



## 고성능 에너지 절약형 타이어 트레드 고무의 합성 제조 기술

임 기 원\*·지 상 철·정 권 영·김 태 중·이 범 재†

\*한국타이어중앙연구소, 충남대학교 정밀응용화학과  
(2009년 8월 19일 접수, 2009년 9월 2일 수정 및 채택)

### Advanced Synthetic Technology for High Performance Energy Tire Tread Rubber

Ki Won Lim\*, Sang Chul Ji, Kwon Young Jung,  
Tae Jung Kim, and Bum Jae Lee†

\*Hankook Tire R&D Center, Jang-dong, Yuseong-gu, daejeon 305-725, Korea  
Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry,  
Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received August 19, 2009, Revised & Accepted September 2, 2009)

**요약** : 근래 고성능 친환경 타이어의 개발요구에 의하여 경제성(낮은 회전 저항)과 안전성(wet traction) 및 내마모성 면에서 균형있는 특성을 가지는 타이어 트레드 고무의 합성 제조 기술이 중요하게 대두된다. 이를 위하여 다양한 기능성 용액중합 SBR의 개발과 함께 고무/충전제 간의 상호작용 증진 기술이 학술적으로나 산업적으로 활용되고 있다. 본 고에서는 기존의 카본블랙 고무와 함께 최근 green tire로서 각광 받는 실리카 충전 고무에서 충전제와 상호반응이 가능한 화학적 변성 SBR과 커플링제를 이용한 고성능 타이어 트레드 고무의 합성 제조 기술에 대하여 최근 연구 방향과 함께 작용 메커니즘에 대하여 고찰하였다.

**ABSTRACT** : The specialized and diversified synthetic and compounding technologies are used to meet the requirements for the advanced high performance tire tread materials with better balance of fuel economy(rolling resistance), safety(wet traction) and wear resistance. These techniques involve the methodology for the improvement of chemical and physical interaction between filler and the rubber matrix using coupling agents as well as a variety of chemically-modified solution SBRs. The research trends about the high performance functional SBRs and coupling agents which can interact with the surface of fillers and their working mechanism were investigated in the conventional carbon black-filled rubber and silica-filled SBR systems developed recently as "green tire".

**Keywords** : tire, rubber, elastomer, SBR, living polymerization, coupling agent

## I. 서 론

엘라스토마(고무)는 타이어, 컨베이어 벨트, 건축재료, 자동차 부품, 가전제품, 신발, 코팅, 의료용 및 위생관련 제품 등에 중요하게 쓰여지는 고분자 재료이며, 이외에도 특수용도, 예로서 외부자극에 반응하는 작동장치, 종이접기 기술을 활용한 오리가미(origami), 탄성체 미세 렌즈 등 최신 연구 분야에도 활용도를 넓히고 있다.<sup>1</sup> 고무는 천연고무와 합성고무로 나눌 수 있는데 전체적인 고무 생산량 중에서 65%를 차지하는 합성고무 중에서는 대략 60% 정도가 타이어 제조에 쓰여진다. 합성고무에는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무

(BR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 니트릴 고무(NBR), 폴리클로로프렌(CR), 실리콘 고무, 아크릴레이트 고무 등이 있으며, 이 중에서 SBR이 합성고무 소비량의 40% 정도를 차지하여 규모가 가장 크다. SBR은 주로 타이어 트레드에 많이 사용되는데, 이는 내마모성을 유지하면서 젖은 노면과 일반 노면에서 우수한 제동 특성을 가지기 때문이다. BR은 독자적으로 사용되지 않고 천연고무 또는 합성 고무와 블렌드되어 사용되는데, 타이어 트레드, 사이드 월 등에 이용되며 우수한 반발탄성, 마모 저항특성과 내균열성을 나타낸다.

우리 생활에서 빠질 수 없는 자동차의 바퀴로 쓰이는 타이어는 여러 가지 특성을 만족해야 하는데, 치수 안정성, 우수한 운전감, 최소 중량과 함께 동시에 인락함 및 오랜 수명을 가져야 한다. 근래에는 고성능화와 함께 환경적인 면에서도 연료

† 대표저자 E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

소모량을 낮추어 CO<sub>2</sub> 분출량을 줄이고, 타이어가 마모되면서 방출되는 카본블랙, 실리카 등 미세 고체입자를 줄이는 면도 우리가 크게 관심을 두어야 할 과제이다. 그러므로 타이어 재료로 쓰이는 고무 물질도 더욱더 특수 고성능화를 요구하고 있다. 즉 젖은 노면에서 제동성이 우수한 특성(wet grip)을 유지함과 동시에 연료가 적게 소모되며 저발열성을 가지는 낮은 회전 저항성(rolling resistance)을 가지면서 내마모성이 우수한 특성 등을 균형있게 가지는 것이 중요한 개발 목표 사항이다.

타이어의 성능 향상을 목적으로 다양한 새로운 고무 합성 기술이 개발되고 있으며 산업적으로도 중요하게 적용되고 있다. 이 중에서 카본블랙 충전 타이어고무용으로 1980년 초에 Nippon Zeon사에서 발표한 높은 비닐 함량을 가지는 음이온 용액 중합-SBR(medium to high vinyl S-SBR, 1979)<sup>2</sup>과 화학적 아민-말단변성 SBR(Nipol NS 110's, 1985)<sup>3</sup>은 전세계적으로 이 분야에 대한 관심과 기술 향상에 문을 연 기술 개발 사례이다. 분자량이 200,000 g/mol이 넘는 고분자의 한쪽 말단에 방향족 아민을 변성시킨 것으로 알려진 아민 변성 SBR에는 상당히 낮은 농도로 관능기가 존재하지만 카본블랙 입자 표면과 고무 간에 상호작용력을 가지어 타이어 성능면에서 낮은 회전 저항성과 함께 동시에 우수한 젖은 노면 미끄러짐성을 나타내었다. 이러한 변성 효과에 대하여 초기에는 논란이 많았지만<sup>4</sup> 근래에는 많은 타이어 제조 회사가 이러한 기술을 중요하게 적용하고 있으며 세계적으로 우수한 고무 생산회사가 각자 고유의 화학적 말단 변성 고무에 열을 올리고 있다.

타이어 고무 산업에서 또 다른 한가지 큰 변화를 가져온 기술로는 1992년 Michelin사의 Rauline 등에 의하여 발표된 실리카 충전 고무로 만들어진 "green tire" 제조 기술이 있다.<sup>5</sup> 중간 정도나 높은 비닐 함량을 가지는 S-SBR과 실리카 충전제 및 실란계 커플링제를 근간으로 배합하는 타이어 제조 기술로서 타이어의 성능 향상면에서 균형잡힌 회전 저항성과 젖은 노면 제동성을 가지고 있고, 특히 연료 소모율이 기존의 카본블랙 타이어 보다 3~5% 감소되는 것이 밝혀졌다. 또한 실리카 충전 타이어는 ABS 브레이크 시스템에서 제동거리가 감소되는 유리한 점도 알려져 있고,<sup>6</sup> 겨울 계절용 타이어로 쓰이기에 적합한 용도로 밝혀 지기도 하였다.<sup>7</sup> 근래 고성능 승용차용 타이어의 요구 사항에 맞추어 약간 불리한 마모특성과 고가임에도 불구하고 카본블랙 충전제를 부분적으로나 전체적으로 실리카로 대체한 실리카 충전 고무로 유럽을 중심으로 세계적 시장에서 대체해 나가고 있다. 그러나 아직까지 실리카로 충전된 타이어 트레드 고무가 카본블랙 충전 고무보다 위에서 열거한 몇가지 성능면에서 우수한 이유에 대하여는 충분히 이해되고 있지 않은 실정이다.

본 고에서는 위와 같은 고성능 에너지 절약 환경 친화형 타이어 고무의 합성 제조기술에 대하여 최근의 학술적 및 산업적인 개발추세를 알아보고자 한다. 주로 관심을 끌고 있는 다양한 기능성 화학적 말단 변성 S-SBR을 중심으로 타이어

트레드용 고무의 합성에 관한 최근 연구 방향과 함께 실리카 및 카본블랙 충전제와 고무 매트릭스간의 상호 인력을 증진시키는 작용 메커니즘을 고찰하고 앞으로의 발전 가능성도 살펴보고자 한다.

## II. 타이어 트레드용 기능성 SBR

타이어 트레드용으로 사용되는 SBR은 유화 중합에 의하여 합성된 유화중합 SBR(E-SBR)과 음이온 리빙중합에 의하여 합성되는 용액중합 SBR(S-SBR)이 있다. 타이어성능은 고분자 물질의 거시구조(분자량, 분자량 분포, 고분자 겹가지 사슬, 결정도 등)와 미세구조(단량체의 배열, 폴리디엔의 비닐 함량 등) 및 화학적 관능기화 등에 크게 영향을 받는다. S-SBR은 E-SBR에 비하여 큰 분자량, 좁은 분자량 분포와 함께 가지가 적은 고분자 연쇄 구조를 가지며, 부타디엔의 미세구조(1,4-시스, 1,4-트랜스 및 1,2-비닐 함량)를 조절할 수 있다. 또한 무엇보다도 충전제와 말단 고분자 연쇄간의 상호인력을 부여할 수 있는 말단 변성이 가능하다는 이점이 있다. 그러나 S-SBR은 E-SBR 보다 제조 원가가 높아진다.

전 세계적으로 생산되는 E-SBR과 S-SBR 및 BR을 중심으로 합성고무 생산회사와 생산 능력을 Table 1에 나타내었다. 국내에서도 금호석유화학(Kumho petrochemical)과 LG 화학(LG chemical)에서 모든 종류의 SBR과 BR을 생산하고 있다.

E-SBR은 38 °C 이상의 온도에서 유화중합에 의하여 제조된 hot E-SBR(SBR 1000 series)과 10 °C이하에서 유화중합한 cold S-SBR(SBR 1500 series)과 같은 두가지 종류가 쓰이고 있다. 제 2차대전 이후에 5 °C 정도에서 중합한 cold E-SBR이 합성되기 시작하였는데 Table 2에 나타난 바와 같이 부타디엔의 미세 구조에는 큰 변화 없이 겔의 형성이 없이 더욱 고분자 사슬 길이를 증가시킬 수 있게 되었다. 이러한 겔 함량이 적은 고분자량 cold E-SBR는 저렴한 석유계 오일로 고무를 가소화시킬 수 있으며 높은 Mooney 점도(~100)를 가질 수 있고 또한 우수한 기계적 특성을 유지하는 장점이 있다.<sup>9</sup>

S-SBR은 음이온 리빙중합(living polymerization)에 의해 제조된다. 부틸리튬 화합물을 개시제로 스티렌과 부타디엔을 비극성 용매에서 극성 첨가제(randomizer) 존재 하에서 랜덤 공중합하여 합성된다. 이때 음이온 성장 사슬은 연쇄 정지반응이나 연쇄이동 반응이 없이 진행되는 리빙 특성을 가지므로 고분자 사슬 말단에 관능기를 부착시킬 수 있다. S-SBR은 1964년 Phillips사에서 Solprene-1204<sup>R</sup>으로 상품화된 이후 1970년대 중반에 S-SBR의 성능을 향상시키는 노력으로 다양한 고분자 구조를 가지는 제품이 상업화 되고 있다. 특히 부타디엔의 미세구조면에서 유화 중합에서 얻어지는 E-SBR의 1,2-비닐 함량이 15~18%로 거의 일정한 것에 비하여 S-SBR은 부타디엔의 미세구조를 조절할 수 있는데 중간정도의 1,2-비닐 함량(~50%)부터 더 높은 비닐 함량(80%)까지 합성될 수 있다.

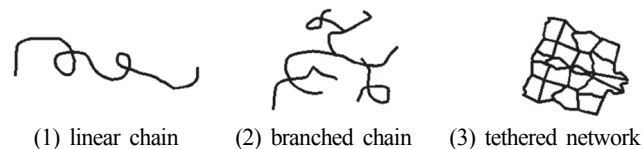
**Table 1. World-wide Production of Synthetic Rubbers in 2008**

Company	Country	Production (2008)			Total
		ESBR	SSBR	BR	
ASRC	U.S.A.	-	90	90	180
Asahi Kasei Chemical	Japan	-	62	45	107
BST Elastomer	Thailand	72	-	50	122
Dow	Germany	115	46	81	242
Efremov	Russia	-	-	120	120
Firestone Polymers	U.S.A.	-	135	175	310
Goodyear Tire & Rubber	U.S.A.	300	125	260	685
ISP Elastomers	U.S.A.	270	-	-	270
JSR Corporation	Japan	134	45	72	251
Kumho Petrochemical	Korea	381	10	212	603
Lanxess	Germany	-	-	55	55
	France	80	20	100	200
	U.S.A.	-	70	110	180
	Brazil	256	25	90	371
	Total	336	115	355	806
LG Chemical	Korea	125	-	75	200
Lion Copolymer	U.S.A.	135	-	-	135
Michelin	France	-	75	75	150
Petrochina	China	215	-	162	377
Polimeri Europa	Italia	120	-	40	160
	U.K.	75	30	80	185
	Total	195	30	120	345
Shen Hua Chemical Co.	China	170	-	-	170
Sibur Hoiding	Russia	236	20	141	397
SINOPEC	China	230	82	348	660
Synthos	Czech	87	-	-	87
	Poland	112	-	-	112
	Total	199	-	-	199
TSRC	Taiwan	100	-	54	154
UBE Industries	Japan	-	-	95	95
Zeon Corporation	Japan	190	30	58	278

**Table 2. Typical Characteristics of Emulsion E-SBR and Solution S-SBR<sup>1)</sup>**

Properties	cold E-SBR (1500's)	S-SBR
$M_n \times 10^{-4}$ (g/mol)	9 ~ 17.5	~ 25
MW distribution (PDI)	broad (4.0~6.0)	narrow (1.1~1.5)
Styrene (wt %) <sup>1)</sup>	23.5	25
Branching degree	branched	linear
Viscosity ( $M_L1+4$ at 100°C)	50	57
Time to optimum cure (min at 150 °C)	40	25
Tensile strength (MPa)	26	21
Ultimate elongation (%)	400	300
Rebound (%)	48	61

note: <sup>1)</sup>determined by styrene monomer feed ratio

**Figure 1.** Polymer chain structures.

다만 1,2-비닐 함량이 증가할수록 약간 높은  $T_g$ (50% medium-vinyl S-SBR의 경우  $T_g \sim -30^\circ\text{C}$ )를 가지게 된다.<sup>9</sup> 근래에는 보다 큰 분자량과 실리카에 친화성을 높이기 위하여 변성제 또는 커플링제를 도입한 화학적 변성 S-SBR이 개발되고 있다. 높은 비닐 함량 S-SBR과 화학적 말단 변성 S-SBR은 높은 단가에도 불구하고 균형 잡힌고무 특성을 제공하므로 현재 승용차용 타이어 트레드 고무로서 중요하게 쓰인다.

중간 또는 높은 비닐 함량의 S-SBR은 최근 관심을 끄는 실리카 충전 고무에 중요하게 쓰이는데, G. Heinrich는 선형적인

일차적 선형 고분자 연쇄 구조(Figure 1-(1))를 가진 S-SBR이 실리카 충전제 표면의 미세 구멍에 잘 스며들어 충전제와 고무간의 상호 침투 작용이 커져서 고무 성능면에서 히스테리시스도 줄어들고 낮은 회전 저항성과 우수한 젖은 노면 미끄럼성을 동시에 가지는 균형 잡힌 특성을 보인다고 정성적으로 분석하였다. 이에 비하여 E-SBR에서는 고분자 연쇄에 가지가 많다는 점과 유화 중합 중에 잔류된 유화제 등이 히스테리시스가 커지는데에 대한 하나의 이유가 된다고 보고되고 있다.<sup>10</sup>

Table 2에 E-SBR과 S-SBR의 분자특성과 이들을 사용한 타이어 트레드 배합고무에 대한 대표적인 제반 고무특성을 비교하였다. 일반적으로 상용화된 SBR의 경우 유화 중합 cold E-SBR에 비하여 음이온 용액중합 S-SBR이 일반적으로 겔화 없이 큰 분자량과 좁은 분자량 분포를 가지며, 경화속도가 빠르고 특히 가교 고무의 반발탄성력이 큰 것을 보이고 있다.

타이어의 성능이 SBR이나 BR의 거시구조(분자량, 분자량 분포, 고분자 결합 사슬, 겔정도 등)와 미세구조(스티렌 함량, 폴리디엔의 비닐 함량 등)에 의하여 크게 의존하므로 타이어에서 요구되는 일련의 성능인자들을 만족시키기 위한 고무의 분자특성과의 관계를 이해하는 것이 대단히 중요하다. Nordsiek 등은 타이어 성능 목표를 만족시키는데 유용하도록 여러 가지 BR과 SBR을 블렌딩하여 일련의 컴파운드에 대한 -100 ~ +100 °C까지의  $\tan \delta$  (=G"/G' or E"/E') vs. 온도 곡선에 대한 실험 결과로부터 동적 기계적 실험에 의한 실험적 지침을 제시하였는데 Table 3과 같이 고무 성능을 유추할 수 있다고 제안하였다.<sup>11</sup> 이러한 실험적 지침은 트레드 고무 분야에서 지금까지 많이 활용되고 있다. 특히 타이어 트레드 고무의 특성 중에서 주된 관심사항인 회전 저항성(rolling resistance), 젖

은 노면 미끄럼성(wet skid traction), 발열성(heat build-up)이 각 세부 온도 구간에서의  $\tan \delta$  값과 연관시켜 예측될 수 있다.

Brantley와 Day는 E-SBR과 S-SBR을 사용한 타이어 성능을 비교하는 연구를 수행하였는데 S-SBR이 동일 수준의 스티렌 함량을 가질 때 E-SBR에 비하여 낮은 회전저항성, 우수한 제동력, 우수한 트레드 마모특성을 가지는 것을 밝혔다. 반면에 E-SBR은 젖은 노면에서의 미끄럼 특성과 제동 안정성이 우수하였다고 보고하였다.<sup>12</sup>

SBR에서 1,2-butadiene 미세구조와 스티렌 함량 변화에 따른 트레드 컴파운드의 영향에 대하여 다음과 같은 사실이 밝혀져 있다.<sup>11</sup>

- (1) Tg가 증가할수록 내마모성은 선형적으로 하락하며, 젖은 노면에서의 제동력은 선형적으로 증가한다.
- (2) 스티렌 함량이 증가할수록 Tg는 증가하고 인장강도는 감소하며, 상대적으로 내마모성은 하락하나, 젖은 노면 제동력은 증가한다.

**Table 3. Idealized Relationship between the Performance Parameter of Tread Compound and  $\tan \delta$ -Temperatures<sup>11</sup>**

Temperature Zone (°C)	Feature	Performance Parameter
-60 to -40	T <sub>g</sub>	Abrasion
-20		Low-temperature properties
0 to +20	-	Wet traction
+40 to +60	-	Rolling resistance
+80 to +100	-	Heat build-up

**Table 4. Effect of Polymer Structure of SBR on the Performance Change of Rubber Compounds(from Asahi)**

		Direction of performance change					Improvement possibility of performance trade-off	
		Fuel economy (RR)	Grip property (skid resistance)	Wear resistance	Low temperature performance	General processability	Fuel economy / Grip property	Grip property/ Wear resistance
Macrostructure	High MW	→	→	↗	→	↘	Possible	Possible
	Sharp MWD	→	→	↗	→	→	Possible	Possible
	Branching	→	→	→	→	→	Impossible	Impossible
Microstructure	Increased styrene content	↘	↗	→	↘	↗	Impossible	Small impossible
	Increased vinyl content	→	↗	↘	→	↗	Possible	Possible
Chemical functionalization	End group functionalization	↗	→	→	→	→	Possible	Small impossible
	Tin coupling	↗	→	→	→	↗	Possible	Small impossible

(3) 1,2 함량이 증가할수록 Tg는 증가하며, 상대적으로 내마모성은 하락하고 젖은 노면에서의 제동력은 증가한다.

(4) 스티렌 함량과 1,2-함량간에는 선형적인 비례 상관 관계가 존재한다.

(5) 동일 Tg에서 1,2-부타디엔과 스티렌 함량은 히스테리시스에는 영향을 주지 않는다.

SBR의 미세구조, 거시구조 및 화학적 변성에 따른 배합 고무의 물성 변화에 대한 경향을 Table 4에 나타내었다. 분자량이 커질수록 물성은 향상되나 가공성이 저하되며, 분자량 분포가 넓어질수록 가공성은 향상되나 물성면에서는 불리해진다. 고분자 연쇄에 가지화가 많을수록 가공성은 좋아지지만 물성(특히 회전저항성)은 저하되었다. SBR의 고분자 구조에 따라 고무 특성(회전 저항성, 미끄럼 특성, 마모성, 저온특성 및 가공성)은 큰 영향을 받는다.

### III. 충전제와 고무간의 상호작용 증진 방법

타이어 배합 고무는 고분자 물질, 충전제, 안정제, 가교시스템 및 기타 특수재료 등의 구성 성분들이 컴파운딩되어 있는 복합재료이다. 그러므로 고무의 성능은 주된 성분인 고분자물질과 충전제 각각에 관하여 또는 두 물질간의 상호인력에 관하여 충분한 이해가 필요하다.

카본블랙은 일차적 입자 크기가 대략 직경 5~100 nm이며, 보통 일차 입자 크기는 단위 무게당 비표면적(specific surface area/wt., [m<sup>2</sup>/g])으로 표시한다. 일차적 입자들은 화학적이나 물리적 인력으로 응집(aggregate)되어 100~500 nm 크기를 이룬다. 몇 개의 일차적 입자들은 응집상태에서 기하학적인 배열상태를 가지는데 보통 "structure"로 표현한다. 응집된 입자들은 또다시 van der Waals 등에 의하여 응집체(agglomerate)를 이루어 1-40 μm 정도로 뭉쳐있다. 카본 블랙 agglomerate는 고무 혼합 중에 aggregate 크기로 분리 분산된다. 이때 카본블랙 표면에는 다양한 관능기가 존재하는데 수소를 포함하여 산소를 포함하는 관능기(phenol, carbonyl, quinone, lactone, ketone, lactol, pyrone 등)가 분포되어 있다.

타이어 트레용 실리카 고무에는 주로 침강 실리카(precipitated silica)가 사용된다. 침강 실리카는 제조과정 중의 침강과정 중에 입자크기나 입자 크기 분포, 기공도, 비표면 및 순도가 변화되어 결정된다. 일반적으로 대략 silanol기가 2~9 OH/nm<sup>2</sup> 정도 표면에 존재하며, 수십nm 정도 크기의 일차적 입자 크기 및 비표면적 150~180 m<sup>2</sup>/g 정도를 가진다. 실리카 표면에 대한 여러 가지 유기화합물의 흡착열에 대한 자료로부터 특히 aniline, glycol, amine, guanidine, pyridine 등이 실리카 표면에 흡착이 용이하다는 사실이 보고되어 있다.<sup>14</sup> 이는 전자 밀도가 높은 관능기를 보유하는 유기물질이 수소결합(예 alcohol), 정전기적 결합(예 aniline), dipole 상호작용(예 nitrobenzene) 및 착물형성(예 pyridine) 등을 통하여 상호작용을 하

는 것을 알 수 있다.

실리카는 표면에 silanol 또는 siloxane 등의 극성기들이 카본블랙보다 더 많이 존재하므로 더욱 응집되는 경향이 있으며 이차적 구조를 형성하여 aggregate 또는 agglomerate 등이 형성된다. 그리고 실리카 충전 고무에서 실리카 자체의 수소결합 등에 의한 강한 응집력이 실리카-고무와의 친화력 보다 크므로 분산이 더욱 어렵게 된다. 이러한 현상은 큰 전단응력으로 혼합하는 고무 혼련과정에서도 쉽게 분리되지 않는다.<sup>13,14</sup>

가교 고무의 기계적 성질에 대한 충전제의 보강력은 입자의 이차적 구조와 고무/충전제 간의 상호작용력과 밀접한 관계를 가지는 것으로 알려져 있다. 특히 일반적으로 높은 신율(>100%)에서의 인장 강도는 고무/충전제 간의 상호인력에 긴밀한 연관을 가진다. 그리하여 고무와 충전제의 인력을 증진시키기 위하여 충전제 입자 표면과 고무간의 강한 물리화학적 결합을 가지게 하는 다음과 같은 방법들이 많이 연구되고 있다.

(1) 커플링제(coupling agent)를 사용하여 충전제 표면과 고무의 상용성을 증진시키는 방법

(2) Solution-SBR의 고분자 연쇄 말단에 관능기를 도입하여 화학적으로 개질하는 방법 (III절에서 기술)

(3) 고분산성 실리카 개발 또는 충전제(주로 실리카)의 표면 개질 방법

커플링제를 사용하여 가교고무의 성능을 증진시킬 때 카본블랙과 실리카는 입자표면에 존재하는 관능기가 다르기 때문에 고무/충전제 간의 인력을 증진시키는데 사용하는 커플링제의 종류는 당연히 달라져야 한다. 카본블랙과 실리카 충전 고무에서 커플링제나 화학적 변성 SBR의 상호 작용 효과의 차이는 각 충전제들이 가지는 관능기 종류와 표면에서의 관능기 분포도 등의 입자 미세구조의 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 카본블랙의 경우에는 고무/충전제 간의 상호작용을 증진시키는 노력으로 산화 또는 흑연화 시키는 시도가 있었으며,<sup>15</sup> 실리카의 경우에는 물리적으로 입자의 기공성을 조절하여 고구조적(high structured) 실리카를 만들거나 커플링제를 사용하는 화학적인 방법이 쓰여지고 있다.<sup>17</sup> 특이한 사항은 카본블랙이 충전된 고무에서는 커플링제의 사용이 성능향상에 크게 기여하지 않았으나 실리카에서는 커플링제의 사용함에 따라 기계적 특성이나 동적 기계적 특성이 크게 증진된다는 점이다.<sup>14,16</sup>

실리카는 카본블랙에 비하여 고무와의 상호작용 측면에서 어려운 점이 있으므로 이를 증진시킬 수 있는 실리카 고무 배합 기술에 대하여 많은 문헌들이 발표되고 있다.<sup>6,14</sup> 이때 silane계 커플링제를 주로 사용하는데, alkoxy-silyl기와 함께 mercapto(-SH) group이나 sulfide(-S<sub>n</sub>-)이 포함된 화합물이 주로 쓰인다. 대표적으로 쓰이는 실리카 충전제 시스템용 커플링제로는 Figure 2에서 나타난 Bis(triethoxysilyl-propyl)tetrasulfide (TESPT)<sup>18</sup>이 많이 쓰이며, 또한 3-Octanoylthio-1-propyl triethoxy silane (NXT<sup>TM</sup>)도 개발되어 실리카 입자 표면을 개질시키는데 활용되고 있다.<sup>19</sup>

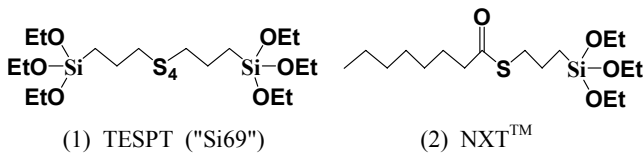


Figure 2. Typical silane coupling agents.

침강 실리카에 silane계 커플링제를 첨가하면 고무 혼련 과정에서 첫 번째 단계로 실리카 표면의 silanol기(isolated, vicinal 또는 geminal)와 반응하여 표면을 소수성으로 개질 시키게 된다. 이때 실리카-실리카 간의 인력을 파괴하게 되며 컴파운드의 점도가 낮아지는 결과를 나타낸다. 그 후 두 번째 단계로써 개질된 실리카 표면과 고분자 매트릭스 간의 화학결합이 생성된다고 알려져 있다. 이러한 과정을 Figure 3에 나타내었다.<sup>10</sup>

그러므로 silane 커플링제를 사용함으로써 실리카의 친수성 표면을 소수성으로 변화시켜 고무 매트릭스와 상호인력의 증진이 가능하게 되며 이차적인 입자 응집 형성을 감소시켜 분산을 용이하게 하는 효과를 가지게 된다. 이때 아직 반응하지 않은 silanol기가 남아 있을 수 있어 완전한 표면 변성을 방해하므로 PEG나 triethanolamine을 silane 커플링제와 함께 넣어 극복하는 연구도 활발히 진행하고 있다.<sup>20</sup> 또한 지방산 양이온 계면활성제(예로 oleyl amine 등)도 일부 효과가 있는 것으로 보고된 예도 있다.<sup>20,21</sup> 실리카 충전 SBR 조성물에서 silane계 커플링제를 사용한 경우 300% 탄성율이 3배정도 증가하고 발열량이 현저히 감소하며 내마모성 등에서 큰 성능향상을 보인다고 보고 되었다. 실리카 충전 시스템에서 커플링제의 사용에 관하여는 많은 문헌들이 발표되고 있지만 아직까지 실리카 보강 고무에 대한 보강 메커니즘은 카본블랙만큼 아직까지 충분히 이해되지 못하고 있다.<sup>14,16,22</sup> 그리고 실리카/S-SBR 고무에서 단순히 silane 커플링제만을 쓸 경우에는 내마모성 면에서 카본블랙 충전 고무보다 열등하므로 다른 실리카/고무간 상호작용을 증진시키는 방안이 지속적으로 연구되

고 있다.

타이어 트레드용 고성능 실리카 고무는 medium-비닐 용액 중합 SBR이 실리카 충전제와 함께 쓰여 지면서 "green tire"로서 성공적으로 개발되었는데, 전래의 유화중합 SBR/카본블랙 고무에 비하여 같은 충전량과 유사한 경도를 가질때 경제성면(낮은 회전 저항성)과 전체적인 성능면(특히 젖은 노면 마찰성)에서도 우수한 특성을 보였다.<sup>5,6</sup> 이러한 현상은 동력학적 기계적 실험에서 온도에 따른  $\tan \delta$  ( $= G''/G'$  또는  $E''/E'$ ) 값을 분석한 결과 Figure 4에서 보는 바와 같이 S-SBR/실리카 고무는 40~70 °C에서  $\tan \delta$  의 값이 E-SBR/카본블랙 보다 낮은 값을 보여 상대적으로 탄성 부분이 컸으며, 0 °C 부근에서는 높은  $\tan \delta$  값을 가져 상대적으로 점성 부분이 크게 나타나는 것으로 확인되었다.<sup>10</sup>

시간-온도 중첩이론에 따라 낮은 온도(0 °C 부근)에서의 환경은 높은 진동주기의 동력학적 환경 즉 자동차가 정지할 때의 환경과 동일하므로 이때 점성부분이 크게 작용하여 높은 히스테리시스를 보이며 노면과 미끄러짐이 적고 제동이 잘되

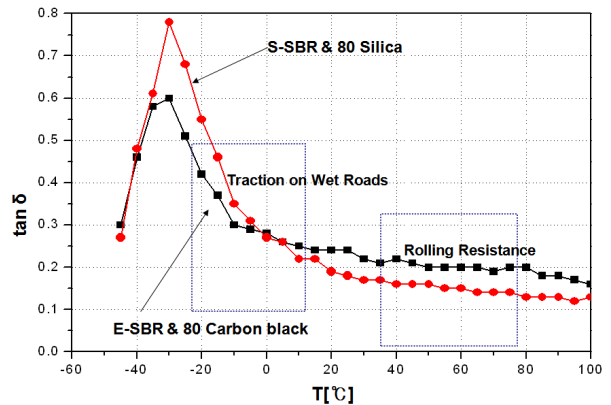


Figure 4. Comparison of typical  $\tan \delta$  vs. temperature curves of carbon black/E-SBR rubber and silica/S-SBR rubber (at frequency 10Hz, deformation amplitude 10%).<sup>10</sup>

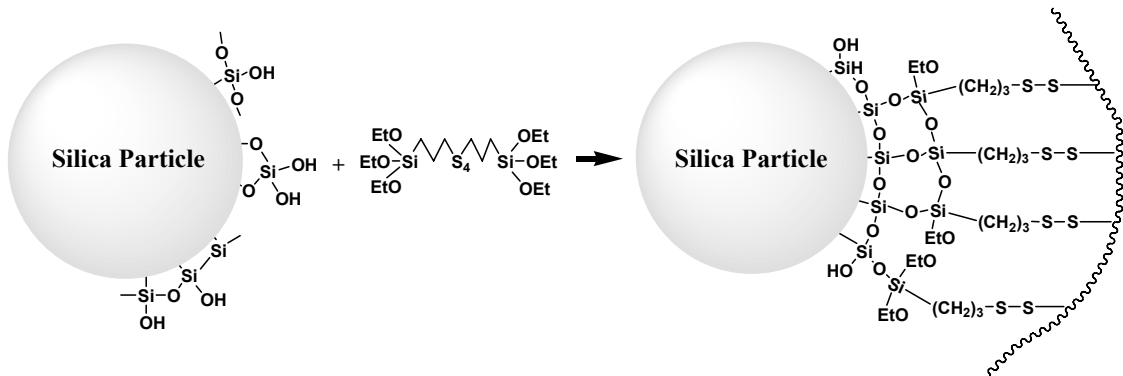
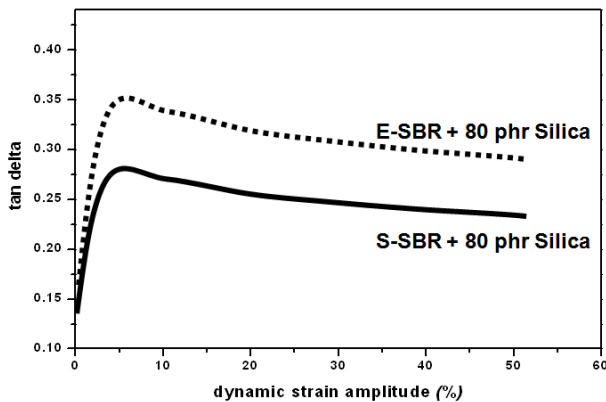


Figure 3. Possible reaction of TESPT on the surface of precipitated silica.<sup>10</sup>



**Figure 5.**  $\tan \delta$  as a function of the dynamic strain amplitude for silica/S-SBR rubber and silica/E-SBR rubber (at 30 °C and 1 Hz in the shear mode).<sup>10</sup>

는 현상을 보이는 것으로 설명할 수 있다. 또한 높은 온도(60 °C 부근)에서의 환경은 주행 중과 같은 환경으로서 상대적으로 탄성부분이 크므로 연료소모성(회전 저항성)이 적게 되는 균형잡힌 고무 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

카본블랙은 충전제-충전제 결합력이 실리카에 비하여 약하여 반복되는 동적 변형에 의하여 쉽게 분리분산되어 에너지를 발산하게 되어 손실 탄성율,  $G''$ 이 커지므로  $\tan \delta$  값도 커지게 된다. 1~10%의 작은 변형에서의 동적 실험이 타이어의 회전 저항 특성을 예측할 수 있는 지표이므로 이러한 실험 결과로부터 실리카/S-SBR 고무가 카본블랙/E-SBR 고무에 비하여 회전저항이 낮은 이유를 여기서도 찾을 수 있다.

또한 동적 변형율(0~50%)에 따른  $\tan \delta$  곡선(Figure 5)에서 S-SBR/실리카 고무는 E-SBR/실리카 고무에 비해 낮은  $\tan \delta$  값을 가지는 것으로 보고되고 있다. 이러한 사실은 Table 3에 보인 바와 같은 동적 기계적 실험으로부터 고무 성능과의 관계를 유추할 수 있는 좋은 예이다. G Heinrich는 이러한 현상을 S-SBR이 선형적 고분자 구조를 가져 나노크기의 실리카 미세 구멍이나 구조 사이에 잘 침투하여 고분자/충전제 간에 나노크기의 고분자 층이 더욱 잘 형성되어 나타나는 것으로 설명하고 있다.<sup>10</sup> 그러나 아직까지 S-SBR/실리카 고무에서 아직까지는 실리카의 보강 메커니즘에 대해서는 보다 많은 연구가 진행되어야 될 사항이다.

#### IV. 화학적 말단 변성 용액중합-SBR

타이어 트레드 고무의 경제성과 안전성을 동시에 균형적으로 달성하는 방법으로서 고분자 말단에 화학적 관능기로 말단 변성된 용액 S-SBR을 활용하는 방법이 근래 중요하게 쓰이고 있다. Nippon Zeon사에서 카본블랙 충전고무에서 S-SBR 고분자 말단에 EAB[4,4'-bis-(diethyl amino) benzophenone]으로 변성시킨 화학적 말단 변성 고무를 배합함으로써 회전 저항성,

젖은 노면 마찰성 및 내마모성이 크게 상승된 효과를 보인 결과를 발표한 이후<sup>3</sup> 지금도 고성능 승용차용 타이어 트레드 고무에 중요하게 쓰이고 있으며, 근래에는 실리카 충전고무에도 적용할 수 있는 다양한 화학적 변성 고무가 개발되어 사용되고 있다. 화학적 변성 고무는 음이온 리빙 중합에 의하여 합성되는 높은 비닐 함량-BR과 용액중합-SBR 모두에게 적용될 수 있다.

EAB-말단 변성 S-SBR/카본블랙 트레드 고무는 기존의 미 변성 고무에 비하여 젖은 노면 마찰성면에서는 큰 변화 없이 반발 탄성(즉 회전 저항성)이 향상되는 이상적인 성능을 보였다. 화학적 말단 변성 고무는 고분자/충전제 간의 화학적 변성 고무가 나타내는 특성은 다음과 같았다.<sup>3</sup>

- (1) 낮은 변형율에서 동력학적 전단탄성율  $G'$ 의 급격한 감소
- (2) 높은 반발 탄성(rebound resilience)
- (3) 낮은 열발생량(heat build-up)
- (4) 높은 전기저항성(electrical volume resistivity)
- (5) 100% 또는 그 이상의 신율에서의 높은 탄성율(modulus)
- (6) 높은 컴파운드 점도
- (7) 충전제에 부착된 고무량(bound rubber) 증가

위와 같은 결과는 고무/충전제 간의 상호작용을 강화시킨 효과와 충전제의 분산성이 증대된 효과로 확인되었으며, 이외에도 가교 반응된 탄성체에서 고분자 말단이 충전제 표면에 반응하여 부착됨으로서 Figure 1의 (3) 구조와 같은 자유 말단 사슬이 없는 완전한 망상구조(perfect network)가 형성되는데도 기인되는 것으로 보고 있다. 이러한 기술은 여러 분야에서 쓰이고 있는 다른 고성능 탄성체에도 적용될 수 있다.

A. Shioka 등<sup>3</sup>이 카본블랙 충전고무에서 효과를 나타내는 말단 변성 관능기에 대하여 연구한 결과는 다른 실리카 충전 시스템 등에도 활용할 수 있는 전형적인 예가 될 수 있다. Table 5에 나타난 바와 같이 카본블랙에 작동하는 관능기는 종류에 따라 성능 증진 효과면에서 차이가 많았다. 즉, 방향족 3차 아민인 aminobenzophenone이나 lactam 등은 큰 효과가 있었으나 방향족 2차 아민이나 지방족 아민은 변성 효과를 보이지 않는 것이 확인되었다. 이는 카본블랙의 표면에 존재하는 여러 가지 관능기들(phenol, carbonyl, quinine, lactone, ketone, lactol, pyrone 등)과 고무 혼련과 가류 과정에서 효율적으로 반응하는 관능기의 선택이 중요하다는 것을 말해 주고 있다. 상용화되고 있는 EAB와 카본블랙 표면과의 반응은 Figure 6와 같이 이루어 지는 것으로 알려져 있다.

동적 실험을 통하여 변성된 고무가 카본블랙에 흡착되고 충전제간의 인력을 감소시켜 이차적인 입자 형성을 억제하고 분산성이 증진되는 현상을 알 수 있다. Figure 7에 나타난 바와 같이 1~10% 내외의 신율 진폭에서 반발 탄성율,  $G'$ 와 손실 탄성율,  $G''$ 를 도시한 결과 미변성 카본블랙 고무에서는 신율 1%이내에서는 매우 높다가 신율 진폭이 증가함에 따라  $G'$ 값이 크게 감소하다가 일정하게 유지되는 거동을 보였다. 그러

Table 5. Selection of Chain-end Modifier for Carbon Black Filled Rubber<sup>3</sup>

Modifier(Aminobenzophenine)	Effect	Modifier (Lactam)	Effect
	○		○
	○		○
	△		△
	×		×
	△		

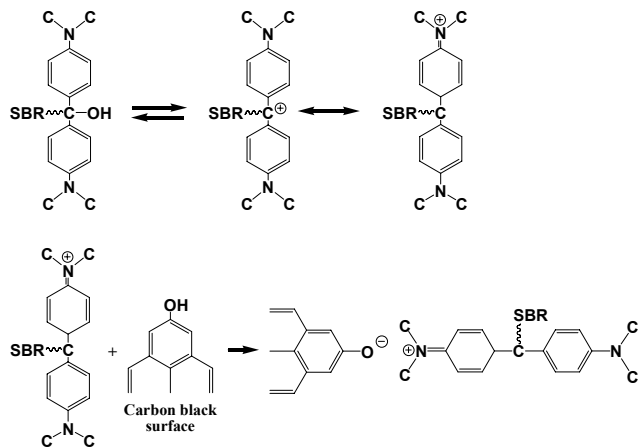


Figure 6. Scheme of the interaction between carbon black and aromatic amine.<sup>3</sup>

나 아민-변성고무의 경우에는 동적 변형 크기에 따른  $G'$ 의 변동 폭이 적고 초기부터 낮은  $G'$ ,  $G''$  값을 가졌다. 이는 Payne 효과<sup>23</sup>로서 밝혀진 바와 같이 낮은 동적 변형에서  $G'$  값이 올라가는 현상이 카본블랙-카본블랙 입자간의 일시적인 이차적 구조 형성이나 네트워크 형성에 기인하는 것이므로 위와 같은 사실로부터 변성고무/카본블랙 고무에서는 카본블랙 입자가 고무 배합과정에서 응집되는 현상이 적고 분산이 잘 되는 것을 확인할 수 있다.

비록 이러한 화학적 말단 변성 S-SBR에서 분자량 200,000 g/mol 정도의 단 하나의 말단 관능기가 존재하여도 타이어 트레드 고무의 성능에 큰 향상이 있는 것이 밝혀졌다.<sup>4</sup> 방향족 아민-말단변성 S-SBR/카본블랙 고무는 Figure 8에서와 같이

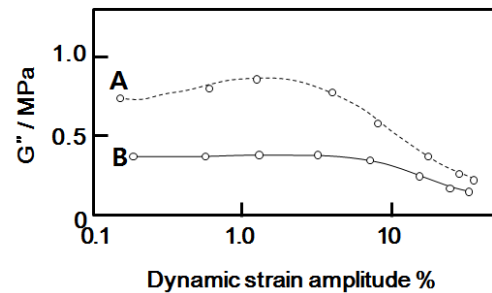
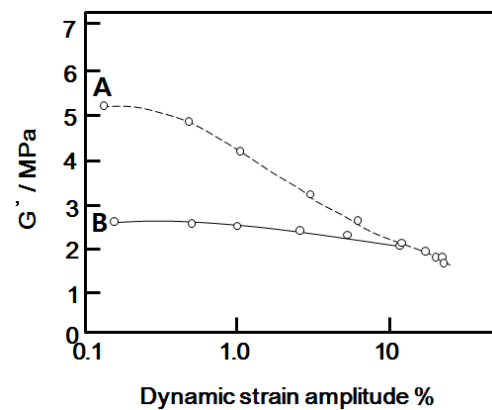


Figure 7. Change of  $G'$  and  $G''$  as a function of dynamic strain amplitude of carbon black/S-SBR rubber; A: unmodified S-SBR rubber, B: aromatic amine chain-end modified S-SBR rubber.<sup>3</sup>

미변성 S-SBR에 비하여 종합적인 고무 특성면에서 우수한 성능을 보이고 있다.<sup>3</sup>

또한 다른 변성 방법으로서 용액중합-SBR의 리빙 연쇄 말단을 Sn이나 Si 화합물로 coupling 시키는 방법이 있는데, 이는



S-SBR를 오래 저장할 때 나타나는 cold flow 현상을 완화시키면서 가공성 향상과 변성 효과를 일부 부여하는 기능도 하는

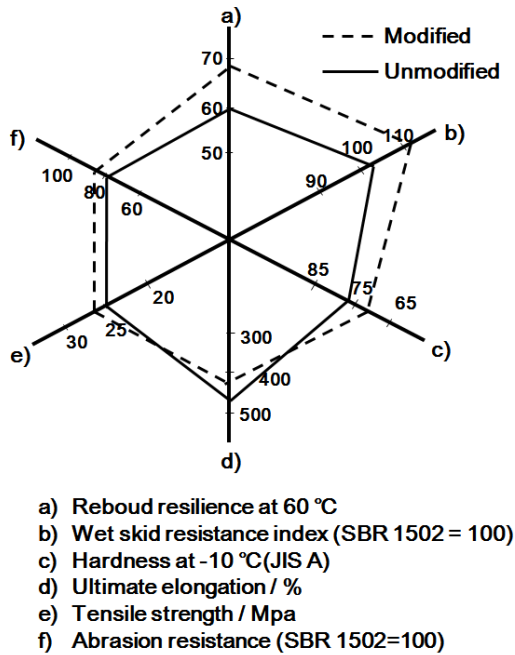


Figure 8. Comparison of rubber performances for aromatic amine-modified and unmodified S-SBR rubber.<sup>3</sup>

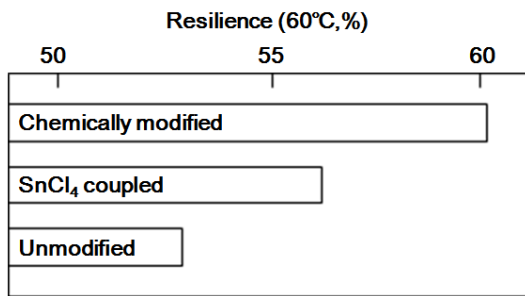


Figure 9. Effect of the chemically chain-end modification and tin-coupling on the resilience of rubber compounds; (Base polymer; St contents 30wt%, vinyl contents 30%).<sup>3</sup>

것으로 알려져 있다. 다음 Figure 9에 보인 바와 같이 단순히 SnCl<sub>4</sub>로 말단 사슬을 커플링시킨 Tin-coupled S-SBR은 반발탄성면에서 말단 화학 변성 방법보다 효과가 적은 것으로 나타났다. 일반적으로 상업적인 화학적 변성 S-SBR에서는 두가지 방법을 병용하고 있다.

최근 흥미로운 연구로서 현재 상업화된 방향족 아민 변성 SBR(NS-116s)이 고분자 사슬의 한쪽 말단에만 변성된 것인데 반해 고분자 양말단에 다른 종류의 말단 변성 관능기를 도입하는 방법이 연구되었다.<sup>25</sup> Figure 10에서와 같이 방향족 아민계 기능성 개시제를 사용하여 SBR을 중합하고 말단에 다양한 변성제(silyl alkoxy, alkyl tin, benzophenone 등)로 end-capping 반응을 시키는 합성법으로서 충전제 종류의 변화에 따라 대응하기 용이하고 다양한 성능 효과를 기대할 수 있는 이점이 있다. 양말단 변성 SBR은 한쪽만 변성할 때 보다 우수한 동적 특성을 보여 높은 tan δ @0 °C과 더욱 낮은 tan δ @60 °C를 가져 우수한 회전 저항성을 나타내었으며 내마모성도 향상되었다. 이외에도 많은 말단 변성 방법들이 연구되고 있으며, 근래까지 연구 발표되어진 말단변성 화합물들을 Figure 11~ Figure 13에 보였다.

현재 전세계적으로 생산되고 있는 화학적 말단 변성 S-SBR의 종류와 화학적 변성 방식을 개략적으로 Table 6에 나타내었다. 음이온 리빙 중합에서 화학적 말단 변성 공정은 중합 방법

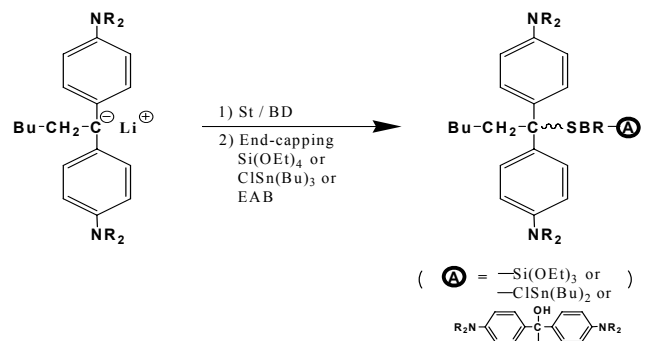


Figure 10. Synthetic scheme for α-Amino-ω-functional SBR.<sup>25</sup>

Table 6. Typical World-wide Production of Chemically Modified SBRs

Company	Country	Production (Kton)	Method		Coupling	Modified
			Continuous	Batch		
Lanxess	France, U.S.A.	115	○	○	Si	- COOH Backbone Modified
Asahi	Japan	100	○	○	Si	Glycidylamino Alkoxysilane
JSR	Japan	75	○	○	Sn, Si	Amino + Alkoxyisilyl
Dow Chemical	Germany	60	-	○	Sn, Si	Thio계
KKPC	Korea	30	○	○	Sn, Polysiloxane	Amine
Nippon Zeon	Japan	30	-	○	Sn, Si	Aminobenzophenone Hydroxyl

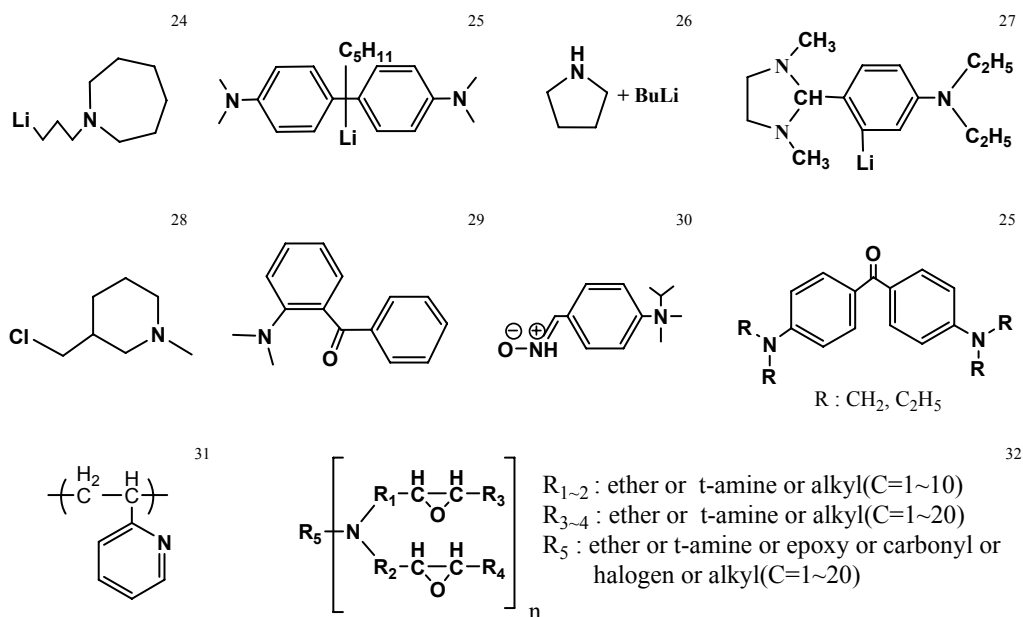


Figure 11. Amine-containing functional anionic initiators and modifiers.

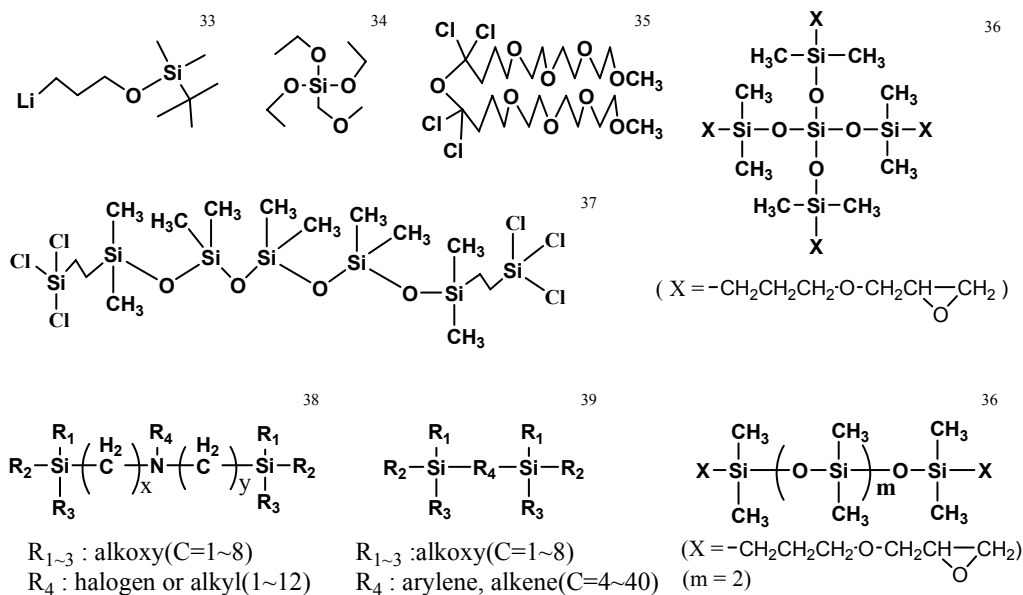


Figure 12. Silane/siloxane-containing functional anionic initiators and modifiers.

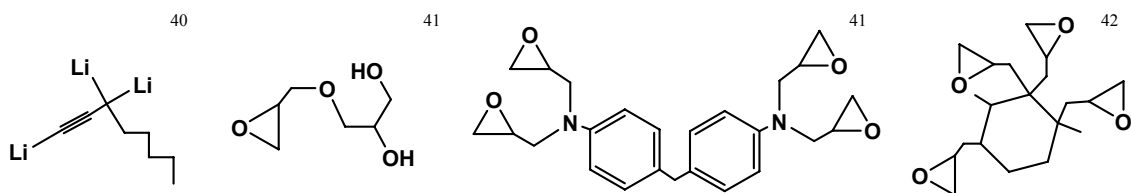


Figure 13. The other types of functional anionic initiators and modifiers.

이 연속식 공정일 때 보다 배취식 공정에서 유리할 것이며, 대부분 Asahi, JSR, Nippon Zeon사 등 일본에서 많이 생산되어 시판되고 있다. Laxess사, Michelin, ASRC, Firestone, Goodyear 등 대부분의 북미나 유럽에서는 연속식 공정을 택하고 있으나 일부 생산업체에서는 변성 제품을 선보이며 생산하고 있다는 정보가 있다. 그러나 근래 친환경적이며 경제적인 타이어 트레드 고무의 개발이 필수적인 개발 요구이므로 각 회사가 고유 기술 개발에 박차를 가하고 있다. 카본블랙/E-SBR 고무에서는 Nippon Zeon사의 유명한 히트상품인 tin-coupled 아민 변성 고무(NS 116) 등이 사용되고 있으며, 현재 개발되고 있는 대부분의 화학적 변성 S-SBR은 실리카 충전고무 용으로 개발되고 있다. 상용화된 화학적 변성 S-SBR에는 -COOH(backbone modified), glycidyl amino, alkoxy-silyl, thiol, amine, hydroxy 및 aminobenzophenone 등으로 변성된 제품이 상업화 되고 있다. 대부분의 경우 화학적 말단 변성과 함께 Si-coupling 또는 Sn-coupling을 동시에 수행하여 제조하고 있다. 그러나 이 분야는 각 합성고무 제조사의 기밀 사항으로서 수요자인 타이어 회사에도 변성 방법에 대해서는 일반적으로 공개하고 있지 않다. 많은 경우 합성고무사와 타이어 회사간에 공동연구로 개발하고 독점 공급하는 경우가 늘고 있는 실정이다. 국내에서도 금호석유화학에서 근래 주요 S-SBR의 개발이 일부 이루어지고 있으며, polysiloxane coupling 방법 등을 이용하는 독자 기술<sup>29,35,37</sup>을 보유하여 화학적 변성 S-SBR을 생산하고 있다.

현재까지 화학적 변성 용액중합-SBR 또는 BR 개발을 위하여 일부 문헌과 특허에 공개된 기능성 개시제와 말단 변성제의 예를 Figure 11, Figure 12 및 Figure 13에 나타내었다. 음이온 부타디엔 중합이나 스티렌-부타디엔 중합 반응에서 기능성 개시제를 사용하는 방법과 말단 변성제를 사용하여 변성하는 방법들이 많이 발표되고 있다. 아민계 변성제(Figure 11)와 silane/siloxane계 변성제(Figure 12) 그리고 기타 에폭시계 변성제(Figure 13) 등이 많이 연구되어 공개되고 있다. 대부분의 연구가 실리카 고무의 성능향상에 목적을 두고 있으므로 실리카 표면에 존재하는 silanol기에 흡착이 잘 되는 amine과 alkoxy silane계열 변성이 주류를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 앞으로 실리카 표면에 관한 충분한 이해가 뒷받침된다면 현재 전 인류가 바라고 있는 고성능 환경 친화형 타이어 트레드 고무의 개발이 더욱 빨리 이루어 지리라 본다.

#### IV. 결 론

고성능 에너지 절약형 타이어 트레드 고무의 요구사항인 낮은 회전 저항성과 젖은 노면에서의 미끄러짐 및 내마모성을 동시에 향상시키기 위하여 특수 기능화한 SBR과 커플링제를 활용한 충전제/고무 간의 상호 인력 증진 기술이 사용되고 있다. 특히 전세계적으로 사용이 확대되고 있는 친환경 실리카 트레드 고무에서는 높은 비닐 함량의 화학적 변성 S-SBR을

alkoxy-silyl과 sulfide 또는 thiocarbonyl기 구조를 가지는 커플링제와 함께 고분산성 실리카에 배합하는 기술이 중요하게 쓰인다. 여기서 음이온 리빙 용액중합에 의하여 합성되는 S-SBR의 고분자 연쇄 말단을 실리카 표면과 상호작용할 수 있는 다양한 관능기로 변성한 화학적 변성 SBR 합성 기술은 필수적인 핵심 기술이다. 효과적인 말단 관능기로는 amino-, alkoxy-silyl-, epoxy-, thiol, hydroxyl 등이 연구되고 있고 일부는 상업화되고 있다. 현재 많은 타이어 회사와 합성 고무 생산 회사가 이 분야의 고유기술을 확보하고자 박차를 가하고 있다. 이 연구에서는 동적 기계적 실험이 위와 같은 일련의 성능인자를 만족하기 위해 고무와 충전제 간의 관계를 이해하고 유추하는데 많이 쓰이고 있다.

위와 같은 고성능 고무의 합성 제조 기술은 자동차 타이어 물질 이외에도 다른 내마모성과 강도를 요구하는 고무제품에 활용이 가능하다.

#### 참 고 문 헌

1. 진광웅, 나창운, 이명훈, 정광운, “엘라스토머의 새로운 도약”, *Elastomer*, **43**, 63 (2008).
2. (1) Belgian 877, 625 (1979) (2) A. Yoshioka, “Structure and physical properties of high-vinyl polybutadiene rubbers and their blend”, *Pure Appl. Chem.* **58**, 1697 (1986).
3. (1) US 4,550,142 (1985) to Nippon Zeon (2) N. Nagata, T. Kobatake, H. Watanabe, A. Ueda, A. Yoshioka, “Effect of chemical modification of solution-polymerized rubber on dynamic mechanical properties in carbon black-filled vulcanization”, *Rubber Chem. Tech.* **60**, 837 (1987) (3) 永田伸夫, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **62**, 630 (1989).
4. I. G. Hargis, R. A. Livigni, S. L. Aggarwal, in “Developments in Rubber technology-4” (A. Wheland and K.S. Lee Eds.), p.1, Elsevier, Essex, 1987.
5. (1) R. Rauline : Rubber compound and tire based on such a compound, Michelin & Cie. [EP 0501227] 1-16 9-2-1992, France. (2) USP 5,227,425 to Michelin.
6. (1) S. Wolff, M. J. Wang, “Filler-elastomer interactions. Part IV. The effect of the surface energies of fillers on elastomer reinforcement”, *Rubber Chem Tech.* **65**, 329 (1992) (2) M. J. Wang, S. Wolff, E. H. Tan, “Filler-elastomer interactions. Part VIII. The role of the distance between filler aggregates in the dynamic properties of filled vulcanizates”. *Rubber Chem Tech.*, **66**, 178 (1993).
7. L. R. Evans, W. H. Waddell, “Ultra-high reinforcing precipitated silica for tire and rubber applications”, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 718 (1995).
8. (1) G. L. Day, S. Futamura, Paper No. 22 presented at a meeting of the Rubber Division, ACS, New York, 1986 (2) Chap. 9 in “Science and Technology of Rubber”, E. Mark, B. Erman, F. R. Eirch Eds., 2nd ed., Academic Press, 1994.
9. (1) J. A. Brydson, in “Developments in Rubber Technology-2”

- (A. Wheland and K. S. Lee Eds.), p.21, Applied Science Publishers, London, 1981, (2) Chap. 2 in "Science and Technology of Rubber", E. Mark, B. Erman, F. R. Eirch Eds., 2nd ed. Academic Press, 1994 (3) Chap. 17 in "Anionic Polymerization Principles and Practical Applications", H. L. Hsieh, R. P. Quirk/Marcel Dekker, Inc. New York 1996.
10. G. Heinrich, "Why silica technology needs S-SBR in high performance tires? The physics of confined polymers in filled rubbers", *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* (July/August) 368 (2008).
  11. (1) K. H. Nordsiek, Paper No. 48 presented at a meeting of the Rubber Division, ACS, Indianapolis, 1984 (2) K. H. Nordsiek, "The integral rubber concept - An approach to an ideal tire tread rubber", *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **38**, 178 (1985) (3) S. L. Aggarwal, I. G. Hargis, R. A. Livigni, H. J. Fabris and L. F. Marker, in *Advanced in Elastomers and Rubber Elasticity*, J. Lal & J. E. mark, Eds., Plenum Press, New York, 1986, p.17.
  12. H. L. Brantley, G. L. Day, Paper No. 33 presented at a meeting of the Rubber Division, ACS, New York, 1986.
  13. Y. C. Ou, Z. Z. Yu, A. Vidad, J. B. Donet, "Effects of alkylation of silica filler on rubber reinforcement", *Rubber Chem. Tech.*, **67**, 834 (1994).
  14. 한승철, 최석주, 한민현, "실리카 고무 배합 기술", *고무기술*, **2**, 100 (2001).
  15. (1) E. M. Dannenberg, "Bound rubber and carbon black reinforcement", *Rubber Chem. Tech.*, **59**, 512 (1986) (2) J. J. Brennan, T. E. Jermyn, "Bound rubber", *Rubber Chem. Tech.*, **40**, 817 (1967) (3) A. M. Gessler, "Evidence for chemical interaction in carbon and polymer associations. Extension of original work on effect of carbon black structure", *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 850 (1969) (4) J. Han, X. Zhang, W. Guo, C. Wu, "Effect of modified carbon black on the filler-elastomer interaction and dynamic mechanical properties of SBR vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3707 (2006).
  16. M. J. Wang, "Effect of polymer-filler and filler-filler interactions dynamic properties of filled vulcanizates", *Rubber Chem. Tech.*, **71**, 520 (1998).
  17. (1) L. Guy, Y. Bomal, L. Landouche-Stelandre, "Elastomers reinforcement by precipitated silicas", *Kautsch Gummi Kunstst.*, **58**, 43 (2005) (2) H. Yan, G. Tian, K. Sun, Y. Zhang, Y. Zhang, "Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR", *J Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **43**, 573 (2005) (3) N. Suzuki, M. Ito, F. Yatsuyanagi, "Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems", *Polymer*, **46**, 193 (2005).
  18. U. Görl, A. Müller and M. Knack, Göbel, "Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer - Part 1: Reaction mechanism and reaction model for silica/organosilane", *Kautsch Gummi Kunstst.*, **50**, 881 (1997).
  19. (1) M. J. Wang, P. Thang, K. Mahmud, "Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber : Part IX. Application to truck tire tread compound", *Rubber Chem. Tech.*, **74**, 124 (2001) (2) U. Görl, Hunsche, A. Presented at the 150th Meeting of the Rubber Division of American Chemical Society, Kentucky, 1996(Paper No. 76) (3) P. J. Joshi, R. J. Cruse, Pickwell, J. K. Weller, H. M. Hosfetter, E. R. Pohl, M. F. Stout, F. D. Osterholtz, *Tire Technol. Int.*, **14**, 166 (2004).
  20. (1) C. Hepburn, H. M. Halim, In the International Rubber Conference, Sidney, Australia, 247 (1988) (2) H. Ismail, P. K. Freakly, I. Sutherland, E. Sheng, "Effect of multifunctional additive on mechanical properties of silica filled natural rubber compound", *Eur. Polym. J.*, **31**, 1109 (1995) (3) H. Ismail, P. K. Freakley, "Determination of the modes of action of a cationic surfactant for property development in silica-filled natural rubber compounds", *Eur. Polym. J.*, **32**, 411 (1996) (4) H. Ismail, U. S. Ishiaku, Z. A. M. Ishak, P. K. Freakley, "The effects of a cationic surfactant (fatty diamine) and a commercial silane coupling agent on the properties of a silica filled natural rubber compound", *Eur. Polym. J.*, **33**, 1 (1997) (5) H. Ismail, H. H. Chia, "The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds", *Eur. Polym. J.*, **34**, 1857 (1998).
  21. J. L. Valentin, I. Mora-Barrantes, A. Rodriguez, L. Ibarra, L. Gonzalez, "Effect of oleyl amine on SBR compounds filled with silane modified silica", *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1806 (2007).
  22. (1) H. D. Luginaland, "Reactivity of the sulfur chains of the tetrasulfane silane Si 69 and the disulfane silane TESPD", *Kautsch Gummi Kunstst.*, **53**, 10 (2000) (2) A. Hunsche, U. Gorr, H. G. Koban and T. Lehmann, "Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer - Part 2. Kinetic aspects of the silica-organosilane reaction", *Kautsch Gummi Kunstst.*, **51**, 525 (1998) (3) U. Gorr and A. Parkhouse, "Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer part 3 : Investigations using rubber compounds", *Kautsch Gummi Kunstst.*, **52**, 493 (1999).
  23. A. R. Payne, R. E. Whittaker, "The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I", *Rubber Chem. Tech.*, **44**, 440 (1971).
  24. US 5,574,109 (1996), Bridgestone Corp.
  25. US 6,133,388 (2000), Hankook Tire Co.
  26. US 6,025,450 (2000), Bridgestone Corp.
  27. US 5,523,371 (1996), Bridgestone Corp.
  28. US 5,736,617 (1998), Bridgestone Corp.
  29. US 6,221,975 (2001), Korea Kumho Petrochemical Co.
  30. EP 1,739,098 (2009), The Goodyear Tire & Rubber Co.
  31. JP 1999-263881 (1999), The Goodyear Tire & Rubber Co.
  32. JP 2002-284930 (2002), 旭化成株式会社.
  33. US 5,821,307 (1998), FMC Corporation.
  34. JP 2000-273191 (2000), The Goodyear Tire & Rubber Co.
  35. US 6,555,644 (2003), Korea Kumho Petrochemical Co.
  36. JP 2004-231905 (2004), Nippon Zeon Co.
  37. KR 2005-0079761 (2005), Korea Kumho Petrochemical Co.
  38. EP 1,076,059 (2001), The Goodyear Tire & Rubber Co.
  39. EP 1,076,060 (2001), The Goodyear Tire & Rubber Co.
  40. EP 0,476,640 (1992), Bridgestone Corp.
  41. JP 2003-119223 (2003), Bayer AG.
  42. JP 2006-274010 (2006), 旭化成株式会社.