزاقی‌کاشانی<sup>(۴)</sup>  
 ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
 ۲- کارشناس ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
 ۳- دانشجوی دکترای تخصصی، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
 ۴- دانشیار مهندسی پلیمر، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
 \* عهده دار مکاتبات: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۲۷ تاریخ بازنگری: ۹۴/۱۱/۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۲۵

شده است. سیلیکا نسبت به دوده که متداول‌ترین پُرکننده‌ی مورد استفاده در صنعت تایر است دارای مزیت‌هایی از جمله مقاومت غلتشی کمتر هم‌زمان با مقاومت در برابر رشد ترک و کشانش یکسان روی سطح خیس است. به‌طور کلی مشخصات پُرکننده، برهم‌کنش پُرکننده- پُرکننده و پلیمر- پُرکننده به‌عنوان عامل‌های حیاتی در تعیین عملکرد کامپوزیت‌های لاستیکی پذیرفته شده است. به‌دلیل وجود انواع مختلف گروه‌های هیدروکسیل روی سطح سیلیکا، سازگاری انرژتیک بین زنجیره‌ی هیدروکربنی و سطح سیلیکا بسیار کم است. به‌دلیل برهم‌کنش بسیار قوی بین گروه‌های سیلانول، اختلاط نره‌ها سیلیکا در بستر لاستیک‌ها با چالش جدی روبه‌رو است. همچنین به‌دلیل این برهم‌کنش‌ها در کامپوزیت‌های لاستیکی بسیار پُرشده، پس از قطع تنش برشی اختلاط و به‌ویژه در مرحله‌ی ولکانیزاسیون، نره‌های سیلیکا تمایل بالایی به تجمع و تشکیل شبکه‌ی پُرکننده دارند. شکست شبکه‌ی پُرکننده در کرنش کاری تایر از موارد مهم در اتلاف انرژي است. علاوه بر این گروه‌های اسیدی سطح سیلیکا اثرهای مخربی بر مرحله‌ی ولکانیزاسیون لاستیک دارند. پراکنش مناسب نره‌ها و پیوند قوی بین کائوچوی بستر و سطح پُرکننده از شرط‌های اصلی تقویت‌کنندگی است. در مقایسه با دوده، سیلیکا از برهم‌کنش کمتری با بسترهای پلیمری برخوردار است، بدین ترتیب اصلاح سطح سیلیکا امری ضروری می‌نماید.

به‌منظور بهبود سازگاری بین کائوچوهای هیدروکربنی و سیلیکای رسوبی راهکارهای بسیاری پیشنهاد شده است که می‌توان آن‌ها را در سه گروه طبقه‌بندی کرد: (۱) اصلاح سطح از راه عامل‌های جفت‌کننده، (۲) اصلاح سطح سیلیکا از راه پلیمرکرن درجا<sup>(۱)</sup>، و (۳) اصلاح سطح از راه پیوند زدن بر سطح سیلیکا. عامل‌های اصلاح سطح سیلانی تک عامله و دو عامله با پیوند خوردن بر سطح نره‌های سیلیکا، سطحی آب‌گریز با انرژي سطحی کمتر و سازگار با پلیمرها

پدید می‌آورند که از کلوخه‌شدگی نره‌های سیلیکا حین اختلاط پیشگیری می‌کند [۱ و ۲]، همچنین سیلان دوعامله به سبب ایجاد پیوند شیمیایی با پلیمر زمینه، باعث انتقال مؤثرتر تنش می‌شود که کاهش برهم‌کنش نره‌ها، هم‌زمان با افزایش پیوند شیمیایی سیلیکا پلیمر و بهبود خواص مکانیکی آمیزه میسر می‌شود [۱].

به‌تازگی اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های پلیمری به‌منظور بهبود خواص کامپوزیت‌های لاستیکی موردتوجه قرار گرفته است. شرکت بریجستون در سال ۲۰۰۶ میلادی در همایش توکیو فناوری جدید خود (نانو پرو تک)<sup>(۲)</sup> را بر اساس واکنش‌دهی هم‌زمان پلی‌بوتادین با درصد سیس بالا روی سطح سیلیکا معرفی کرد که مصرف سوخت، مشخصه‌های اصطکاکی و سایشی تایرهای تولیدی بریجستون را بهبود بخشیده است. این نوع پلی‌بوتادین دارای عامل‌های انتهایی فعال با قابلیت اتصال به نره‌های سیلیکا معرفی شده است [۳]. همچنین اصلاح سطح با عامل‌های پلیمری برای ساخت نانو کامپوزیت با استقبال زیادی روبه‌رو شده است؛ چنان‌که منابع علمی متعدد، نانو کامپوزیت را ضمن ارائه‌ی مستندات میکروسکوپی، با استفاده از پیوندزنی تهیه کرده‌اند. پلیمر پیوند یافته با سطح پُرکننده‌ی تقویتی، با ایجاد ممانعت فضایی و افزایش سازگاری سطح پُرکننده‌ی تقویتی با پلیمر، از کلوخه‌شدگی نره‌ها پیشگیری می‌کند و روش مؤثری برای بهبود پراکنش نانونره‌های معدنی در زمینه‌های پلیمری و رشد تقویت‌کنندگی آن‌هاست. درعین‌حال تشابه ساختاری با پلیمر زمینه و طول زنجیره‌ی پلیمر پیوند یافته بر سطح پُرکننده تقویتی سبب پوشش‌دهی قوی‌تر سطح پُرکننده‌ی تقویتی و درگیری پُرکننده‌ی تقویتی در مکانیزم‌های تقویتی پلیمر زمینه است. تنوع در انتخاب نوع و مشخصات پلیمر پیوند یافته بر سطح پُرکننده‌ی تقویتی "امکان مهندسی مولکولی خواص کامپوزیت نهایی" و افزایش احتمال موفقیت در ساخت نانو

کامپوزیت را فراهم می‌کند [۲].

این مقاله روش‌های اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های پلیمری و ارزیابی خواص کامپوزیت‌های ساخته شده با این روش را مورد بررسی قرار می‌دهد.

### پیوند زدن پلیمر به سطح سیلیکا

در طی دهی اخیر روش‌های گوناگونی برای اصلاح سطح سیلیکا ارائه شده است که در آن از عامل‌های پلیمری فعال مانند ایزوسیانات کائوچوهای پلی‌یورتانی، پلیمرهای مایع دارای عامل‌های فعال اپوکسی‌دار، هیدروکسیل‌دار، کربوکسیل‌دار و غیره استفاده شده است. نره‌های سیلیکاتی اصلاح شده با روش بالا را می‌توان از راه واکنش‌های رادیکال آزاد، کاتیونی، آنیونی و حلقه‌گشا، تهیه کرد. به‌طور کلی اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های پلیمری از دو روش انجام‌پذیر است:

۱- روش "پیوند زدن به" (۱): در این روش زنجیرهای پلیمری که از پیش دارای عامل‌های انتهایی شده‌اند، با گروه‌های فعال سطح سیلیکا واکنش داده و در نتیجه زنجیره‌ی پلیمری بر سطح سیلیکا پیوند زده می‌شود. طرح‌واره‌ی کلی از این روش در شکل (۱- سمت راست) آورده شده است.

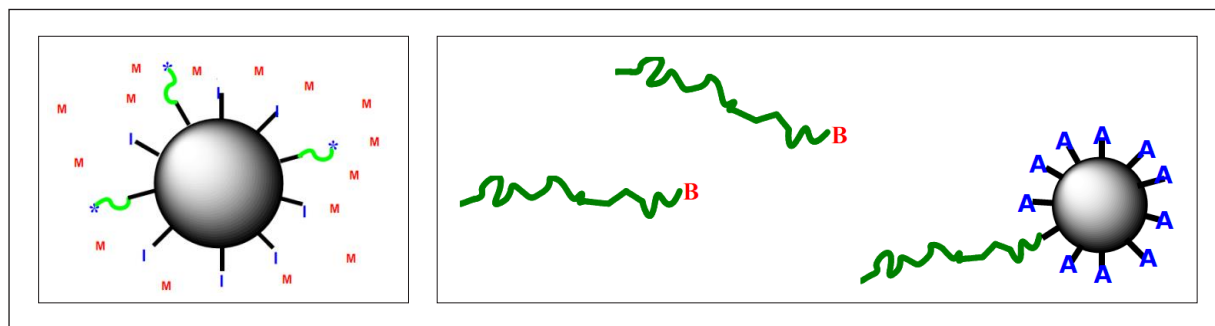
۲- روش "پیوند شدن از" (۲): در این روش ابتدا لایه‌ی از شروع‌کننده بر سطح سیلیکا تشکیل می‌شود، سپس

پلیمرکرن مونومر انجام می‌شود که در شکل (۱- سمت چپ) نشان داده شده است. همچنین می‌تواند به‌صورت واکنش ماده‌ی فعال با گروه‌های موجود در سطح سیلیکا و ایجاد عاملی فعال بر سطح سیلیکا باشد که دارای توانایی واکنش با گروه‌های عاملی موجود در زنجیره‌ی پلیمری ست و از این راه پلیمر بر سطح سیلیکا پیوند می‌شود [۴].

لازم به یادآوری است که روش‌های اصلاح فوق دو روش کاملاً جدا نبوده و روش پلیمرکرن درجا به‌نوعی زیرمجموعه‌ی روش پیوند است.

### اصلاح سطح سیلیکا از راه پیوند پلیمر

پیوند الیگومرهای پلیمری بر سطح سیلیکا به‌منظور سازگار کردن سیلیکا برای کاربرد در زمینه‌های پلیمری کاربرد فراوانی دارد. از جمله آن‌ها می‌توان به پلیمرهای مایع خاتمه یافته با گروه‌های فعال مانند کربوکسیل، گروه هیدروکسی، آلکوکسیل و غیره اشاره کرد. همچنین برای پیوند پلیمرهای مختلف بر سطح سیلیکا، از واکنش‌های رادیکالی با شروع‌کنندگی گروه آزو، آنیونی با شروع‌کنندگی گروه پروکسی‌استر، و کاتیونی با شروع‌کنندگی گروه پرکلریدآسیلیوم استفاده شده است [۵]. تاکامورا و همکاران در سال ۲۰۰۸ میلادی، الاستومرهای با وزن مولکولی کم (کائوچوی مایع) مانند کائوچوی پلی‌بوتادیان



شکل ۱- روش "پیوند زدن به" (سمت راست) و روش "پیوند شدن از" (سمت چپ) [۴]

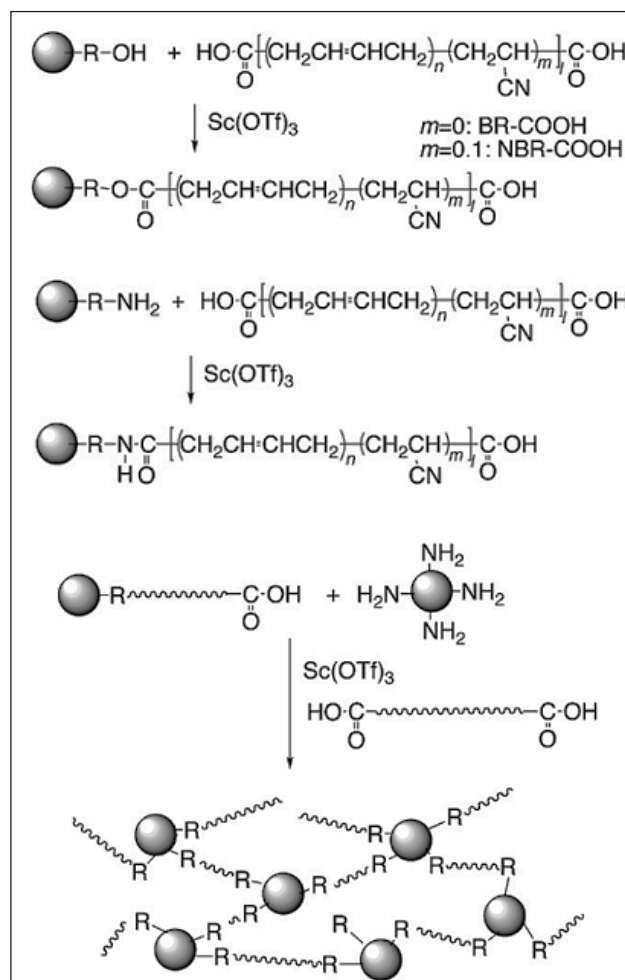
1. Grafting onto

2. Grafting from

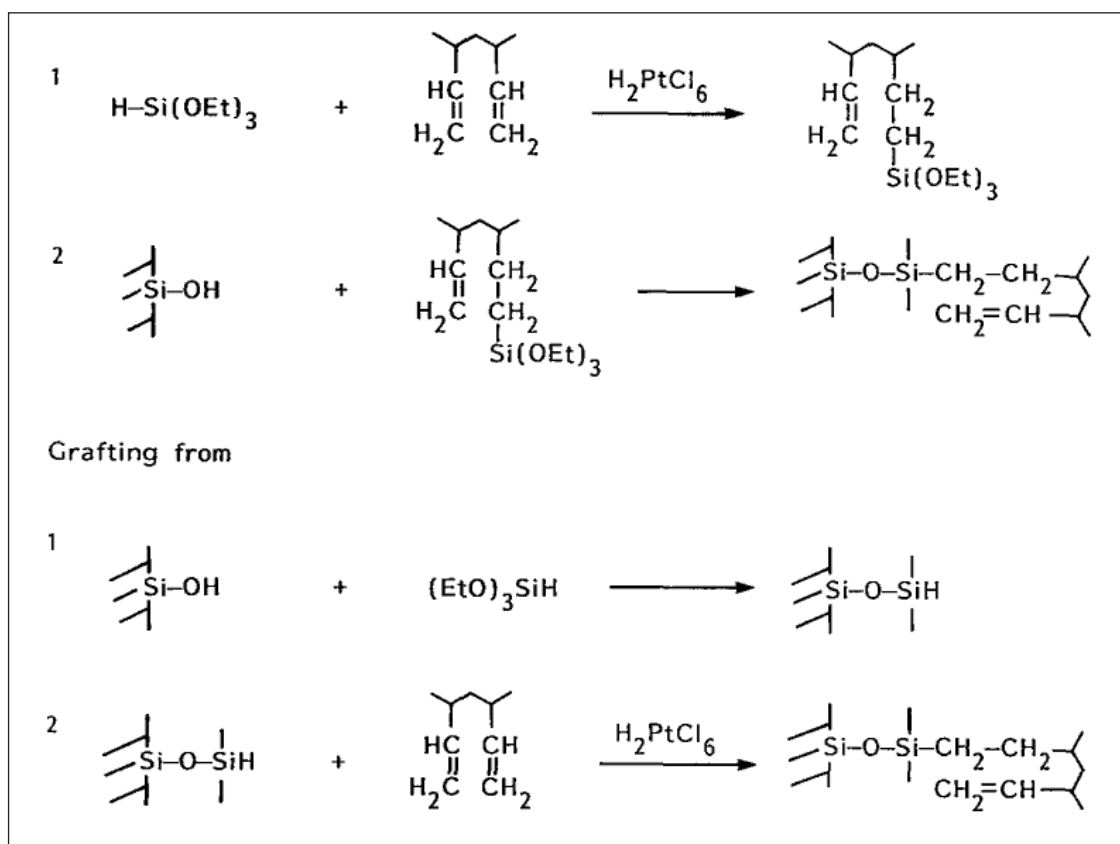
در کاری که توسط "لدور و همکاران" انجام شد، پیوند کرن پلی‌بوتادی‌ان به سطح سیلیکا از راه واکنش هیدروسیلیلاسیون واحد وینیلی پلی‌بوتادی‌ان و واکنش سیلانیزاسیون سیلان و گروه هیدروکسیل سطح سیلیکا، بررسی شد. این واکنش با دو روش "پیوند شدن از" و "پیوند کرن به" انجام پذیرفت و در شکل (۲) نمایش داده شده است [۵].

به‌عنوان نمونه‌یی از کاربرد گسترده‌ی ایزوسیانات‌ها در اصلاح سطح سیلیکا، می‌توان به اصلاح سطحی که "توبویس و همکاران" با عنوان پلیمرکرن آمیزه‌سازی<sup>(۱)</sup> مطرح کردند، اشاره کرد. این روش، بهبود قابل‌توجهی در خواص شیمیایی و فیزیکی آمیزه‌ها ایجاد می‌کند. این روش بحث معماری آمیزه‌ها را از راه پیوند زدن پلیمر بر سطح پُرکننده‌هایی مانند سیلیکا مطرح می‌کند. روش ارائه شده شامل واکنش دادن گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا با تولوئن‌دی‌ایزوسیانات (TDI) و سپس واکنش با بیس-فنول-آ (BA)<sup>(۲)</sup>، یا پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل (HTPB)<sup>(۳)</sup> یا گلیسرل برای ایجاد پیوندهای یورتانی است. لازم به یادآوری است که این سیلیکای آترین اصلاح شده در زمینه‌ی پلی‌یورتان توزیع شده است. همچنین باید گفت HTPB، کائوچویی با وزن مولکولی پایین است که در دسته‌ی کائوچوهای مایع قرار می‌گیرد. این پژوهش نشان داد که این اصلاح سطح سیلیکا با استفاده از واکنش تراکمی پلیمرهای گرماسخت نیز قابل‌دستیابی‌ست. همچنین با استفاده از این اصلاح تا ۲٫۵ درصد سیلیکای اصلاح شده، بهبود در خواص دینامیکی- مکانیکی و مدول الاستیک آمیزه‌ی یورتانی و کاهش در میزان جذب آب مشاهده شد. در شکل (۴- سمت راست) روش اصلاح سطح ارائه شده از راه پیوند کائوچوی مایع بر سیلیکای آترین نشان داده شده است [۷].

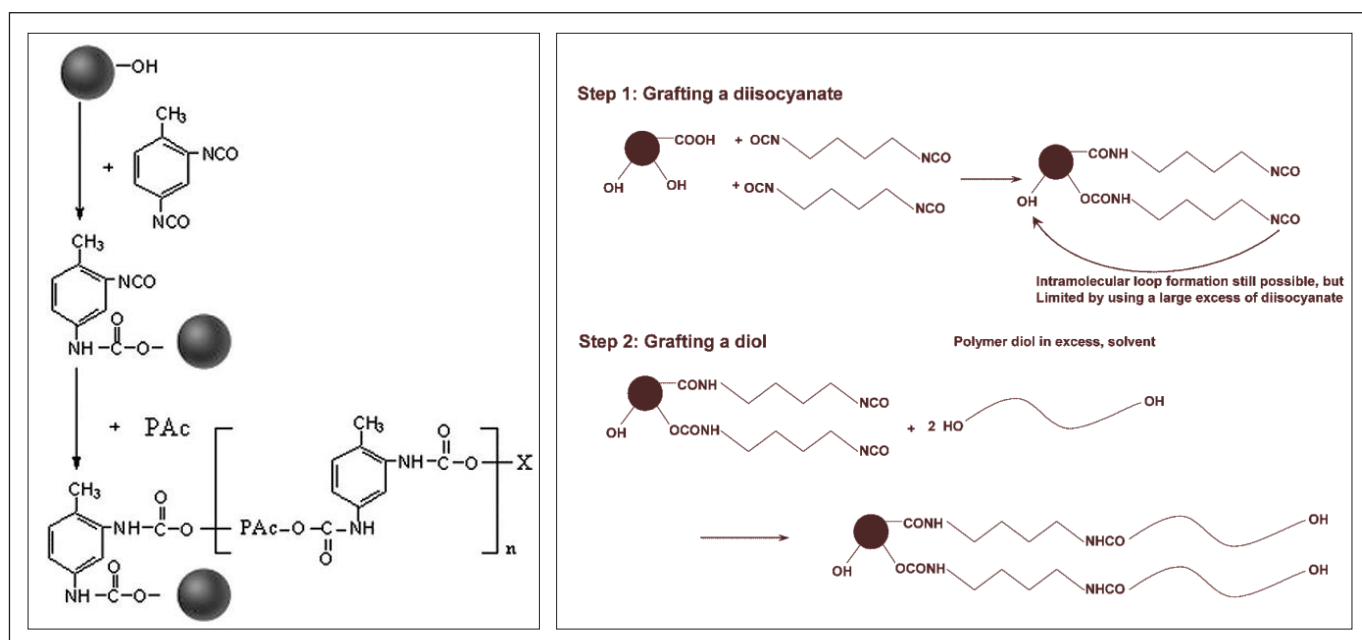
خاتمه یافته با گروه کربوکسیل و همچنین کائوچوی نیتریل خاتمه‌یافته با گروه کربوکسیل را در حضور کاتالیست  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ، به سطح سیلیکای تجاری دارای گروه‌های آمینو پیوند زدند. در اثر واکنش گروه‌های کربوکسیل کائوچوهای مایع یاد شده، با گروه آمینوی سطح سیلیکا در حضور کاتالیست، کائوچوی NBR و BR بر سطح سیلیکا پیوند شد. در صورت وجود سیلیکای اضافی در محیط، در غیاب حلال و در حضور کاتالیست، واکنش پیوندهای عرضی در کائوچوهای مایع ایجاد می‌شود و موجب تولید ژل می‌شود. این مرحله‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است [۵].



شکل ۲- مرحله‌های پیوند کائوچوی مایع بر سطح سیلیکای دارای گروه‌های آمینو [۵]

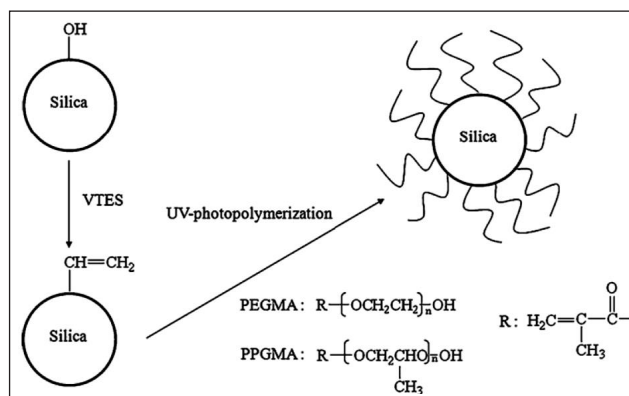


شکل ۳- شمایی از دو روش پیوند پلی بوتادیان بر سطح سیلیکا [۶]



شکل ۴- اصلاح سطح سیلیکا از راه پیوند HTPB بر سطح سیلیکای آذرین (سمت راست) [۷] و اصلاح سطح سیلیکا به وسیله TDI برای پیوند زدن به پلی استال (سمت چپ) [۸]

موجب پیوند خوردن پلی (اتیلن گلیکول) متاکریلات یا پلی (پروپیلن گلیکول) متاکریلات بر سطح سیلیکا شد [۱۰].



شکل ۵- پیوند خوردن PEG یا PPG بر سطح سیلیکا، از راه پلیمر کردن فرابنفش [۱۰]

در کاری که "محفوظ و همکاران" در سال ۲۰۰۸ ارائه دادند، نره های سیلیکا از راه عامل های سیلانی مطابق سازوکاری که در شکل (۶) (سمت راست) نشان داده شده است، با نایلون ۶ پیوند داده شد. آزمون طیف سنجی مادون قرمز افزایش قدرت پیوندهای اصلی نایلون ۶ که کربونیل، آمید و هیدروکسیل است را تأیید کرد [۱۱].

در روشی جدید که در سال ۲۰۰۳ میلادی ارائه شده، همان طور که در شکل (۶- سمت چپ) مشاهده می شود، نره های نانوسیلیکا از راه جذب الکترواستاتیکی پلی آلکیل آمین هیدروکلراید (PAH) که دارای بار مثبت است، اصلاح می شود. کامپوزیت این سیلیکالی اصلاح شده با بستر پلی وینیل الکل (PVA)، پراکنش نانو را به همراه داشته است. علاوه بر این، همین روش در مورد کائوچوهای دیگر نیز انجام و پراکنش نانو مشاهده شده است [۱۲].

در همین راستا "پورحسینی و رزاقی کاشانی"، از کائوچوی پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسیل و پُرکننده سیلیکا، برای ایجاد یک ساختار هسته- پوسته استفاده کرده اند. این فرایند دارای دو مرحله متوالی شامل دو واکنش تراکمی است (شکل ۷).

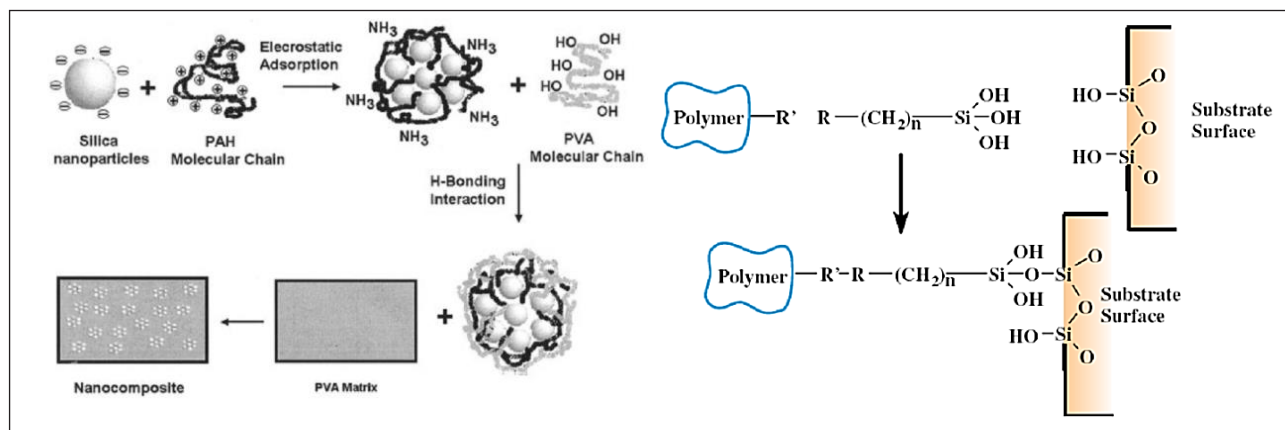
در کار دیگری، گروه های سطحی سیلیکا از راه واکنش با TDI اصلاح شده، و سپس پلی استال، به سطح این سیلیکالی اصلاح شده از راه پل زین<sup>(۱)</sup> پیوند زده شد. این روش نسبت به پیوند زین مستقیم بسیار سریع تر است و درصد پیوند بالاتری ایجاد می کند. آزمون رسوبدهی برای سیلیکالی اصلاح شده، پایداری خوبی در سوسپانسیون DMF<sup>(۵)</sup> نشان داد. شرایط بهینه برای اصلاح سطح از راه پل زین ارائه شده است و از راه آزمون FTIR اثبات شده است. این پژوهش نشان داده است که درصد پیوند به شدت به نسبت پلی استال به TDI بستگی دارد و بیشترین درصد پیوند زنی که حدود ۷۹/۶ است، در نسبت PAC/TDI حدود ۰/۹ به دست می آید. شکل (۴- سمت چپ) طرح واری کلی این اصلاح را نشان می دهد، که در آن X بسته به نسبت PAC/TDI می تواند پلی استال یا TDI باشد [۸].

"لوپز" در سال ۲۰۰۴ میلادی موفق شد کائوچوی مایع پلی بوتادیان را از راه تابش مایکروویو<sup>(۳)</sup> بر سطح سیلیکا پیوند بزند. همچنین "دوندی و همکاران" در سال ۲۰۰۹، توانستند سیلیکالی پیوند شده به کائوچوی پلی بوتادیان با وزن مولکولی کم را از راه تابش پرتو گاما<sup>(۴)</sup> تولید کنند. یکی از نتیجه های که از این پژوهش به دست آمد، متفاوت بودن میزان پیوندهای دوگانه وینیلی در پلی بوتادیان های پیوندی بر سطح سیلیکا، با استفاده از این روش (تابش پرتو گاما) بود. اصلاح از این روش، اثر قابل توجهی بر پراکنش سیلیکا و جزء قطبی انرژی سطحی نره های آن داشت [۹].

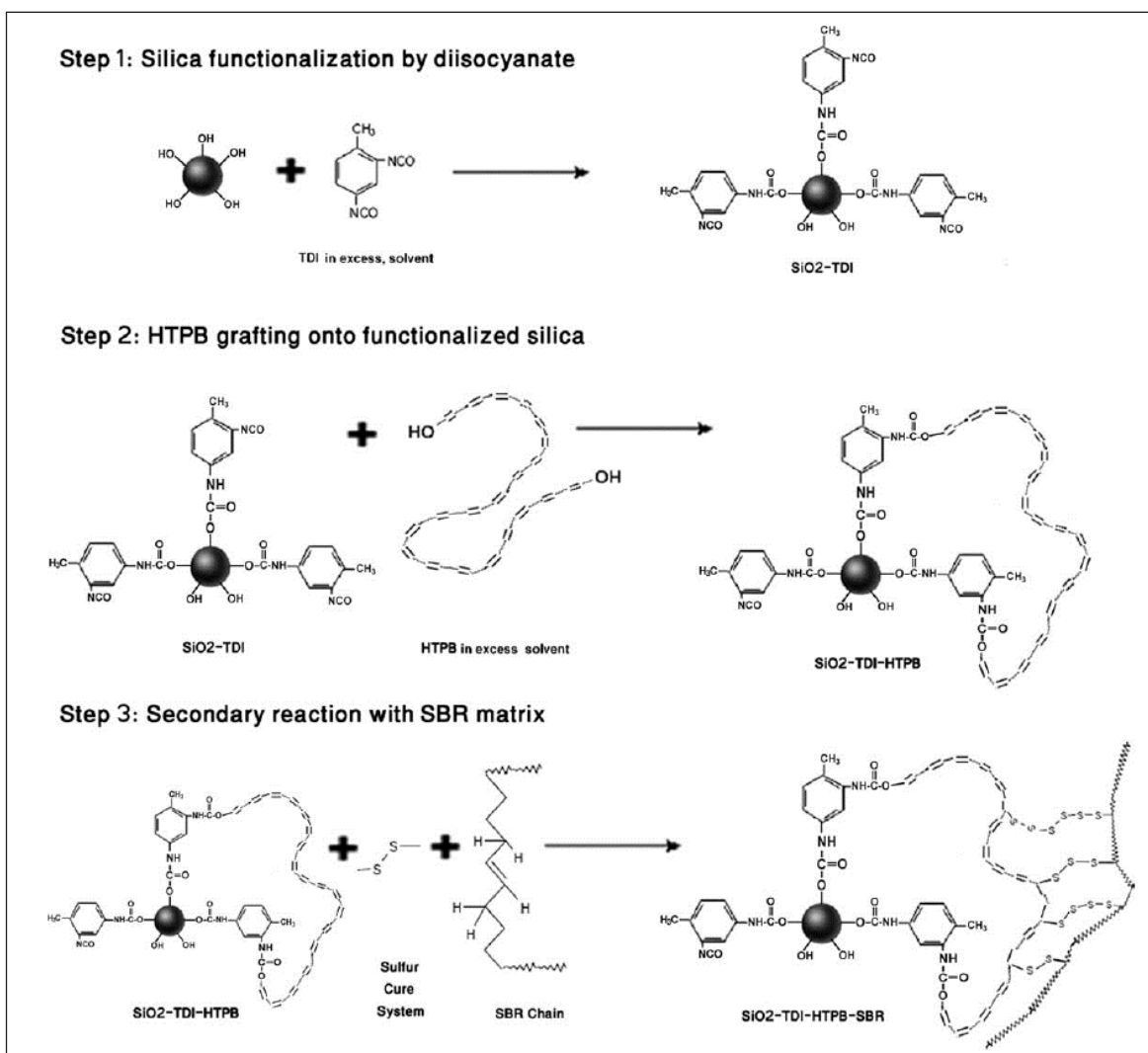
در کاری که در سال ۲۰۰۸ توسط "شین و همکاران" انجام شد، سطح نانوزره های سیلیکا توسط PEGMA<sup>(۵)</sup> یا PPGMA<sup>(۶)</sup> از راه پرتو اصلاح شد، تا پراکنش بهتری در زمینه پلیمری حاصل شود. همان طور که در شکل (۵) نمایش داده شده است، ابتدا گروه های هیدروکسیل سطح سیلیکا با سیلان VTES<sup>(۷)</sup> اصلاح شد، سپس این سیلان به عنوان عامل جفت کننده، از راه پلیمر کردن فرابنفش<sup>(۸)</sup> عمل کرده و

- |                                       |  |                        |                                       |
|---------------------------------------|--|------------------------|---------------------------------------|
| 1. Bridging                           | 2. Dimethylformamide                   | 3. Microwave Radiation | 4. The $\gamma$ -Ray-Induced Grafting |
| 5. Poly(Ethylene Glycol) Methacrylate | 6. Poly(Propylene Glycol) Methacrylate | 7. TriethoxyvinylSilan | 8. UV-Photopolymerization             |



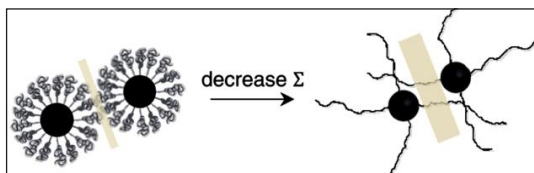


شکل ۶- سازوکار اصلاح سطح سیلیکا توسط عامل‌های سیلانی با نایلون ۶ (سمت راست) [۱۱] و اصلاح سطح نانوسیلیکا از راه جذب الکترواستاتیکی [۱۲] (سمت چپ)



شکل ۷- اصلاح سطح سیلیکا با استفاده از دی‌ایزوسیانات و پلی‌بوتادی‌ان مختوم به گروه‌های هیدروکسیل [۱۳]

کندتر شدن آسودگی زنجیره ثبت شده است. این مشاهددها به متفاوت بودن رفتار فاز میانی در آمیزه‌ها در مقایسه با تودمی پلیمر زمینه اشاره می‌کند [۱۴].



شکل ۸- نمایش افزایش تراکم نانوذره‌ها به ازای کاهش چگالی پلیمر پیوند شده به سطح [۱۴]

### اصلاح سطح سیلیکا از راه پلیمرکردن درجا

این روش اصلاح سطح سیلیکا از راه نشانیدن عامل اولیه بر سطح سیلیکا و پلیمری کردن درجای مونومرهای آلی، انجام می‌پذیرد.

“تاماتادانوکل”، پژوهشی در زمینه‌ی اصلاح از راه پلیمرکردن درجا انجام داده است. در این روش، ابتدا بر سطح سیلیکالی رسوبی، از راه پلیمرکردن درجا، کوپلیمر استایرن بوتادی‌ان و کوپلیمر استایرن ایزوپرن، به‌طور جداگانه سنتز شد. سپس خواص آمیزه‌های کائوچوی طبیعی حاوی این دو سیلیکا، با آمیزه حاوی نمونه‌ی تجاری سیلانه شده‌ی همان نوع سیلیکا مقایسه شد. نتیجه‌ها حاکی از این موضوع بود که در روش اصلاح درجا نسبت به روش سیلانی، میانگین ابعاد کلوخه‌ها افزایش می‌یابد و سطح اندازه‌گیری شده توسط نیتروژن (روش BET) و ابعاد حفره‌ها نیز کاهش پیدا می‌کند. همچنین برای روش درجا، به‌جز مقاومت در برابر ترک، بهبود کلی در خواص آمیزه مشاهده شد که ازجمله‌ی این خواص می‌توان به بهبود مدول کششی، استحکام پارگی، سایش<sup>(۱)</sup>، پسماند تراکمی در دمای ۲۵°C و جهندگی اشاره کرد. همچنین در مقایسه‌ی دو نوع سیلیکالی اصلاحی با روش درجا، مشخص شد که نوع پلیمری که بر سطح ایجاد می‌شود به‌شدت خواص

مرحله‌ی اول، اصلاح ایزوسیاناتی سطح سیلیکاست که با استفاده از تولوئن دی‌ایزوسیانات که دارای دو گروه ایزوسیانات فعال در موقعیت‌های ارتو و پارا باشد انجام می‌شود. در این مرحله یکی از گروه‌های ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل سطح واکنش داده، تا دو هدف، یعنی حذف یک عامل هیدروکسیل سطح و حفظ عامل ایزوسیانات ثانویه به‌دست آید. با حذف عامل‌های هیدروکسیل روی سطح سیلیکا، تمایل این نره‌ها به پیوند با یکدیگر کاهش پیدا می‌کند و پراکنش نانومتری نره‌ها آسان و پایدار می‌شود. حفظ عامل ایزوسیانات ثانویه نیز امکان واکنش آن را با گروه‌های هیدروکسیل پلی‌بوتادی‌ان فراهم می‌کند. برای عملی شدن این واکنش، استفاده از تولوئن دی‌ایزوسیانات در مقدار اضافی و به کار برین کاتالیزور دی‌بوتیل دی‌لورات قلع ضرورت دارد [۱۳]. پیوندزنی کائوچوی پلی‌بوتادی‌ان هیدروکسیله با گروه ایزوسیانات باقی‌مانده، مرحله‌ی دوم واکنش را تشکیل می‌دهد. کاتالیزور دی‌بوتیل دی‌لورات قلع این مرحله را نیز سرعت می‌بخشد. نکته‌ی حائز اهمیت در این روش، حضور پیوندهای غیراشباعی روی زنجیر پلی‌بوتادی‌ان است که قادر به شرکت در فرایند پخت کائوچوی بستر بوده و بنابراین می‌تواند پیوند پلیمر- پُرکننده را بهبود بخشد. این موضوع در شکل (۷) به‌روشنی مشاهده می‌شود [۱۳].

در سال ۲۰۱۵ میلادی، “کیم و همکاران” با پیوندزنی سیس ۱ و ۴ پلی‌ایزوپرن بر سطح سیلیکا و مطالعه‌ی رفتار رئولوژیکی این نره‌ها در یک سیستم محلولی، به نتیجه‌های مهمی رسیدند. آن‌ها نشان دادند که رفتار آسودگی زنجیره‌های پیوند شده بر سطح نره، در مقایسه با زنجیره‌های پلیمر پیوند نشده، به‌شدت کُند می‌شود. همچنین مشاهده شد که با کاهش چگالی پیوندزنی پلیمر به سطح، همان‌طور که در شکل (۸) دیده می‌شود، رفتار آسودگی کُندتر می‌شود و با کمتر شدن جرم مولکولی پلیمر تا زیر جرم مولکولی بحرانی (Mc) نیز



آمیزه‌ی نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین می‌توان گفت که هر دو روش اصلاح، برای سیلیکالی رسوبی موجب افزایش زیاد در سرعت پخت، خواص کششی، مقاومت سایشی و پسماند تراکمی، نسبت به آمیزه‌ی حاوی سیلیکالی خالص می‌شود. آمیزه‌ی لاستیکی حاوی سیلیکالی اصلاح شده از راه پلیمرکرن درجا، به نحو قابل‌ملاحظه‌ی دارای جهندگی بالاتر و کارایی کلی بهتر، شامل بهبود در استحکام، بهبود مدول در کرنش ۱۰۰ درصد، بهبود در مقاومت پارگی و در میزان سایش، و پسماند تراکمی کمتر، نسبت به آمیزه‌ی لاستیکی دارای سیلیکالی اصلاح‌شده با سیلان است. با این حال، روش اصلاح سیلانی مقاومت در برابر ترک<sup>(۱)</sup> بیشتری نسبت به روش پلیمرکرن درجا ایجاد می‌کند [۱۵].

پلیمرکرن ادمایسلار<sup>(۲)</sup>، روشی نوین برای اصلاح سطح پُرکننده‌های معدنی از راه واکنش پلیمرکرن بر سطح آن‌هاست، تا از این راه با بستر پلیمری سازگاری بیشتری پیدا کنند. پلیمرکرن ادمایسلار از پلیمرکرن درجای مونومرهای حل شده در لایه‌های ماده‌ی فعال‌کننده‌ی سطحی که از فاز مایع بر سطح سیلیکا جذب شده‌اند، به‌دست می‌آید. بدین ترتیب فیلمی بسیار نازک از پلیمر بر سطح سیلیکالی رسوبی ایجاد می‌شود، تا با کاهش قطبیت سطح، آن را برای کاربرد در لاستیک‌ها سازگار کند. پلیمرکرن ادمایسلار شامل چهار مرحله است که عبارت‌اند از: جذب فعال‌کننده‌ی سطحی و تشکیل ادمایسل، حل شدن مونومر<sup>(۳)</sup> در لایه‌های فعال‌کننده‌ی سطحی موجود بر سطح خوشه‌های سیلیکا، پلیمرکرن درجای مونومرها و خارج ساختن فعال‌کننده‌ی سطحی [۱۶].

در پژوهشی که توسط نونتاسورن و همکاران در سال ۲۰۰۵ ارائه شد، اصلاح سطح سیلیکالی رسوبی از راه پلیمرکرن ادمایسلار در یک راکتور همزن پیوسته (CSTR) با هدف استفاده از این سیلیکالی اصلاحی در کائوچوها انجام شد. این پژوهش نشان داد که استفاده از یک راکتور پیوسته در

اصلاح سطح سیلیکا، برخلاف راکتور بچی<sup>(۴)</sup> در اشل صنعتی بوده و خواص یکنواخت‌تری در ماده‌ی به‌دست آمده مشاهده می‌شود. سیلیکالی به‌دست‌آمده دارای قدرت تقویت‌کنندگی بیشتر در زمینه‌ی پلیمری نسبت به سیلیکالی اصلاح‌شده در راکتور بچی (پیمانه‌ی) است، که دلیل آن یکنواختی خواص در راکتور پیوسته است. خوراک راکتور از سیلیکالی رسوبی، CTAB<sup>(۵)</sup> به‌عنوان فعال‌کننده‌ی سطحی<sup>(۶)</sup> کاتیونی، کومونومرهای استایرن و ایزوپرن و شروع‌کننده آزوبیس‌بوتیرونیتریل تشکیل شده است. پس از انجام این اصلاح، بر سطح سیلیکا لایه‌ی از پلی‌استایرن‌ایزوپرن به‌وجود می‌آید، که وجودش از راه آزمون گرماوزن‌سنجی به اثبات رسیده است. نتیجه‌ها حاکی از کاهش زمان پخت و بهبود مدول، مقاومت سایشی و پسماند تراکمی برای آمیزه‌ی لاستیکی حاوی این سیلیکالی اصلاح شده است. نتیجه‌ی دیگری که از این پژوهش به‌دست آمد این بود که سیلیکالی اصلاح شده، سطح کمتر و میانگین ابعاد کلوخه‌ی<sup>(۷)</sup> بیشتری نسبت به سیلیکالی اصلاح نشده نشان داد. در کل، خواص آمیزه‌های لاستیکی دارای سیلیکالی اصلاح شده در راکتور پیوسته، بهتر از راکتور بچی بود. ثابت شده است که استفاده از سیلیکالی اصلاح‌شده توسط مخلوط دو ماده‌ی فعال‌کننده‌ی سطحی در یک آمیزه‌ی لاستیکی، منجر به بهبود قابل‌توجهی در خواص مکانیکی آن می‌شود [۱۷].

پژوهشی که توسط نونتاسورن و همکاران در سال ۲۰۰۵ ارائه شد، اصلاح سطح سیلیکالی رسوبی از راه پلیمرکرن ادمایسلار برای پوشش دادن لایه‌ی پلیمری بر سطح سیلیکا بهره گرفت. در این روش، سطح سیلیکا از راه پلیمرکرن ادمایسلار مونومر ایزوپرن پوشش داده شد و مشخصات سطحی سیلیکالی اصلاح شده و اثبات اصلاح سطح از راه آزمون‌های SEM، FTIR و TGA بررسی شد. ایشان در ادامه، این سیلیکالی پوشش داده شده با پلی‌ایزوپرن را در بستر کائوچوی طبیعی مورد استفاده قرار داد و خواص

1. Flex-Cracking Resistance

2. Admicellar Polymerization

3. Monomer Adsolubilization

4. Batch

5. Cetyltrimethylammonium Bromide

6. Surfactant

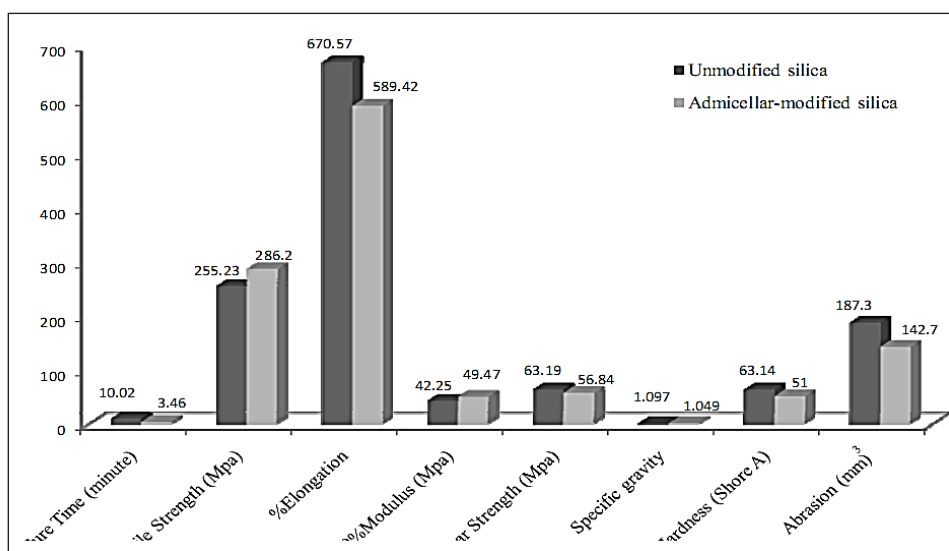
7. Mean Agglomerate Particle Sizes

این روش روی سطح سیلیکا پلیمر کرد. این روش بیشتر برای پودرهای با ابعاد میکرو همچون سیلیکای رسوبی و دوده کاربرد دارد.

“ناه” در سال ۲۰۰۲ میلادی نشان داد که آمیزه SBR دارای سیلیکای رسوبی اصلاح شده با روش پلاسما، نسبت به نوع اصلاح شده به روش سیلانی، مدول کششی بیشتری را نشان می‌دهد. درحالی‌که این امر اثری منفی بر استحکام کششی یا کرنش در نقطه‌ی پارگی برجای نگذاشته بود [۱۹]. “یانگ و همکاران” کامپوزیتی از پلی‌آمید ۶ و سیلیکا را از راه پلیمرکرن حلقه‌گشای آنیونی کاپرولاکتام تهیه کردند. این واکنش در حضور کاپرولاکتامات سدیم به‌عنوان کاتالیزور و سیلیکای عامل‌دار شده (دارای عامل کاپرولاکتام) به‌عنوان شروع‌کننده انجام پذیرفت. در ابتدا، گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا، با تولوئن‌دی‌ایزوسیانات واکنش مستقیم می‌دهند. در مرحله‌ی بعد واکنش حلقه‌گشای آنیونی بین گروه‌های ایزوسیانات ایجاد شده بر سطح سیلیکا و مونومر کاپرولاکتام، موجب پیوند مونومر بر سطح سیلیکا و تشکیل شروع‌کننده آسیل‌کاپرولاکتام می‌شود. در مرحله‌ی بعدی، سیلیکای پوشیده

فیزیکی مکانیکی این آمیزه در مقایسه با آمیزه‌ی دارای سیلیکای اصلاح نشده را مورد بررسی قرار داد (شکل ۹). نتیجه‌ها حاکی از بهبود کلی خواص مکانیکی به ویژه مقاومت سایشی در آمیزه‌ی حاوی این نوع سیلیکای اصلاح شده نسبت به سیلیکای اصلاح نشده است، که دلیل آن افزایش بسیار زیاد تمایل بین کائوچو و سیلیکا به دلیل انجام اصلاح شیمیایی سطح سیلیکا است. سایر خواص مانند زمان پخت، استحکام کششی، مدول نیز بهبود یافته است. اما خواصی چون کرنش در نقطه‌ی پارگی، مقاومت پارگی و سختی کاهش پیدا می‌کنند [۱۸].

روش دیگری که برای اصلاح سطح سیلیکا مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش پلیمرکرن پلاسما<sup>(۱)</sup> است. در این روش از پلاسما که حالت نوینی از ماده و بسیار فعال است، برای شروع پلیمرکرن مونومرها بر سطح سیلیکا به‌کار می‌رود. از یک منبع الکترونی برای به‌وجود آوردن یون‌های مثبت و منفی در پلاسما استفاده می‌شود. تخلیه‌ی الکتریکی موجب شروع پلیمرکرن مونومرها بر سطح سیلیکا و تشکیل فیلم نازکی از پلیمر بر سطح سیلیکا می‌شود. مزیت دیگر این روش این است که مونومرهای اشباع و غیراشباع هر دو را می‌توان از



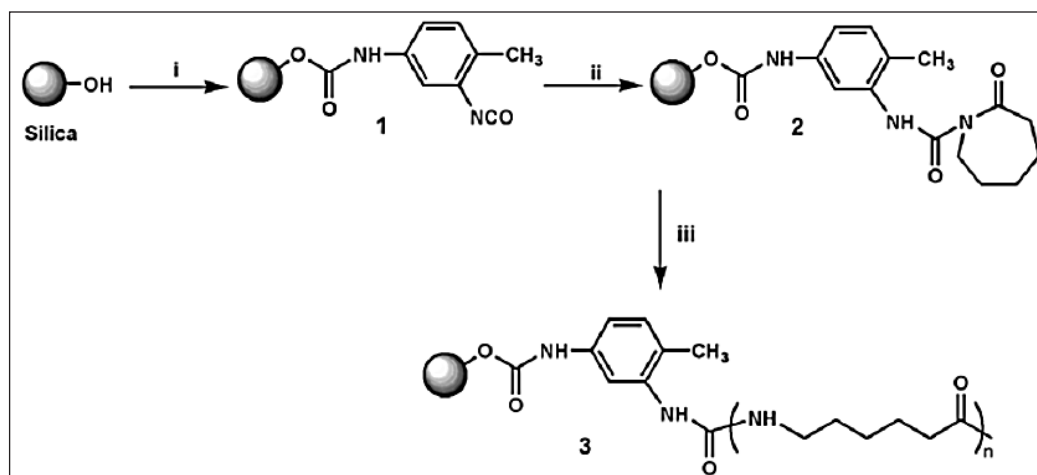
شکل ۹- مقایسه‌ی خواص دو آمیزه‌ی کائوچوی طبیعی دارای سیلیکای اصلاح شده و نشده [۱۸]

بر سطح سیلیکا انجام دادند که در آن، پلیمریزه شدن استایرن در حضور سیلیکای اصلاح شده با سیلان مرکاپتوپروپیل، به‌عنوان عامل انتقال به زنجیر انجام شد. سازوکار این واکنش در شکل (۱۱) نشان داده شده است [۲۱].

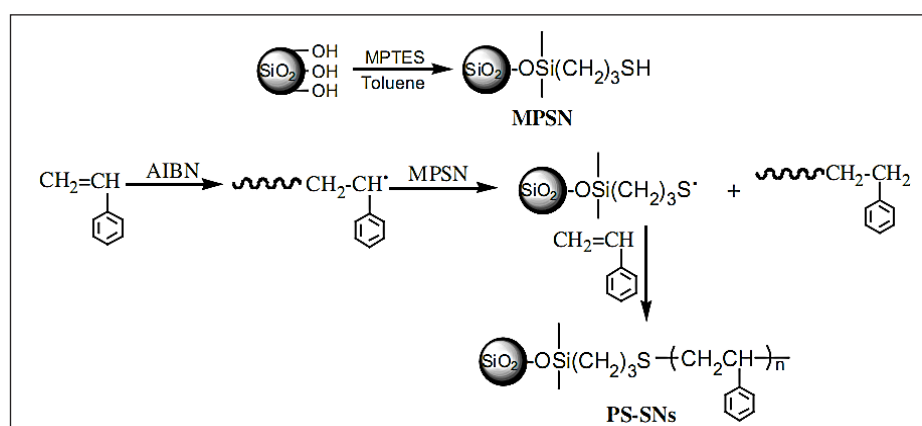
«کورین و همکاران» در سال ۲۰۰۸ میلادی با استفاده از پلیمرکرن توده‌یی<sup>(۱)</sup> مونومر استایرن، با شروع‌کننده پرکسیدی، لایه‌یی از پلی‌استایرن بر سطح سیلیکا ایجاد کردند. همچنین مقداری پلی‌استایرن در محیط واکنش تولید شد. با شستن فراورده‌ی به‌دست‌آمده با حلال زایلن، پلیمرهای آزاد در محیط، در حلال حل شده و شسته می‌شود، اما

شده با آسیل‌کاپرولاکتام موجب آغاز واکنش پلیمرکرن شده و کامپوزیتی از پلی‌آمید ۶ و سیلیکا با پیوندهای کووالانسی به‌وجود می‌آورد که عکس‌های SEM، پراکنش بسیار خوبی را در این آمیزه‌ی نشان می‌دهد. در شکل (۱۰) مرحله‌های تولید آمیزه‌ی پلی‌آمید ۶/سیلیکا آورده شده است. یکی از نتیجه‌هایی که از این پژوهش به‌دست آمده، این است که وزن مولکولی پلیمر پیوند شده را می‌توان از راه تنظیم نسبت خوراکدهی مونومر به سیلیکای شروع‌کننده مشخص کرد [۲۰].

«لئو و همکاران» در سال ۲۰۰۴، اصلاح سطح را از راه واکنش پلیمرکرن اضافی انتقال به رادیکال<sup>(۱)</sup> مونومر استایرن،



شکل ۱۰- مرحله‌های تولید آمیزه‌ی پلی‌آمید ۶/سیلیکا. (۱) تولوئن‌دی‌ایزوسیانات (TDI)، (۲) کاپرولاکتام و تولوئن، (۳) کاپرولاکتام و سدیم [۲۰]



شکل ۱۱- سازوکار واکنش پیوند پلی‌استایرن بر سطح سیلیکای اصلاح‌شده با عامل‌های سیلانی [۲۱]

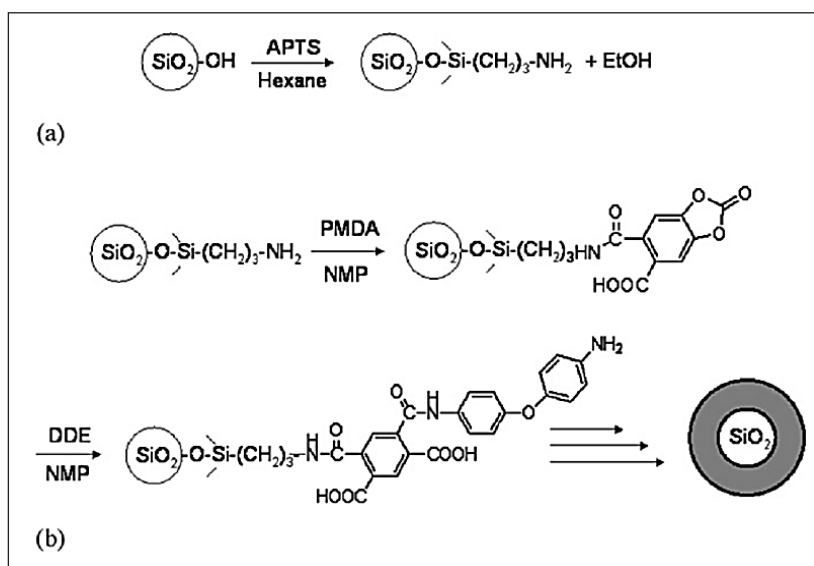
وزن مولکولی پلیمر بستر، نره‌های سیلیکاتی پیوند شده با پلی‌اتیلن گلیکول می‌توانند دینامیک پلیمر بستر را کند یا سرعت بخشند [۲۴].

### نتیجه‌گیری

در این مقاله روش‌های اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های پلیمری با هدف کاربرد آن‌ها در سامانه‌های لاستیکی مرور شد. دو روش کلی تحت عنوان "پیوند زنی به" و "پیوند زنی از" سطح سیلیکا مطرح شد و موارد بسیاری در پیوند زنی عامل‌های پلیمری گوناگون به سطح سیلیکا برای هر دو روش مرور شد. استفاده از این روش‌ها سابقه‌ی طولانی‌مدت در زمینه‌ی اصلاح سطح سیلیکا نداشته و لزوم مطالعه‌های بیشتر و عمیق‌تر در این زمینه وجود دارد. در میان روش‌های معرفی شده در این مقاله، روش "پیوند زنی به" با وجود این‌که درصد پیوند کمتری را نتیجه می‌دهد، از بقیه‌ی روش‌ها از لحاظ عملیاتی مناسب‌تر است؛ زیرا در این روش، پخش نانوزره‌ها در بستر پلیمری و به تبع آن خواص مرتبط با پخش نره‌ها در این آمیزه‌ها بهتر است. از چالش‌های مهم در زمینه‌ی

پلی‌استایرن‌های پیوند شده بر سطح سیلیکا باقی می‌مانند [۲۲]. "تاکی" در سال ۲۰۰۷ میلادی به روشی جدید در اصلاح سطح سیلیکا دست یافت. در این روش، چنان‌چه در شکل (۱۲) نشان داده شده است، ابتدا گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا با سیلان APTS اصلاح می‌شود و سپس این سیلیکاتی اصلاح شده با N- متیل پیرولیدین و PMDA<sup>(۱)</sup> وارد محیط واکنش می‌شود. یکی از عامل‌های انیدرید<sup>(۲)</sup> در PMDA با گروه آمینوی سطح سیلیکاتی اصلاح شده واکنش می‌دهد (مرحله‌ی a). سپس DDE<sup>(۳)</sup> به محیط واکنش اضافه می‌شود و با عامل دیگر PMDA وارد واکنش می‌شود (مرحله‌ی b). با تکرار این دو مرحله، پلی‌ایمید بر سطح سیلیکا به وجود می‌آید و کامپوزیت پلی‌ایمید- سیلیکا ایجاد می‌شود.

در سال ۲۰۱۶ میلادی "رائول و همکاران"، دینامیک پلیمرهای گره خورده در نانو کامپوزیت‌های با میزان پرشدگی متوسط و زیاد را مورد بررسی قرار دادند. با استفاده از آزمون‌های رئولوژیکی برای آمیزه‌های پلی‌متیل متاکریلات تقویت شده با نانوزره‌های سیلیکاتی پیوند شده با پلی‌اتیلن گلیکول، نقشه‌هایی برای دینامیک نره‌های این کامپوزیت تهیه کردند. بسته به



شکل ۱۲- شمای کلی واکنش اصلاح سطح سیلیکا از راه تولید پلی‌ایمید بر سطح آن [۲۳]

هنوز جای کار دارد. روش‌های مختلفی برای پیش‌بینی میزان پخش نانو نره‌ها پیوند شده در بستر پلیمری، بسته به ماهیت زنجیره‌های پلیمر بستر و پلیمر پیوند شده به سطح و درصد پیوند، مورد بررسی قرار گرفته است که در این زمینه پژوهش‌ها همچنان ادامه دارد **IRM**

اصلاح سطح سیلیکا با عامل‌های پلیمری، کاربرد منحصر این روش‌ها در زمینه‌ی پخش بهتر سیلیکا در بستر کائوچویی بوده است. اما با توجه به ماهیت زنجیره‌های پلیمری پیوندزده شده بر سطح سیلیکا، لزوم مطالعه‌ی بیشتر در زمینه‌ی ارتباط خواص نهایی کامپوزیت به‌دست آمده با مشخصه‌های عملیاتی

## مراجع

1. K. Stöckelhuber, A. Svistkov, A. Pelevin, G. Heinrich, "Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites", *Macromolecules*; 44:4366- 81, 2011.
2. M. R. Pourhossaini, M. Razzaghi-Kashani, "Grafting hydroxy-terminated polybutadiene onto nanosilica surface for styrene butadiene rubber compounds", *Applied Polymer Science*; 124:4721-8, 2012.
3. <http://www.greencarcongress.com>
4. Ansarifar, A., et al., Reinforcing effect of silica and silane fillers on the properties of some natural rubber vulcanisates. *Rubber Chem Technol*, 2003. 76(5): p. 1290- 1310.
5. D. D. Parker and J. L. Koenig, Effect of Pre-coated Vs. Added Coupling Agents on the Vulcanization of Silica-filled Polyisoprene. *The Journal of Adhesion*, 2000. 73(2): p. 299 - 311.
6. Ansarifar, A., S. F. Shiah, and M. Bennett, Optimising the chemical bonding between silanised silica nanofiller and natural rubber and assessing its effects on the properties of the rubber. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006. 26(6): p. 454-463.
7. Nasir, M. and G.K. Teh, The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber. *European Polymer Journal*, 1988. 24(8): p. 733-736.
8. Ansarifar, A., et al., Enhancing the mechanical properties of styrene-butadiene rubber by optimizing the chemical bonding between silanized silica nanofiller and the rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. 105(2): p. 322- 332.
9. Ansarifar, A., et al., Using a silanized silica nanofiller to reduce excessive amount of rubber curatives in styrene-butadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. 119(2): p. 922-928.
10. Takamura, M., T. Yamauchi, and N. Tsubokawa, Grafting and crosslinking reaction of carboxyl-terminated liquid rubber with silica nanoparticles and carbon black in the presence of Sc(OTf)<sub>3</sub>. *Reactive and Functional Polymers*, 2008. 68(6): p. 1113-1118.
11. Castellano, M., Conzatti, L., Costa, G., Falqui, L., Surface modification of silica: 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement. *Polymer*, 2005. 46(3): p. 695- 703.
12. Dondi, D., Buttafava, A., Stagnaro, P., Turturro, A., Priola, A., The radiation- induced grafting of polybutadiene onto silica. *Radiation Physics and Chemistry*. 78(7-8): p. 525-530.
13. Gauthier, C., Reynaud, E., Vassoille, R., Ladouce-Stelandre, L., Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer*, 2004. 45(8): p. 2761-2771.
14. S. A. Kim, R. Mangal, L. A. Archer, "Relaxation dynamics of nanoparticle-tethered polymer chains", *Macromolecules*; 48(17): 6280- 6293, 2015.
15. Peng, Z. and L.X. Kong, A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polymer Degradation*

- and Stability, 2007. 92(6): p. 1061- 1071.
16. Peng, Z., L.X. Kong, and S.-D. Li, Thermal properties and morphology of a poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposite prepared with a self-assembled monolayer technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. 96(4): p. 1436- 1442.
  17. Peng, Z., Xue kong, L., Li, S., Chen, Y., Huang, M., Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(15-16): p. 3130- 3139.
  18. Peng, Z., L.X. Kong, and S.-D. Li, Non-isothermal crystallisation kinetics of self-assembled polyvinylalcohol/silica nanocomposite. *Polymer*, 2005. 46(6): p. 1949-1955.
  19. Kim, B. and S. Park, Nanosilica-reinforced UV-cured polyurethane dispersion. *Colloid & Polymer Science*, 2006. 284(9): p. 1067- 1072.
  20. Nontasorn, P., Chavadej, S., Rangsunvigit, P., Haver, J., Admicellar polymerization modified silica via a continuous stirred-tank reactor system: Comparative properties of rubber compounding. *Chemical Engineering Journal*, 2005. 108(3): p. 213.
  21. Rangsunvigit, P., Mixed surfactants for silica surface modification by admicellar polymerization using a continuous stirred tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2008. 136(2-3): p. 288- 294.
  22. Nah, C., Plasma surface modification of silica and its effect on properties of styrene-butadiene rubber compound. *Polymer International*, 2002. 51(6): p. 510- 518.
  23. Biederman, H. and D. Slavínská, Plasma polymer films and their future prospects. *Surface and Coatings Technology*, 2000. 125(1-3): p. 371- 376.
  24. Mangal, R., Wen, Y., Choudhury, S., Archer, L., Multiscale Dynamics of Polymers in Particle-Rich Nanocomposites. *Macromolecules*, 2016.



# Mount Damavand

**مانت دماوند**

**وارد کننده و توزیع کننده مواد اولیه ی لاستیکی**

**No. 2 Golshan Ave, Khoramshahr St. TEHRAN-IRAN**  
**Tel: 88769297 Fax:88747985**

تهران، خیابان خرمشهر، خیابان گلشن، پلاک ۲  
**تلفن: ۸۸۷۶۹۲۹۷ فاکس: ۸۸۷۴۷۹۸۵**





# Investigating Treatment Methods of Silica Surface with Polymeric Agents and its Application in Rubbery Composites

R. Karimi<sup>1</sup>, N. Torbati-Nezhad<sup>2</sup>, M. Hosseini<sup>3</sup>, M. Alimardani<sup>3</sup>, A.H. Mah-Tabani<sup>1</sup> and M. Razaghi-Kashani<sup>4,\*</sup>

1. MSc student, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran
2. MSc Graduated, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran
3. PhD student, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran
4. Associate Prof. of Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

\*Corresponding author Email: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

Recieved: October 2015, Revised: January 2016, Accepted: March 2016

**Abstract:** In order to improve mechanical, dynamic and thermal properties of rubber compounds, use of reinforcing fillers such as silica is indeed needed. As an alternative to carbon black, nowadays, silica has gained a great deal of attention due to its effectiveness in reducing rolling resistance and consequently fuel consumption and air pollutants emission. Use of silica in rubber compounds is, however, accompanied by mixing diffulities, unacceptable dispersion and the strong tendency to flocculation which all originates from strong filler-filler and weak filler-polymer interactions. Therefore, to improve compatibility with rubber, treatment of silica surface with hydrocarbon agents seems reasonable. Various approaches including use of coupling agent have been proposed to fulfil this compatibility requirement. Moreover, in recent years efforts have been made to modify silica surface with polymeric agents in virtue of the resulting strong filler-polymer interaction which may lead to a nanocomposite structure. The present contribution deals with both available methods in treating silica surface with polymeric agents and utilization of these modified fillers in rubber systems.

**Keywords:** Silica, Surface treatment, Polymer grafting.