



Effect of Silane and Sulfur Variation on the Vulcanizate Structure of Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds

Sangwook Han, Donghyuk Kim*, Seongrae Kim, Jongmyoung Kim,
Dalyong Mun, Koichi Morita, and Wonho Kim†

Precedent Research Business Sector, Future Technology Research Institute, Nexentire 177, Magokjungang-ro, Gangseo-gu, Seoul, Republic of Korea

**School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea*

(Received February 17, 2021, Revised March 3, 2021, Accepted March 8, 2021)

Abstract: The vulcanizate structure of silica-filled compounds is affected by the filler-rubber interaction (FRI) due to the silica-rubber coupling reaction and the chemical crosslink density (CCD) of the matrix rubber. In this study, the vulcanizate structure changes of silica-filled compounds according to the silane and sulfur variation were quantitatively analyzed using the Flory-Rehner and Kraus equations. In efficiency vulcanization (EV) conditions with low sulfur content, FRI increased when the bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (TESPT) content increased, and the CCD clearly decreased. By contrast, in semi-EV conditions with high sulfur content, as TESPT content increased, the FRI increased the same way EV conditions, but the CCD was unchanged. Based on these results, it was confirmed that FRI of the silica-filled compounds increased as TESPT content increased, but CCD decreased or retained similar values according to the vulcanization system, indicating that the formation reaction of FRI was preferred over CCD.

Keywords: filler-rubber interaction, silica-filled compound, vulcanizate structure, sulfide-silane

Introduction

친환경 제품에 대한 관심이 높아짐에 따라 차량의 연료 효율성 또한 주요 이슈로 주목받고 있다. 타이어는 차량의 움직임을 제어하고 성능을 발현시키기 위한 필수 구성 요소로써, 연료 효율성과도 밀접한 관련을 가지고 있다. 연료 효율성 향상을 위한 타이어 측면에서의 기술적 과제는 주행 시 발생하는 타이어의 회전저항(rolling resistance; RR)을 저감하는 것이다. 타이어의 RR 성능은 타이어를 구성하는 재료의 에너지 손실 특성, 부피 및 비틀림(distortion) 정도에 영향을 받는다. 점탄성 성질을 나타내는 충전 고무 배합물(filled-rubber compound)은 타이어의 주 재료로써 주행 시 발생하는 주기적 변형에 의해 에너지 손실을 발생시킨다. 타이어 구성 부위 중 가장 큰 부피 분율을 차지하는 트레드(tread) 배합물은 타이어 성능을 결정하는 가장 중요한 부위이다. 따라서, RR 성능 개선을 위한 타이어 회사의 주된 연구 방향은 트레드 배합물의 에너지 손실을 저감하는 데에 집중해 왔다. 하지만, 트레드 배합물의 에너지 손실 저감은 traction 성능과 trade-off 관계를 가지고 있으므로 성능 균형을 고려한 개선이 필요하다.

실리카(silica) 충전 배합물은 카본블랙(carbon black)을 주된 충전제 (filler)로 사용하는 전통적인 트레드 배합물에 비해 우수한 RR, wet traction 성능을 나타내어 승용차용 타이어의 트레드 배합물에 광범위하게 적용되고 있다.¹⁻⁷

실리카 충전 배합물의 가장 큰 특징은 커플링제(coupling agent)를 매개체로 실리카-고무 간 화학적 결합이 형성되어 충전제-고무 상호작용(filler-rubber interaction; FRI)이 높아진다는 것이다.^{1,6-10} 일반적으로 FRI가 높을수록 충전제-충전제 상호작용(filler-filler interaction; FFI)이 감소되고 충전제의 분산성은 향상된다고 알려져 있다.⁷⁻¹⁶ 이는 에너지 손실 측면을 고려할 때,^{7,16} 충전제에 의한 에너지 손실 구간인 RR 영역에서의 히스테리시스(hysteresis)를 감소시켜 타이어의 RR 성능을 향상시킨다. 또한, 충전제에 의한 보강 측면을 고려할 때,^{7-11,17} FRI가 높을수록 모듈러스(modulus), 마모(wear) 성능과 같은 기계적 특성들은 향상된다고 알려져 있다. 따라서, FRI는 매트릭스(matrix) 고무의 화학적 가교 밀도(chemical crosslink density; CCD)와 더불어 실리카 충전 배합물의 성능을 결정하는 가장 중요한 인자 중의 하나라고 할 수 있다. 최근, 실리카 충전 배합물의 가교 구조(vulcanizate structure)는 팽윤(swelling) 실험을 통한 Flory-Rehner 및 Kraus 식을 이용하여 정량적으로 분석되었다.⁷⁻¹⁵ 여기서, 총 가교 밀도(total cross-

†Corresponding author E-mail: whkim@pusan.ac.kr

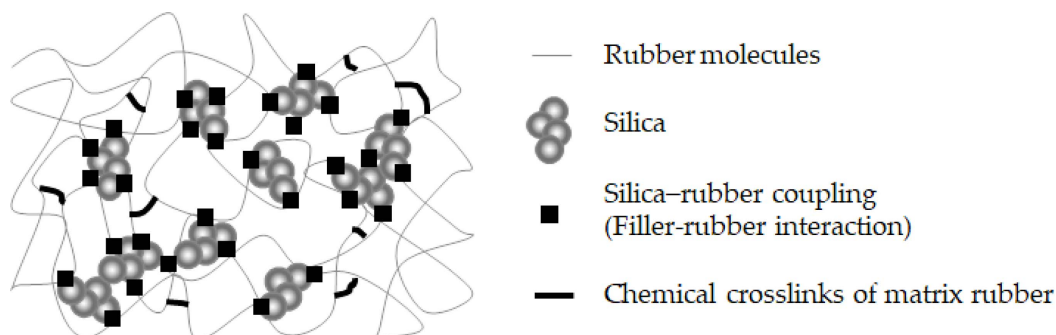


Figure 1. Vulcanizate structure of silica-filled compounds.

link density; TCD)는 Figure 1과 같이 CCD와 실리카-고무 커플링에 기인하는 FRI로 구성된다.^{7,15,18} 또한, FRI는 폴리머 (polymer)의 변성 유무, 실리카 및 실란(silane)의 종류 및 함량, 가황 시스템 등에 따라 증가되거나 감소됨이 확인되었다.^{7,15,18}

실란 커플링제의 종류 및 함량은 실리카 충전 배합물의 FRI를 변화시키는 주 영향 인자이다.⁹⁻¹⁰ Bis(triethoxysilylpropyl)disulfide (TESPD)와 bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT)는 실리카 충전 배합물에 사용되는 가장 대표적인 bifunctional 형태의 설파이드(sulfide) 실란으로써,¹⁹⁻²⁰ 혼합 단계에서 실리카 표면의 실란올(silanol) 그룹과 반응하는²¹⁻²³ 알콕시실릴(alkoxysilyl) 그룹과 가황 단계에서 고무 사슬과 커플링 반응을²⁴⁻²⁸ 유도하는 폴리머 반응성 위치인(polymer-reactive site)

설파이드 그룹으로 구성된다. 여기서, 설파이드 그룹 내 황 사슬의 길이는 커플링 반응성을 결정하는 주 영향 인자로 작용하며 황 사슬 길이가 길수록 커플링 효율은 높아진다고 보고되었다.²⁸⁻²⁹ 최근 황 변량에 따른 실리카 충전 배합물의 가교 구조에 대한 연구 결과,⁷ 황 함량이 증가함에 따라 TCD는 증가하였고 이는 CCD, FRI 모두의 증가에 기인하였다. Figure 2는 가황 단계에서의 CCD, FRI 형성 매커니즘을 보여준다.⁷ 첫 번째로 황 함량의 증가는 active sulfurizing agents (a)의 형성을 증가시킨다. 두 번째로 이렇게 증가된 active sulfurizing agents는 매트릭스 고무의 가황 (b)과 실리카-고무 커플링 (c)에 모두 기여하여 CCD와 FRI는 증가된 것으로 확인되었다. 즉, 황은 가황 단계에서 CCD, FRI 형성에 모두 기여함을 알 수 있다. 따라서, 황에 의한 CCD, FRI 형성 반응은 서로 경

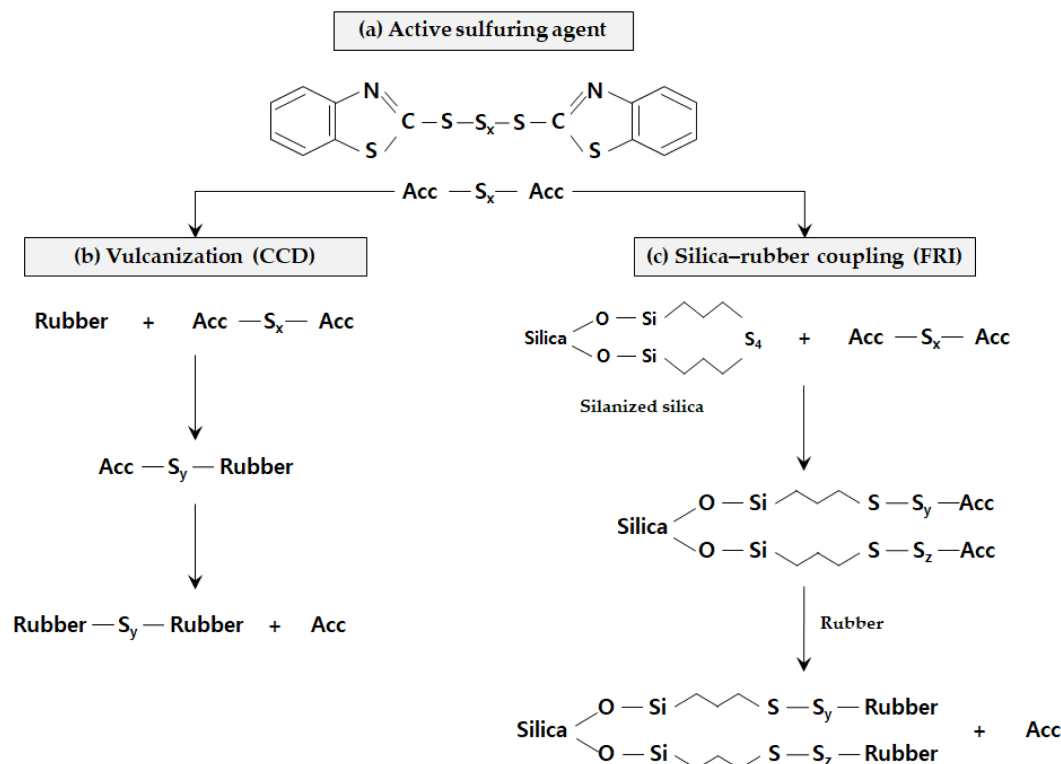


Figure 2. Suggested mechanisms of vulcanization and silica–rubber coupling.

쟁 관계에 있을 것으로 예상된다. 하지만, 지금까지 실리카 충전 배합물에서 CCD, FRI 형성 반응의 경쟁 관계에 대한 정량적인 연구 결과는 보고된 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 실리카 충전 배합물의 FRI 형성에 기여하는 실란과 CCD, FRI 형성 모두에 기여하는 황을 주 영향 인자로 선정하여, 이들 변화에 따른 CCD, FRI 형성 반응의 경쟁 관계를 정량적으로 확인하고자 한다. 실란은 커플링 반응성이 우수한 bifunctional 형태의 TESPT를 적용하여 그 함량 변화에 따른 가교 구조 변화를 확인하고자 한다. 황 변량은 efficiency vulcanization (EV; 촉진제/황 비율 > 2.5), semi-EV (촉진제/황 비율 0.7-2.5) 조건에서³⁰ 가교 구조 변화를 확인하고자 한다. 이를 통해 황 함량이 상대적으로 낮은 EV 조건과 상대적으로 높은 semi-EV 조건에서 각각 TESPT 함량 변화에 따른 CCD, FRI 변화를 확인하고, 그 결과를 통해 이 두 반응의 경쟁적 관계를 확인하고자 한다. 또한, CCD, FRI 변화에 따른 기계적 및 동적 특성 변화도 확인하고자 한다.

Experimental

1. Materials

본 연구에서는 미변성 Solution-SBR (SLR4630, styrene content 25%, vinyl content in butadiene 63%, 37.5 phr oil extended, Trinseo Korea Ltd., Korea)을 주 고무로 사용하였다. 충전제로는 BET 비표면적이 170 m²/g인 실리카(Ultrasil 7000GR, Evonik Korea Ltd., Korea)를 사용하였으며, 실란 커플링제는 bifunctional 형태의 설파이드 실란인 bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT, Si-69, Evonik Korea Ltd., Korea)을 사용하였다. 가교 활성화제로는 산화아연(zinc oxide)과 스테아린산(stearic acid)를 사용하였다(Sigma-Aldrich Co., Seoul, Korea). 가황제로는 황(Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Siheung, Korea)과 설펜아미드(sulfonamide)계 촉진제인 N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfonamide (CBS, 98%, Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan), diphenyl guanidine (DPG, 98%, Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan), 그리고 촉진제인 zinc dibenzyl dithiocarbamate (ZBEC, Performance Additives Co., Milano, Italy)을 사용하였다. 가교 구조 분석을 위한 용매는 tetrahydrofuran (THF, 99%, Samchun Chemical Co., Seoul, Korea), n-hexane (95%, Samchun Chemical Co., Seoul, Korea), 그리고 toluene (99.5%, Samchun Chemical Co., Seoul, Korea)을 사용하였다.

2. Measurement

미 가황 배합물의 충전제-충전제 상호작용(filler-filler inter-

action; FFI) 및 실리카 분산을 확인하기 위해 rubber processing analyzer (RPA2000, Alpha Technologies Co., Ohio, USA)을 사용하였다. 변형(strain) 증가(0.07-100%, 60°C)에 따른 저장 모듈러스(storage modulus; G')를 측정하여 고 변형(변형-비의존 영역)에서의 G' 값과 저 변형(변형-의존 영역)에서의 G' 값의 차이인 $\Delta G'$ (Payne effect)을 이용하여 FFI 및 실리카 분산 정도를 확인하였다.

미 가황 배합물의 가교 특성을 확인하기 위해서 oscillation disk rheometer (ODR; ODR 2000, Myung Ji Co., Seoul, Korea)을 사용하였다. ODR 측정 조건은 $\pm 1^\circ$ 의 vibration angle, 160°C 조건을 적용하여, 초기 가교 시간(t_{10}), 최적 가류 시간(t_{90})과 Δ torque 값을 측정하였다. 가황체는 기계적 및 동적 특성 평가를 위해 t_{90} 의 1.2배 동안 160°C에서 프레스를 사용하여 준비하였다.

제조된 가황체의 기계적 특성 확인을 위해 universal testing machine (UTM; KSU-05M-C, KSU Co., Ansan, Korea)을 사용하였다. 모듈러스, 인장강도, 그리고 파단신율 등의 인장 특성 측정 조건은 ASTM D412 (500 mm/min의 신장 속도, 500 N의 하중 cell) 시험 조건을 따랐다. 가황체의 마모저항(abrasion resistance)을 확인하기 위해 DIN 53516에 따라 지름 16 mm, 두께 8 mm의 원통형 시편을 제조하고 초기 질량을 측정 후 Deutsche Industrie Normen (DIN) 마모시험기를 이용하여 5 N의 하중 하에서 40 rpm의 속도로 40 m 동안 시편을 연마시킨 후 질량을 측정하여 질량 감소량을 확인하였다.

가황체의 점탄성 특성을 확인하기 위해 동적 기계적 열적 분석기(dynamic mechanical thermal analyzer; DMTA, EPLEXOR 500 N, GABO, Germany)을 사용하였으며, 30 μ m의 진폭, 10 Hz의 주파수, 인장 모드, 0.2%의 동적 변형, 그리고 온도 스윕(sweep) (-80-70°C) 조건을 적용하였다.

습윤 마찰(wet friction) 특성을 확인하기 위해 rotational traction measuring system (RTMS; FR-7225, Ueshima, Kobe, Japan)을 사용하여 습윤 노면 표면과 고무 시편 사이의 직접적인 마찰 계수(friction coefficient) 값을 확인하였다. 습윤 마찰 계수는 원형 형태(직경: 80 mm)의 고무 시편을 노면 표면에 접촉시킨 후 노면과 고무 시편 간의 슬립(slip)을 주어 측정하였다. RTMS의 측정 조건은 상온(25°C), 70N의 하중, 5 min/L의 유수량, 30 km/h의 속도, 95%의 최대 슬립율, 그리고 아스팔트(asphalt) 노면을 적용하였다.

3. Preparation of the vulcanizates

실란 및 황 변량에 따른 실리카 충전 배합물의 가교 구조 연구를 위한 배합물의 배합 조성(formulation)은 Table 1에 나타내었다. 실란은 bifunctional 형태의 설파이드 실란인 TESPT를 적용하였으며, TESPT 변량을 위해 실리카 60 phr

Table 1. Formulation of Compounds (unit: phr)

| Step | Materials | EV-S8 | EV-S10 | EV-S12 | SEV-S8 | SEV-S10 | SEV-S12 |
|---------|--------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Stage 1 | S-SBR | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 |
| | Silica | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | TESPT | 4.8 | 6.0 | 7.2 | 4.8 | 6.0 | 7.2 |
| | Zinc oxide | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | Stearic acid | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Stage 2 | Sulfur | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | CBS | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | DPG | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | ZBEC | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

Table 2. Mixing Procedure

| Step | Time (min:sec) | Revolutions per minute (RPM) | Action |
|---------|----------------|------------------------------|--|
| Stage 1 | 0:00-0:30 | 15 | Rubber |
| | 0:30-1:30 | 30 | Silica and chemicals |
| | 1:30-1:40 | 30 | Sweep |
| | 1:40-5:30 | Variable | Mixing and Silanization (during 3 min at 155°C) |
| | 5:30 | Variable | Dump at 155°C after silanization reaction |
| | Sheeting | - | Two roll mill |
| Stage 2 | 0:00-0:20 | 15 | Compounds of stage 1 |
| | 0:20-1:00 | 30 | Add sulfur, cure accelerator |
| | 1:00-2:00 | 30 | Extra mix and dump (under 100°C) |
| | Sheeting | - | Two roll mill |

의 8 wt%, 10 wt%, 12 wt%을 적용하여 각각 S8, S10, S12로 표기하였다. 황 변량은 efficiency vulcanization (EV; 촉진제/황 비율 > 2.5), semi-EV (촉진제/황 비율 0.7-2.5) 조건을 고려하여 0.9 phr, 1.5 phr을 적용하였고 각각 EV, SEV로 표기하였다. 단, 여기서 촉진제 함량은 황 변량 영향도만을 확인하기 위해 변화시키지 않았다. 혼합을 위한 배합물의 배치(batch) 중량은 intermesh mixer 용량의 55%로 조정하였다. Table 2에는 본 연구에서 사용된 혼합 프로세스를 나타내었다. 혼합 단계 1은 S-SBR을 30초 동안 사전 혼합하고 실리카, TESPT 및 약품류를 첨가한 후 155°C에서 3분 동안 실란화 반응(silanization reaction)을 시킨 후 discharge 하였다. 혼합 단계 2는 혼합 단계 1의 배합물 시트에 가황제(황, 촉진제)를 첨가하여 2분 동안 혼합한 후 100°C에서 discharge 시켰다.

4. Analysis of vulcanizate structure

가교 구조 분석을 위해 가황된 시편을 10 mm × 10 mm × 2 mm 크기로 준비하였다. 준비된 시편은 유기 물질 추출을 위해 용매로 THF (tetrahydrofuran) 30 mL, n-hexane 30 mL를 사용하여 각각 48 hr 동안 처리하였다. 유기 물질이 추출

된 시편은 상온(25°C)에서 1일 동안 건조한 후 무게를 측정하였다. 이 시편을 이용하여 toluene에 24 시간 동안 팽윤시킨 후 팽윤 전·후 무게를 측정하였다. 팽윤된 가황체 내 고무의 부피 분율 (v_r)은 식 (1)를 이용하여 계산하였고, Flory-Rehner³¹ 식 (2)을 이용하여 총 가교 밀도인 TCD를 계산하였다.

$$v_r = \frac{\frac{w_{dry} - w_{filler}}{\rho_{rubber}}}{\frac{w_{dry} - w_{filler}}{\rho_{rubber}} + \frac{w_{swollen} - w_{dry}}{\rho_{solvent}}}, \quad (1)$$

w_{dry} : 시편 무게

w_{filler} : 건조된 시편의 충전제 무게

$w_{swollen}$: 팽윤된 시편 무게

ρ_{rubber} : 고무 밀도

$\rho_{solvent}$: 용매 밀도

$$v = \frac{1}{2M_c} = -\frac{\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2}{2\rho_r V_s \left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2} \right)}, \quad (2)$$

v : 가교 밀도(mol/g)

M_c : 가교점 사이의 평균 분자량(g/mol)
 v_r : 평형 상태에서의 팽윤 겔 내 고무 부피 분율
 V_s : 용매 몰 부피(cm^3/mol)
 ρ_r : 고무 밀도(g/cm^3)
 χ : 폴리머-용매 interaction parameter

또한, 미 충전 배합물에서의 가교 밀도 (chemical crosslink density; CCD)를 나타내는 v_{r0} 값은 Kraus equation³² (3)를 이용하여 계산하였다. 최종적으로 충전제-고무 상호작용 (filler-rubber interaction; FRI)은 식 (2)에서 얻은 TCD와 식 (3)에서 얻은 CCD 차이를 이용하여 계산되었다.

$$\frac{v_{r0}}{v_r} = 1 - m \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right), \quad (3)$$

ϕ : 충전제 부피 분율
 v_{r0} : 팽윤 겔 내 미 충전 고무의 부피 분율
 v_r : 팽윤 겔 내 충전 고무의 부피 분율

Results and Discussion

1. Filler-filler interactions

TESPT 및 황 변량에 따른 미 가황 배합물의 충전제-충전제 상호작용 (filler-filler interaction; FFI) 확인을 위해 RPA를 이용하여 Payne effect를 측정하였다. 전단 모듈러스 (shear modulus; G')의 변형-의존 거동은 충전제 응집체의 파괴에 기인하며, 변형-비의존 거동은 충전제-고무 상호작용 (filler-rubber interaction; FRI), 고무 망목구조, 충전제의 hydrodynamic effect 등에 기인한다.^{13,33-34} Table 3 및 Figure 3에 나타난 바와 같이 변형-의존 영역(저 변형)에서의 G' (0.07% 변형) 값과 변형 증가에 따른 충전제 응집체 파괴에 기인하는 $\Delta G'$ 값은 TESPT 함량이 증가할수록 모두 감소되어 실리카 분산이 향상된 것을 확인하였다. 이는 TESPT 함량 증가에 따라 실리카 표면 소수화가 증가되어 실리카-실리카 상호작용이 낮

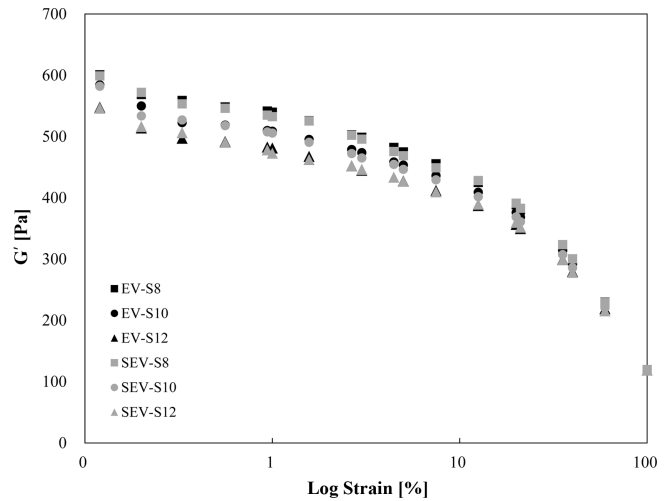


Figure 3. Storage modulus trend by increasing strain.

아졌기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 변형-비의존 영역(대 변형)에서의 G' (100% 변형) 값은 TESPT 및 황 함량이 상대적으로 낮은 EV-S8 배합물과 상대적으로 높은 SEV-S12 배합물에서 모두 유사한 경향을 나타내었다. 이는 G' (100% 변형) 값에 영향을 주는 요인이 모두 동일하다는 의미로써, 고무 망목구조, 충전제 함량에 의한 hydrodynamic effect가 모든 배합물에서 동일하기 때문에 FRI 또한 변하지 않았다는 의미이다. 따라서, 미 가황 배합물에서 TESPT 및 황 함량이 증가하더라도 FRI는 변화되지 않았기 때문에 FRI에 영향을 미치는 실리카-고무 커플링 반응은 혼합 단계에서 추가로 발생하지 않았다는 것을 확인할 수 있었다.

2. Cure characteristics

TESPT 및 황 변량에 따른 가황 거동은 ODR 평가를 통해 확인하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 TESPT 함량은 동일하지만 황 함량이 다른 EV/SEV-S8, EV/SEV-S10, EV/SEV-S12 그룹은 황 함량이 증가함에 따라 t_{10} 은 전반적으로 짧아

Table 3. Storage Modulus of Unvulcanized Compounds

| Compound | EV-S8 | EV-S10 | EV-S12 | SEV-S8 | SEV-S10 | SEV-S12 |
|---|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| G' at 0.07% strain (Pa) | 586 | 563 | 545 | 585 | 561 | 541 |
| G' at 100% strain (Pa) | 120 | 119 | 119 | 120 | 119 | 119 |
| $\Delta G'$, $G_{0.07\%} - G_{100\%}$ (Pa) | 467 | 444 | 426 | 466 | 442 | 422 |

Table 4. Cure Characteristics of Compounds

| Compound | | EV-S8 | EV-S10 | EV-S12 | SEV-S8 | SEV-S10 | SEV-S12 |
|--|-----|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Cure time 10% vulcanization (t_{10}) | min | 5.7 | 5.4 | 5.3 | 5.5 | 5.4 | 5.2 |
| Cure time 90% vulcanization (t_{90}) | min | 16.4 | 16.8 | 17.3 | 17.1 | 17.8 | 18.9 |
| Torque [ΔT], $T_{\max} - T_{\min}$ | N·m | 2.034 | 2.102 | 2.181 | 2.327 | 2.395 | 2.486 |

지는 경향을 나타내었다. 특히, TESPT 함량이 낮은 EV/SEV-S8 배합물에서 황 함량이 증가함에 따라 t_{10} 이 짧아진 경향은 가황 반응의 중간체인 active sulfurizing agents 생성이 유리해졌기 때문으로 판단되고 이는 황 변량에 따른 가교 구조 변화를 연구한 Han⁷의 결과와 잘 일치하였다. 최적 가교 시간으로 예상되는 t_{90} 은 황 함량이 증가함에 따라 모두 길어지는 경향을 나타내어 이 또한 Han⁷의 결과와 잘 일치하였다. 즉, 황 함량이 증가함에 따라 active sulfurizing agents 생성이 유리해져 가황 반응과 TCD가 증가되었기 때문에 t_{90} 은 약간씩 길어지는 경향을 나타낸 것으로 판단된다. 또한, 황 함량은 동일하지만 TESPT 함량이 다른 EV-S8/S10/S12, SEV-S8/S10/S12 그룹은 TESPT 함량이 증가함에 따라 t_{10} 은 짧아지고 t_{90} 은 약간씩 길어져 황 함량 증가와 동일한 경향을 나타내었다. 이는 TCD 증가에 영향을 미치는 FRI가 TESPT 함량이 증가함에 따라 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 실리카-고무 커플링 반응이 증가되어 가황 초기 단계의 토크 증가가 빨라져 t_{10} 은 짧아지고, 증가된 실리카-고무 커플링 반응에 의한 TCD 증가로 인해 t_{90} 은 길어지는 경향을 나타낸 것으로 판단된다. ΔT (torque)는 TESPT 및 황 함량이 증가함에 따라 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만, 앞서 살펴본 가교 구조에 관한 연구 결과들에 의하면 TCD는 CCD와 FRI에 영향을 받으며,⁷⁻¹⁵ 이러한 CCD, FRI는 실란 및 황에 의해 영향을 받는 것으로 확인되었다.^{7,9-10} 특히, 황은 CCD, FRI 형성 모두에 기여하는 주 영향 인자임으로 TESPT 함량 변화에 따른 CCD, FRI 형성의 기여도는 분명히 다를 것으로 예상된다. 따라서, TESPT 및 황 함량이 증가함에 따라 증가된 TCD가 CCD, FRI 중 어떤 변화에 더 크게 기인했는지를 확인하기 위해서는 가교 구조에 대한 정량적이 확인이 필요하다.

3. Analysis of vulcanizate structure

TESPT 및 황 변량에 따른 실리카 충전 배합물의 가교 구조는 평균 실험을 통한 Flory-Rehner³¹ 및 Kraus³² 식을 이용하여 계산되었다. 실리카-고무의 커플링 반응에 기인하는 FRI는 Kraus 식을 이용하여 얻어진 미 충전 배합물의 가교 밀도인 CCD (ν_{r0})와 충전 배합물의 TCD와의 차이를 이용하여 계산되었다. 여기서, CCD 값을 계산하기 위해 실리카 80phr 배합물을 동일한 배합 조성으로 추가 제조하여 실리카 부피 분

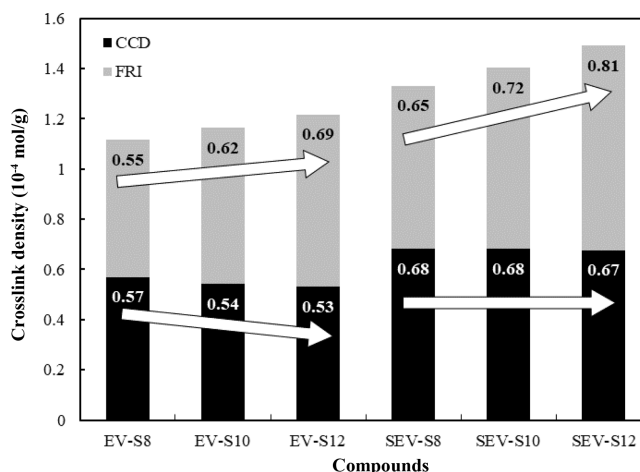


Figure 4. Vulcanizate structures by the amount of silane and curing systems.

율 (ρ)에 따른 평균 상태에서의 가황체 부피 분율 변화를 확인하였다.

Table 5 및 Figure 4에는 TESPT 및 황 변량에 따른 실리카 충전 배합물의 TCD, CCD, FRI 변화를 나타내었다. TESPT 함량은 동일하고 황 함량이 다른 EV/SEV-S8, EV/SEV-S10, EV/SEV-S12 그룹은 황 함량 증가에 따라 CCD, FRI가 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Han⁷의 결과와 잘 일치하였으며, 앞서 Figure 2에서 확인한 바와 같이 황 함량이 증가함에 따라 가황 단계에서 active sulfurizing agents 형성이 증가되고 이로 인해 CCD, FRI는 모두 증가된 것으로 판단되었다. 반면, 황 함량이 동일하고 TESPT 함량이 다른 EV-S8/S10/S12, SEV-S8/S10/S12 그룹은 TESPT 함량이 증가함에 따라 TCD는 모두 증가하였지만 CCD, FRI는 EV, SEV에서 각각 다른 경향을 보여주었다. 이 사실은 매우 흥미로운 결과이다. 왜냐하면, CCD, FRI 형성에 대한 황의 기여도가 FRI 형성 요인인 TESPT 함량에 따라 달라졌기 때문이다. 즉, 황 함량이 상대적으로 낮은 EV 그룹에서는 TESPT 함량이 증가함에 따라 FRI는 증가되었지만, CCD는 명확하게 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 가황 반응과 실리카-고무 커플링 반응에 대한 active sulfurizing agents의 반응성 차이에 기인한 것으로 예상된다. CCD가 형성되기 위한 가황 반응은 active sulfurizing agents가 매트릭스 고무의 allylic hydrogen을 제거

Table 5. Vulcanizate Structure of Various Vulcanizates

| Crosslink density (10 ⁻⁴ mol/g) | EV-S8 | EV-S10 | EV-S12 | SEV-S8 | SEV-S10 | SEV-S12 |
|--|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| TCD ^a | 1.12 | 1.16 | 1.22 | 1.33 | 1.40 | 1.48 |
| CCD ^b | 0.57 | 0.54 | 0.53 | 0.68 | 0.68 | 0.67 |
| FRI ^c (= a-b) | 0.55 | 0.62 | 0.69 | 0.65 | 0.72 | 0.81 |

^aTotal crosslink density; ^bChemical crosslink density by vulcanization reactions between vulcanization agents and matrix rubber; ^cCrosslink density by filler-rubber interactions (FRI) in a silica-silane system (silica-rubber coupling).

(allylic C-H 결합 해리 에너지 372 KJ/mol)³⁵하고 황 결합을 형성해야 한다. 하지만, FRI가 형성되기 위한 실리카-고무 커플링의 경우에는 active sulfurizing agents가 실란화된 실리카 내 상대적으로 결합 해리 에너지가 낮은 실파이드 그룹(-SS-SS- 결합 해리 에너지 177-202 KJ/mol)³⁶과 반응하기 때문에 가황 반응 보다 반응성이 높을 것으로 예상된다. 결과적으로 가황 단계에서 충분한 황이 공급되지 못한다면, active sulfurizing agents는 실리카-고무 커플링에 대한 반응성이 더 높기 때문에 CCD 형성 보다 FRI 형성 반응이 더 선호되고 CCD는 감소, FRI는 증가된 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 이러한, active sulfurizing agents의 반응성에 대한 예상은 황 함량이 상대적으로 높은 SEV 그룹에서 다시 확인할 수 있었다. 즉, SEV 그룹에서는 TESPT 함량이 증가함에 따라 CCD는 감소되지 않고 거의 유사하였으며, FRI는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 가황 반응과 실리카-고무 커플링 반응 모두에 active sulfurizing agents가 충분히 공급되어 CCD는 감소되지 않고 반응성이 높은 FRI 형성 반응만 증가되었기 때문인 것으로 판단된다.

결론적으로, TESPT 및 황 변량에 따른 가교 구조 변화에 대한 정량적 분석 결과 가황 단계에서 경쟁 반응 관계인 CCD, FRI 형성 반응은 FRI 형성 반응이 더 선호됨을 확인하였다.

4. Mechanical properties

Table 6 및 Figure 5에는 TESPT 및 황 변량에 따른 실리카 충전 배합물의 기계적 특성을 나타내었다. 경도, 모듈러스는 TESPT 및 황 함량이 증가함에 따라 그 정도의 차이는 있었지만 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 경도는 저 변형에서의 강성(stiffness)를 의미하며 충전제 함량 및 분산 상태와 TCD에 의존한다.^{7,13,37} 따라서, 경도 증가 이유는 TCD 증가에 기인한다고 할 수 있다. 왜냐하면, TESPT 및 황 함량이 증가함에 따라 FRI는 모두 증가하였기 때문에 실리카 뭉침에 의한 강성 증가 가능성은 낮다고 볼 수 있다. 모듈러스는 충전제의 보강성 및 TCD에 의존하므로 황 함량이 증가함에 따라 더 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 파단신율 및 인장강도는 EV, SEV 그룹에 따라 각각 다른 경향을 나타내었다. 특히, EV 그룹은 TESPT 함량이 증가함에 따라 TCD가 증가하였음에도 불구하고 파단신율을 감소하는 경향을 나타내었

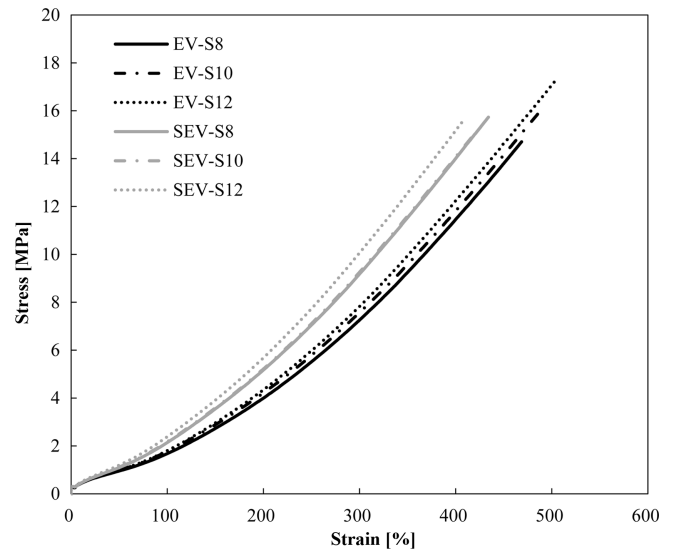


Figure 5. Stress-strain curves of the vulcanizates.

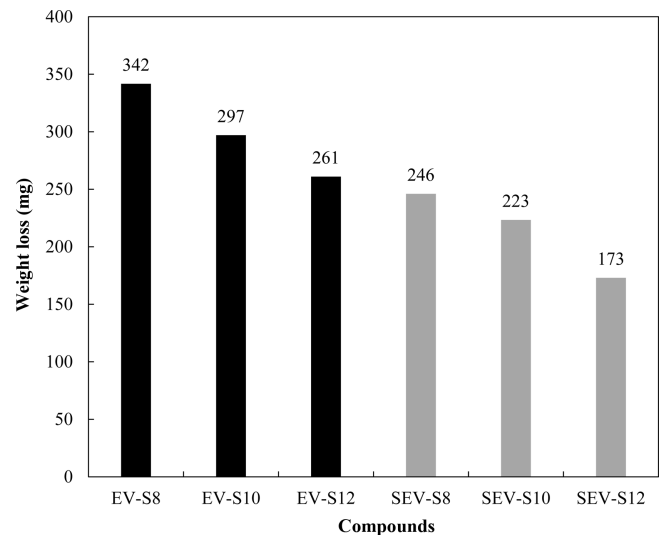


Figure 6. Abrasion weight loss of the vulcanizates.

다. 이는 황 함량이 상대적으로 낮은 EV 그룹에서는 TESPT 함량이 증가함에 따라 TCD는 증가하였지만 CCD가 감소되었기 때문이다. 즉, CCD 감소는 가교점 사이의 평균 분자량 (M_c)를 증가시켜 변형에 의한 사슬 확장(extension)^{7,13,38}을 증가시킨 것으로 판단된다. 반면, CCD 감소가 없었던 SEV 그

Table 6. Mechanical Properties of the Vulcanizates

| Compound | EV-S8 | EV-S10 | EV-S12 | SEV-S8 | SEV-S10 | SEV-S12 |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Hardness (Shore A) | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 57 |
| M_{50} (MPa) | 0.96 | 0.99 | 0.99 | 1.11 | 1.11 | 1.20 |
| M_{300} (MPa) | 7.26 | 7.58 | 7.82 | 9.19 | 9.25 | 10.06 |
| Tensile strength (MPa) | 14.7 | 16.2 | 17.4 | 15.7 | 15.1 | 15.5 |
| Elongation at break (%) | 470 | 490 | 510 | 430 | 410 | 410 |

룹에서는 TESPT 함량이 증가함에 따라 파단신을 값은 감소되는 경향을 나타내었으며 이는 TCD 증가에 기인한 것으로 판단된다.

Figure 6에는 DIN 마모 평가 결과를 나타내었다. 충전제 보강성의 척도인 마모저항은^{7,13} TESPT 및 황 함량이 증가함에 따라 모두 향상되는 결과를 보여주었다. 여기서, 주목해야 할 부분은 가교 구조 분석 시 CCD가 감소되었던 EV-S8/S10/S12 배합물에서도 마모저항이 향상되었다는 점이다. 이는 실리카 충전 배합물의 마모저항 특성 향상을 위해 FRI가 매우 중요한 영향 요인임을 시사한다.

5. Viscoelastic properties

트레드 배합물의 동적 특성을 예측하는데 있어 주기적 변형 조건 하에서의 에너지 손실 특성은 매우 중요한 정보를 제공한다. 저온(0°C) 영역에서의 에너지 손실 특성인 $\tan \delta$ 값과 손실 모듈러스(loss modulus; E'') 값은 타이어의 wet traction 성능 예측에 주로 사용되며, 그 값이 클수록 wet traction 성능은 향상된다고 알려져 있다.^{1,7,39} 또한, 고온 영역(50-80°C)에서의 에너지 손실 특성은 타이어의 RR 성능 예측에 사용되며, 그 값이 낮을수록 유리하다.^{7,13} 따라서, 타이어의 성능 균형을 향상시키기 위해서는 wet traction 영역에서의 에너지 손실 특성은 증가시키고 RR 영역에서의 에너지 손실 특성은 감소시키는 배합물 설계 기술이 필요하다.

Table 7 및 Figure 7는 TESPT 및 황 변량에 따른 실리카 충전 배합물의 에너지 손실 특성을 보여준다. TESPT 함량이 동일하고 황 함량이 다른 EV/SEV-S8, EV/SEV-S10 그룹은 황 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta @0^\circ\text{C}$, $E'' @0^\circ\text{C}$ 값은 증가되고 $\tan \delta @60^\circ\text{C}$ 값은 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 황 함량 증가에 따른 CCD, FRI 증가에 기인한 것으로 판단된다. 일반적으로 FRI가 증가할수록 충전제의 분산성은 향상되고 고무 부피 분율은 증가된다.⁷ 따라서, FRI의 증가는 충전제에 의한 에너지 손실을 감소시켜 $\tan \delta @60^\circ\text{C}$ 값은 감소시키고 고무 부피 분율에 기인하는 유리전이온도 (T_g) 영역에서의 $\tan \delta$ 값을 증가시켜 $\tan \delta @0^\circ\text{C}$ 값이 높아진 것으로 판단된다. 반면, 황 함량이 동일하고 TESPT 함량이 다른 EV-S8/S10/S12, SEV-S8/S10/S12 그룹은 TESPT 함량이 증가함에 따라 황 함량 증가에서와 같은 눈에 띄는 점탄성 특성 변화는 나타내지 않았다. 특히, EV 그룹에서의 $\tan \delta$

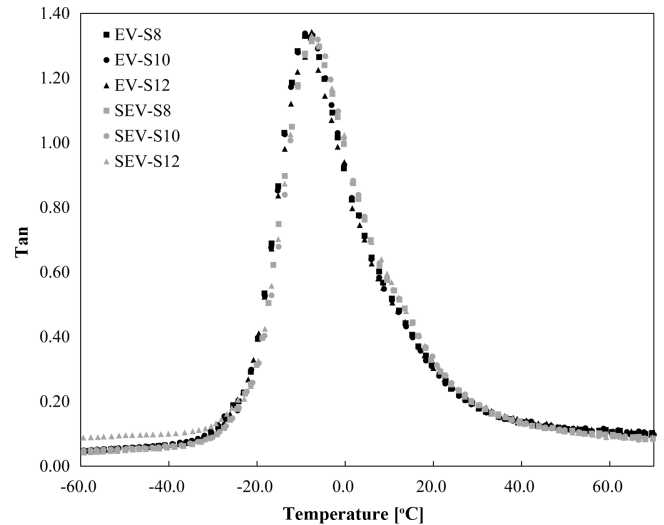


Figure 7. $\tan \delta$ curves of the vulcanizates.

@60°C 값은 EV-S8, EV-S10, EV-S12 배합물 모두 거의 동일한 결과를 나타내었다. 이는 앞서 가교 구조 분석 결과에서 확인한 바와 같이 CCD 감소에 기인한 것으로 판단된다. 즉, TESPT 함량 증가에 따른 FRI 증가는 충전제에 의한 에너지 손실을 감소시킬 것으로 예상되나, CCD 감소는 매트릭스 고무의 에너지 손실을 증가시킬 것으로 예상되므로 전체 에너지 손실 변화는 서로 trade-off 되어 미미한 변화를 나타낸 것으로 판단된다.

6. Wet friction coefficient of vulcanizates using RTMS

TESPT 및 황 변량에 따른 실리카 충전 배합물의 wet traction 성능 변화를 예측하기 위해 RTMS 시험기를 이용하여 고무와 습윤 노면 표면 사이의 습윤 마찰 계수(wet friction coefficient; μ) 값을 측정하였다. 일반적으로 타이어 traction에 관한 마찰 특성은 두 가지 메커니즘과 관련되어 있다.^{7,40-44} 첫 번째는 트레드 고무가 노면 표면의 요철(roughness) 위를 미끄러져갈 때 트레드 고무에서 발생하는 히스테리시스(hysteresis) 특성이다. 두 번째는 트레드 고무와 노면 표면 사이에서 발생하는 접착(adhesion) 특성으로써, 이는 분자간 인력(van der Waals force)에 의해 발생된다. 따라서, 타이어의 traction 성능은 트레드 배합물과 노면 표면에서 발생하는 히스테리시스와 접착 특성에 영향을 받으며, 이 두 메커니즘

Table 7. Viscoelastic Properties of the Vulcanizates

| Property | EV-S8 | EV-S10 | EV-S12 | SEV-S8 | SEV-S10 | SEV-S12 |
|-----------------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| T_g [°C] | -9.1 | -9.1 | -9.1 | -7.6 | -7.5 | -7.6 |
| E'' at 0°C [MPa] | 18 | 19 | 21 | 23 | 23 | 24 |
| $\tan \delta$ at 0°C | 0.921 | 0.932 | 0.940 | 0.996 | 1.014 | 1.024 |
| $\tan \delta$ at 60°C | 0.109 | 0.108 | 0.109 | 0.098 | 0.094 | 0.091 |

Table 8. Peak Values of Friction Coefficient μ for the Vulcanizates from the Rotational Traction Measuring System

| Compound | EV-S8 | EV-S10 | EV-S12 | SEV-S8 | SEV-S10 | SEV-S12 |
|--|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| μ peak average (higher is better) | 0.442 | 0.445 | 0.446 | 0.452 | 0.452 | 0.454 |

에 의한 에너지 손실이 높을수록 traction 성능은 우수해진다.^{7,40-44} 일반적으로 히스테리시스 특성은 DMTA를 이용하여 측정된 에너지 손실 특성인 E'' , $\tan \delta$ 값으로 예측 가능하나, 접착 특성의 예측은 어려운 상황이다.

Table 8에 TESPT 및 황 함량에 따른 wet μ 값 측정 결과를 나타내었다. TESPT 함량이 동일하고 황 함량이 다른 EV/SEV-S8, EV/SEV-S8, EV/SEV-S10 그룹은 황 함량이 증가함에 따라 wet μ 값은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 점탄성 특성에서 확인한 바와 같이 황 함량이 증가함에 따라 히스테리시스 특성인 E'' @0°C 값과 $\tan \delta$ @0°C 값이 모두 증가되었기 때문이다. 반면, 황 함량이 동일하고 TESPT 함량이 다른 EV-S8/S10/S12, SEV-S8/S10/S12 그룹은 TESPT 함량이 증가함에 따라 황 함량 증가에서와 같은 눈에 띄는 wet μ 값 변화는 나타내지 않았다. 이는 EV, SEV 그룹 배합물에 대한 점탄성 특성 결과와 잘 일치하는 경향을 보여준다. 즉, 실리카 충전 배합물의 wet μ 값 향상을 위해서는 CCD, FRI 증가에 기인하는 wet traction 영역에서의 히스테리시스 특성 (E'' @0°C, $\tan \delta$ @0°C)을 높일 수 있는 배합물 설계 기술이 필요한 것으로 판단된다.

Conclusions

본 연구에서는 실리카 충전 배합물의 FRI 형성에 기여하는 실란과 CCD, FRI 형성 모두에 기여하는 황을 주 영향 인자로 선정하여, 이들 변화에 따른 CCD, FRI 형성 반응의 경쟁 관계를 정량적으로 확인하고 기계적 및 동적 특성 변화를 조사하였다.

Payne effect는 TESPT 함량이 증가함에 따라 G' (저 변형) 값과 $\Delta G'$ 값이 감소되어 충전제-충전제 상호작용이 감소됨을 확인하였다. 또한, 미 가황 고무의 FRI와 관련된 대 변형 (100%)에서의 G' 값은 TESPT 및 황 함량 증가에도 불구하고 유사한 값을 나타내어 실리카-고무 커플링은 혼합 단계에서 추가로 발생되지 않은 것이 확인되었다. 가황 거동은 TESPT 및 황 함량이 증가함에 따라 active sulfurizing agents 생성이 유리해져 t_{10} 은 전반적으로 감소되는 경향을 나타내었고, t_{90} 은 충 가교 밀도의 증가로 인해 모두 길어지는 경향을 나타내었다. ΔT (torque)는 TESPT 및 황 함량 증가에 따라 모두 증가하였다. TESPT 및 황 함량에 따른 가교 구조 변화는 매우 흥미로운 결과를 보여주었다. TESPT 함량이 동일하고 황 함량이 증가한 경우 CCD, FRI는 모두 증가되는 결과를 나타내었다. 반면, 황 함량이 상대적으로 낮은 efficient

vulcanization과 상대적으로 높은 semi-efficient vulcanization에서는 TESPT 함량 증가에 따라 FRI는 모두 증가하였지만, CCD는 각각 다른 경향을 나타내었다. TESPT 함량이 증가함에 따라 efficient vulcanization에서 CCD는 감소되었으나, semi-efficient vulcanization에서 CCD는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 이는 가황 단계에서 CCD 및 FRI 형성에 대한 active sulfurizing agents의 반응성 차이에 기인한 것으로 판단되며, 그 반응성은 FRI 형성 반응이 더 선호됨을 확인하였다. 즉, 실란화된 실리카 내 설파이드 그룹의 상대적으로 낮은 결합 해리 에너지로 인해 active sulfurizing agents와의 반응성이 더 우세한 것으로 판단되었다. 경도, 모듈러스는 TESPT 및 황 함량이 증가함에 따라 증가된 TCD로 인해 그 정도의 차이는 있었으나 모두 증가되었다. 하지만, 파단신율은 efficient vulcanization과 semi-efficient vulcanization 사이에 상이한 경향을 나타내었다. 특히, efficient vulcanization에서는 TESPT 함량이 증가함에 따라 TCD는 증가하였지만, CCD가 감소되어 파단신율은 증가되는 경향을 나타내었다. 마모저항은 CCD 감소에도 불구하고 FRI 증가 시 모두 향상되어, FRI가 마모저항 향상을 위한 중요 인자임이 확인되었다. 동적 특성은 TESPT 보다는 황 함량에 따른 영향도가 더 크게 나타났다. 즉, TESPT 함량이 동일하고 황 함량이 증가된 배합물에서 RR 및 wet traction 성능은 향상되었고 이는 CCD, FRI 모두의 증가에 기인하였다. 또한, RTMS 결과에서도 동적 특성 결과와 동일한 경향을 나타내어 황 함량 증가 시 wet μ 값은 높아지는 경향을 나타내어 wet traction 성능이 개선됨을 확인하였다.

결론적으로, 실리카 충전 배합물의 가교 구조는 TESPT 및 황 함량에 따라 변화되었으며, 이로 인해 배합물의 기계적 및 동적 특성 등도 변화되었다. 또한, 가황 단계에서 CCD, FRI의 형성 반응은 서로 경쟁 관계이지만 FRI 형성 반응이 CCD 형성 반응 보다 더 선호됨을 확인하였다.

Acknowledgements

Some experiments were conducted with the instruments of Nexen Tire Co.

References

1. S. Maghami, "Silica-filled tire tread compounds: an investigation into the viscoelastic properties of the rubber com-

- pounds and their relation to tire performance”, PhD Thesis, University of Twente, the Netherlands, (2016).
- E. P. Rauline, “Rubber compound and tires based on such a compound”, Patent 0501227A1 (1992).
 - R. Rauline, “Copolymer rubber composition with silica filler, tires having a base of said composition and method of preparing same”, U.S. Patent No. 5227425 (1993).
 - A. Bertora, M. Castellano, E. Marsano, M. Alessi, L. Conzatti, P. Stagnaro, and A. Turturro, “A new modifier for silica in reinforcing SBR elastomers for the tyre industry”, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 455 (2011).
 - S. Wolff, “Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers”, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
 - A. S. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, “The effect of bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber”, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 289 (1998).
 - S. Han, B. Gu, S. Kim, S. Kim, D. Mun, K. Morita, and W. Kim, “Effect of sulfur variation on the vulcanizate structure of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds with a sulfide–silane coupling agent”, *Polymers*, **12**, 2815 (2020).
 - J. Y. Lee, B. Ahn, W. Kim, H. Moon, H. J. Paik, and W. Kim, “The effect of accelerator contents on the vulcanizate structures of SBR/silica vulcanizates”, *Compos. Interfaces*, **24**, 563 (2017).
 - B. Ahn, N. Park, D. Kim, and W. Kim, “Influence of end-functionalized solution styrene–butadiene rubber on silica-filled vulcanizates with various silica–silane systems”, *Rubber Chem. Technol.*, **92**, 364 (2019).
 - B. Ahn, D. Kim, K. Kim, I. J. Kim, H. J. Kim, C. H. Kang, and W. Kim, “Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber/silica composites”, *Compos. Interfaces*, **26**, 585 (2019).
 - H. Mun, K. Hwang, and W. Kim, “Synthesis of emulsion styrene butadiene rubber by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and its properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47069 (2019).
 - N. Park, B. Ahn, J. Y. Lee, W. Kim, H. Moon, and W. Kim, “Effect of organosilane agents on the vulcanizate structure and physical properties of silica-filled solution styrene butadiene rubber compounds”, *Compos. Interfaces*, **25**, 259 (2018).
 - S. Han, W. S. Kim, D. Y. Mun, B. Ahn, and W. Kim, “Effect of coupling agents on the vulcanizate structure of carbon black filled natural rubber”, *Composite Interfaces*, **27**, 355 (2020).
 - I. J. Kim, B. Ahn, D. Kim, H. J. Lee, H. J. Kim, and W. Kim, “Vulcanizate structures and mechanical properties of rubber compounds with silica and carbon black binary filler systems”, *Rubber Chem. Technol.*, **93**, <https://doi.org/10.5254/rct.20.80368> (2020).
 - I. J. Kim, B. Ahn, D. Kim, H. J. Lee, H. J. Kim, and W. Kim, “Vulcanizate structures of SBR compounds with silica and carbon black binary filler systems at different curing temperatures”, *Polymers*, **12**, 2343 (2020).
 - M. J. Wang, “Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates”, *Rubber Chem Technol.*, **71**, 520 (1998).
 - L. Qu, G. Yu, X. Xie, L. Wang, J. Li, and Q. Zhao, “Effect of silane coupling agent on filler and rubber interaction of silica reinforced solution styrene butadiene rubber”, *Polym. Compos.*, **34**, 1575 (2013).
 - A. Hasse, O. Klockmann, A. Wehmeier, and H. D. Luginsland, “Influence of the amount of di- and polysulfane silanes on the crosslinking density of silica-filled rubber compounds”, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe.*, **55**, 236 (2002).
 - M. J. Wang, S. Wolff, and J. B. Donnet, “Filler-elastomer interactions. Part I: Silica surface energies and interactions with model compounds”, *Rubber Chem Technol.*, **64**, 559 (1991).
 - O. Klockmann and A. Hasse, “A new rubber silane for future requirements: Lower rolling resistance; Lower VOCs”, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **60**, 82 (2007).
 - S. E. Meyer, W. Schwarze, F. Thurn, and R. Michel, “Sulfur containing organosilicon compounds”, U.S. Patent 3842111 (1974).
 - K. Kim, J. Y. Lee, B. J. Choi, B. Seo, G. H. Kwag, H. J. Paik, and W. Kim, “Styrene-butadiene-glycidyl methacrylate terpolymer/silica composites: dispersion of silica particles and dynamic mechanical properties”, *Composite Interfaces*, **21**, 685 (2014).
 - K.; Kim, B.; Seo, J. Y. Lee, B. J. Choi, G. H. Kwag, H. J. Paik, and W. Kim, “Reduced filler flocculation in the silica-filled styrene–butadiene–glycidyl methacrylate terpolymer”, *Composite Interfaces*, **22**, 137 (2015).
 - U. Gorl, J. Munzenberg, D. Luginsland, and A. Muller, “Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer-Part 4: Studies on the chemistry of the silane sulfur chain”, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, **52**, 588 (1999).
 - S. Mihara, R. N. Datta, and J. W. M. Noordermeer, “Flocculation in silica reinforced rubber compounds”, *Rubber Chem. Technol.*, **82**, 524 (2009).
 - W. Kaewsakul, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, “Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds”, *Rubber Chem. and Technol.*, **85**, 277 (2012).

27. W. Kaewsakul, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Cooperative effects of epoxide functional groups on natural rubber and silane coupling agents on reinforcing efficiency of silica", *Rubber Chem. Technol.*, **87**, 291 (2014).
28. S. C. Debnath, R. N. Datta, and J. W. M. Noordermeer, "Understanding the chemistry of the rubber/silane reaction for silica reinforcement, using model olefins", *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 1311 (2003).
29. H. D. Luginsland, "Reactivity of the sulfur chains of the tetrasulfane silane Si 69 and the disulfane silane TESP", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, **53**, 10 (2000).
30. H. E. Mayasari and A. Yuniari, "Effect of vulcanization system and carbon black on mechanical and swelling properties of EPDM blends", *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, **32**, 59 (2016).
31. P. J. Flory, "Statistical mechanics of swelling of network structures", *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
32. G. Kraus, "Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method", *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 928 (1957).
33. S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Elucidation of filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber by TEM Network Visualization", *European Polymer Journal*, **54**, 118 (2014).
34. A. R. Payne and R. E. Whittaker, "Low strain dynamic properties of filled rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
35. S. J. Blanksby and G. B. Ellison, "Bond dissociation energies of organic molecules", *Accounts of Chemical Research*, **36**, 255 (2003).
36. S. S. Choi, "Bond dissociation of sulfur crosslinks in IR and BR vulcanizates using semi-empirical calculations", *Korea Polymer Journal*, **5**, 39 (1997).
37. M. T. Ramesan, "The effects of filler content on cure and mechanical properties of dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber/carbon black composites", *J. Polym. Research*, **11**, 333 (2005).
38. W. H. Waddell and L. R. Evans, "Use of nonblack fillers in tire compounds", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 377 (1996).
39. K. Suchiva, C. Sirisinha, P. Sae-oui, and P. Thapthong, "Development of tyre tread compounds for good wet-grip: effects of rubber type", *IOP Conference Series. Mater. Sci. Eng.*, **526** (2019).
40. H. W. Kummer, "Unified theory of rubber and tire friction. Eng. Research Bulletin B-94", pp. 100-101, Pennsylvania State University, 1966.
41. D. Woodward, P. Millar, C. Lantieri, C. Sangiorgi, and V. Vignali, "The wear of Stone Mastic Asphalt due to slow speed high stress simulated laboratory trafficking", *Constr. Build. Mater.*, **110**, 270 (2016).
42. A. Dunford, "Friction and the texture of aggregate particles used in the road surface course", PhD Thesis, University of Nottingham, United Kingdom (2013).
43. D. N. Little and A. Bhasin, "Using Surface Energy Measurements to Select Materials for Asphalt Pavement", No. NCHRP Project 9-37, 2006.
44. J. Berg, *Interfaces and Colloids*; World Scientific: Hackensack, NJ, USA, 2010; pp. 250-268.