



실란농도가 실리카/천연고무 복합소재의 실리카 입자간 상호 관계 계수 (α_F)에 미치는 영향의 비교

김성민 · 장미경* · 최창용* · 나재운* · 김광제†

동아타이어공업(주), *순천대학교 공과대학 고분자공학과

접수일(2012년 1월 12일), 수정일(2012년 1월 20일), 게재확정일(2012년 1월 21일)

Effects of Silane Concentration on the Silica-Silica Interaction Parameter (α_F) of the Silica/Natural Rubber Compound

Sung Min Kim, Mi Kyeong Jang*, Chang Yong Choi*,
Jae Woon Nah*, and Kwang Jea Kim†

Dong Ah Tire & Rubber Co., Ltd., Gyeongnam Yangsan 626-110, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Sunchon National University, Jeonnam 540-742, Korea

(Received January 12, 2012, Revised January 20, 2012, Accepted January 21, 2012)

요약 : 실리카가 충전된 천연고무 복합소재 내에서 실란 함량의 증가가 실리카간의 구조 발달 상수 (α_F)에 미치는 영향을 비교하였다. 동일한 실리카양 (10, 20, 30, 40 phr)에서 실란의 함량 (2, 4, 6, 8, 10, 12%)이 증가할수록 α_F 값이 증가하는 경향이 나타났다. 이는 실란내 존재하는 황이 가교에 참여하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 실란 함량이 같은 조건에서 실리카양이 증가할수록 α_F 값이 증가하였는데 이는 실리카 간 상호관계가 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

ABSTRACT : The silica-silica interaction parameter (α_F) of the silane treated silica filled natural rubber (NR) compound was investigated. As silane (TESPT) concentration increased from 2 to 12% (2, 4, 6, 8, 10, 12%), the α_F value increased at the same silica concentration (10, 20, 30, and 40 phr). It seemed the sulfur atoms in TESPT acted as a crosslinking agent in the compound. As silica concentration increased from 10 to 40 phr, the α_F value increased at the same silane concentration due to increased silica-silica interaction.

Keywords : α_F (measure of the in-rubber structure of the filler), silica / silane, silica structure, Wolff's theory, natural rubber(NR).

I. 서 론

충전제 입자간 상호관계를 관찰하기 위해서는 충전제 입자간 상호작용 계수 (α_F),^{1,2} Payne effect^{3,4}를 측정하는 방법 등 여러 가지가 있다. Wolff는 충전제 로딩량과 토크 상승값 ($T_{\max-\min}$)의 함수관계에서 나타나는 기울기를 α_F 로 정의하였고 입자가 충전된 복합소재와 비충전된 복합소재의 토크 상승값을 이용하여 측정하였으며 카본블랙과 실리카의 α_F 를 비교하였다.^{1,2} 한편 Payne은 입자간 관계를 strain sweep으로 표현하였는데 입자간 상호작용은 입자들의 percolation point 이상에서 관찰된다. Wolff의 방법은 컴파운드의 토크 변화를 관찰하여 측정하는 것이기 때문에 입자간 상호작용 뿐만 아니라

컴파운드 내의 3차원적 사슬구조 (3-dimensional network)의 증가를 관찰할 수 있는 이점이 있다.⁵ 실리카 표면은 친수성을 띠는데 이는 표면에 존재하는 hydroxyl group (-OH)의 친수성 때문이다. 이 친수성기는 isolated와 geminal silanol 그룹 등의 형태로 존재⁶하고 있으며 이 silanol 그룹들은 화학반응에 참여할 수 있다. 고무와 실리카의 상용성을 높이기 위한 방법으로 bifunctional silane이라는 coupling agent를 사용하는데,⁷ 이 coupling agent는 믹싱과정 중에 hydrolysis 과정을 거친 후에 실리카 표면의 silanol 그룹과 축합 반응을 수행하며, 가황시키는 동안 고무의 2중 결합과 반응하여 고무와 실리카 사이에 covalent 결합을 형성한다.⁸⁻¹⁰ 실란을 개발하기 위한 여러 노력들이 있었다.¹¹⁻¹⁵ 그 중에 실리카가 충전된 컴파운드에서 유용성을 목적으로 양기능성 실란이 연구 되었다. 초기의 실란들은 취급 및 운송의 편의성, 저장 안정성, 개질 반응의 운동성, 반

† 대표저자 E-mail: kkim@dongahtire.co.kr

응물질과 부산물의 독성 등과 관련하여 약점을 가지고 있었지만 후에 개발된 bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulphide (TESPT)와 3-thiocyanato-propyltriethoxy silane (TCPTS) 등의 실란들은 위의 요구사항을 충족시킨다. 현재 널리 사용되고 있는 양기능성 실란의 특성은 실리카와 고무를 화학적으로 결합시켜 줌으로써 고무복합소재의 회전저항성 (rolling resistance)이나 노면 접지력 (snow-, wet-traction) 등의 특성들을 높이는 역할을 한다. TESPT의 가공 중에 생기는 약점인 prescorching 문제를 해결하기 위해 이후에 bis(triethoxysilylpropyl)disulfide (TESPD)가 개발되었다. 또한 실란의 curing agent로서의 특성에도 주목하기 시작했다.¹⁵⁻¹⁷ Wolff를 비롯한 많은 연구자들이 실란과 실리카에 관련된 연구를 수행해왔다.^{8-10,18-25} 하지만 실리카 충전제 간의 상호관계에 관한 연구는 Wolff 이후 활발하게 이루어지지 않은 것으로 보인다.^{5,26} 비극성 (non-polar)인 카본블랙보다 극성 (polar)인 실리카의 상호관계 (α_F)를 밝히는데 많은 어려움이 있기 때문인 것으로 판단된다. 기존의 Wolff의 연구는 충전제 간의 상호관계에만 연계하였지만 이 개념을 확장하여 양기능성 실란의 양을 다양하게 첨가하여 실리카 복합소재 내에서 생성되는 3차원적 사슬구조의 영향과 연계하여 해석하는 것도 의미가 있다고 판단된다. 현재 실란의 중량이 실리카가 충전된 천연고무 내에서 3차원적 사슬구조와 연계하여 α_F 에 미치는 영향에 대해서는 발표된 연구 결과는 전무하다.

본 연구에서는 실리카가 10, 20, 30, 40 phr로 충전된 천연고무 복합소재에 대해서 각각 실란의 첨가량을 실리카 무게 대비 2, 4, 6, 8, 10, 12%로 변량 시켰을 경우 나타나는 α_F 의 거동변화를 관찰하였다.

II. 실험

1. 실험 재료

천연고무 (Natural Rubber)는 Pan Rubber Co., Ltd.에서 제조한 무늬점도 (Mooney viscosity)가 ML 1+4 (100 °C)에서 50인 STR5 CV 50 grade를 사용하였다. 실리카는 Shandong Link Silica Co., Ltd.에서 제조한 평균 입자경 크기가 15 nm, BET surface area가 160~190 m²/g인 실리카 (LK955-1)를 사용하였다. 커플링제는 Evonik에서 제조한 TESPT (bis (triethoxy silyl propyl) tetrasulfane, Si-69)를 사용하였고, 활성제로는 PJ Chemtek(주)에서 제조한 zinc oxide와 Suriachem사에서 제조한 stearic acid를 사용하였다. 가교제로는 미원상사(주)의 유허 (MIDAS SP 325)을 사용하였다. 촉진제는 Qingdao Duote사의 2-mercapto benzothiazole (MBT)를 사용하였다. 실험에 사용한 실험 재료는 Table 1에 요약하였다.

2. 배 합

본 실험에 사용한 밀폐식 혼합기는 탄젠셜(tangential)타입으로 로터의 회전수가 44 rpm인 1.6리터(L)의 반바리믹서 (banbury mixer, BS-B16S, Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd.)를 이용하였다. 롤밀 (two roll mill)은 각 롤의 속도비가 1:1.2이고 앞 롤의 회전수는 19 rpm인 대웅기계공업사의 제품을 사용하였다. 배합은 2단계에 걸쳐 진행하였다. 먼저 1단계는 천연고무와 실리카, 커플링제를 넣고 5분간 믹싱한 다음, zinc oxide, stearic acid를 넣고 다시 5분간 믹싱하여 master batch 1 (MB1)을 제조하였다. 2단계는 롤밀을 이용해서 MB1

Table 1. Formulation Used in This Study

(Unit ; phr)

| Materials | Specimens | | | | Product name | Supplier | |
|-------------------|-----------|-----|-----|-----|--------------|---------------------|------------------|
| N R ¹⁾ | 100 | → | → | → | CV 50 | Pan Rubber | |
| Silica | - | 10 | 20 | 30 | 40 | LK955-1 | Shangdong Link |
| Silane (2%) | - | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | Si-69 ²⁾ | Evonik |
| Silane (4%) | - | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | | |
| Silane (6%) | - | 0.6 | 1.2 | 1.8 | 2.4 | | |
| Silane (8%) | - | 0.8 | 1.6 | 2.4 | 3.2 | | |
| Silane (10%) | - | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | | |
| Silane (12%) | - | 1.2 | 2.4 | 3.6 | 4.8 | | |
| ZnO | 5 | → | → | → | → | ZnO#S | PJ Chemtek |
| Stearic Acid | 2 | → | → | → | → | Stearic Acid | Suriachem |
| Sulfur | 1 | → | → | → | → | MIDAS SP 325 | Miwon Commercial |
| MBT ³⁾ | 1 | → | → | → | → | M | Qingdao duote |

¹⁾ natural rubber, ²⁾ TESPT (bis (3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane), ³⁾ 2-mercapto benzothiazole

Table 2. Mixing Procedure

Step 1:

| Time (min.sec.) | Action |
|-----------------|-------------------------------------|
| 0.00 | open ram; add rubber |
| 0.10 | close ram |
| 0.40 | open ram; add silica and silane |
| 1.00 | close ram |
| 6.00 | open ram; sweep |
| 7.00 | add ZnO and stearic acid; close ram |
| 12.00 | dump |

Step 2:

| Time (min.) | Action |
|-------------|---|
| 0.00 | load compound; add sulfur and accelerator (MBT) |
| 4.00 | dump |

과 황 및 가황촉진제 (MBT)를 배합하여 master batch 2 (MB2)를 제조하였다. 각 실리카 함량 (10~40 phr)에 대해서 1phr의 MBT를 첨가하였다. 롤작업 동안 생기는 viscous heat에 의한 스코치 발생을 방지하기 위해서 4분내에 혼합을 완료하였다. Table 2에 각 배합 단계를 나타내었다. 또한 Table 1에 실험에 사용한 컴파운드의 배합비를 나타냈다. 실란은 실리카 무게 대비 각각 2, 4, 6, 8, 10, 12%에 해당하는 양을 첨가하였다.

3. 평가

T_{min} 과 T_{max} 를 측정하기 위해 Daekyung Engineering Co., Ltd.에서 제작한 가압 회전 방식의 레오미터 (pressurized rotational rheometer, DRM-100)를 이용하였다. ASTM D 2084를 참고하여 160 °C에서 60분 동안 Biconical 로터를 이용하여 측정하였으며 진동 주파수는 분당 100회 (1.66 Hz)였다.

컴파운드 내에서 충전제의 구조 발달에 대한 특정 상수 (α_F)는 Wolff가 제안한 다음 식을 이용하였다.^{1,2}

$$\frac{D_{max}^F - D_{min}^F}{D_{max}^P - D_{min}^P} - 1 = \alpha_F \cdot \frac{m_F}{m_P} \quad (\text{Eq 1})$$

D_{max}^F, D_{min}^F : maximum and minimum torque of the filled rubber compounds

D_{max}^P, D_{min}^P : maximum and minimum torque of the gum

m_F, m_P : filler and polymer mass in the compounds

α_F : measure of the in-rubber structure of the filler

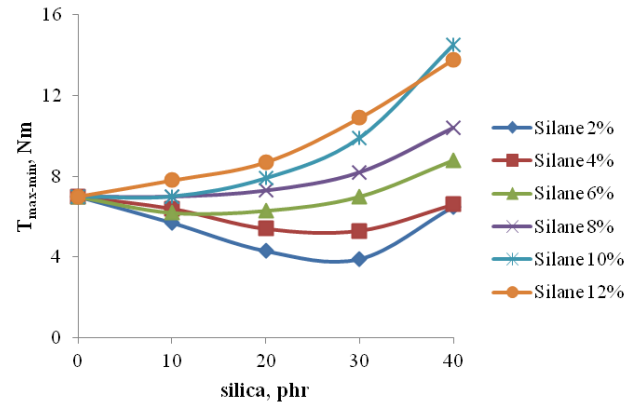


Figure 1. The torque rise ($T_{max-min}$) changes as a function of silica loading upon various silane loadings (2, 4, 6, 8, 10, 12%).

Table 3. Summary of the α_F Values as a Function of Silica Loading upon Various Silane Loadings

| | | Silica, phr | | | |
|-----------|----|-------------|-------|-------|-------|
| | | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Silane, % | 2 | -1.86 | -1.93 | -1.48 | -0.18 |
| | 4 | -0.86 | -1.14 | -0.81 | -0.14 |
| | 6 | -1.14 | -0.50 | 0 | 0.64 |
| | 8 | 0 | 0.21 | 0.57 | 1.21 |
| | 10 | 0 | 0.64 | 1.38 | 2.68 |
| | 12 | 1.14 | 1.21 | 1.86 | 2.43 |

III. 결과 및 토론

Figure 1은 각 실란 함량 (실리카 무게 대비 2, 4, 6, 8, 10, 12%)에 대해서 실리카 로딩량 (10, 20, 30, 40 phr)에 따른 토크 상승값 ($T_{max-min}$)의 변화를 나타낸 그림이다. 실란 함량이 8, 10, 12% 일 때 실리카 함량이 증가함에 따라 토크 상승값은 대체로 증가하는 경향을 보였다. 하지만 실란 함량이 2, 4, 6% 일 때 일부 컴파운드는 실리카 함량이 증가하는 경우에도 토크 상승값이 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 이는 극성인 실리카 표면에 역시 극성을 띠는 촉진제가 흡착되어^{23,27} 가교반응의 효율이 떨어진 것으로 해석된다. 이와 같이 실리카가 충전된 컴파운드의 토크 상승값이 비충전된 컴파운드에 비해 낮게 나오는 경향은 Wolff의 연구에서도 찾아볼 수 있다.²⁸ Table 3에 실리카와 실란의 함량변화에 따른 α_F 의 값을 요약하였다.

Figure 2은 각 실란 함량 (2, 4, 6, 8, 10, 12%)에 대해서 실리카 로딩량 (10, 20, 30, 40 phr)에 따른 α_F 의 변화를 나타낸 그림이다.

각 실란 함량에 대해서 실리카 함량이 증가할수록 α_F 가 증가하는 경향이 나타났다. 실리카가 10과 20 phr 일 때는 증가

하는 폭이 작은데 비해 30과 40 phr 일 때는 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 실리카 로딩량이 많을수록 aggregates 사이의 거리가 가까워져서 2차 구조가 더욱 발달하여 α_F 가 증가한 것으로 해석된다. 즉, Payne effect인 것으로 판단된다.³⁴ (Figure 3 참조) 본 실험의 결과는 실리카 함량이 증가할수록 α_F 가 증가한다는 Wolff의 설명과 유사한 경향을 보였

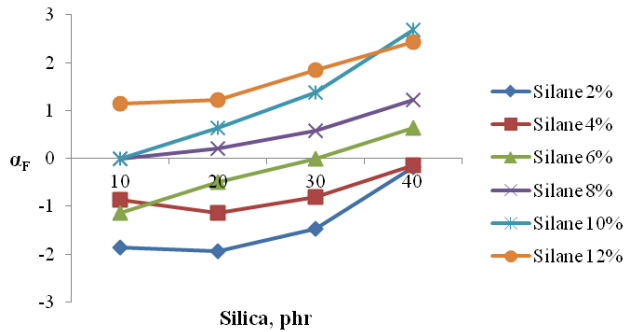


Figure 2. The α_F value changes as a function of silica loading upon various silane loadings (2, 4, 6, 8, 10, 12%).

다.²⁸ 실란이 실리카 무게 대비 2, 4%일 때와 일부 6%일 때 실리카 10, 20 phr에 대해서 α_F 가 음의 값을 나타냈다. α_F 가 음의 수치를 보이는 경우는 충전제가 포함된 복합소재의 토크 상승값이 비충전된 복합소재의 토크 상승값에 비해서 작다는 것을 의미한다. 이는 앞에서 살펴본 것과 같이 표면에너지가 극성을 띠는 실리카와 극성인 축진제 사이에 강한 상호작용에 의하여 가교반응에 참여하는 축진제의 효율성이 떨어진 것으로 판단된다.^{23,27}

Figure 4은 각 실리카 로딩량 (10, 20, 30, 40 phr)에 대해서 실란 함량 (실리카 무게 대비 2, 4, 6, 8, 10, 12%)의 변화에 따른 α_F 의 거동을 나타낸 그림이다.

각 실리카 로딩량에 대해서 실란 함량이 증가함에 따라 α_F 값이 증가하는 경향을 나타냈다.

α_F 는 가황물 내에 존재하는 충전제 구조의 발달정도를 특징짓는 용도로 사용된다. 예를 들면 실리카의 α_F 에 대해서 카본블랙과 비교하여 다음과 같이 몇 가지로 요약된다.¹⁸ 즉, 첫째, 실리카의 α_F 가 카본블랙에 비해 더 크다. 둘째, 실리카

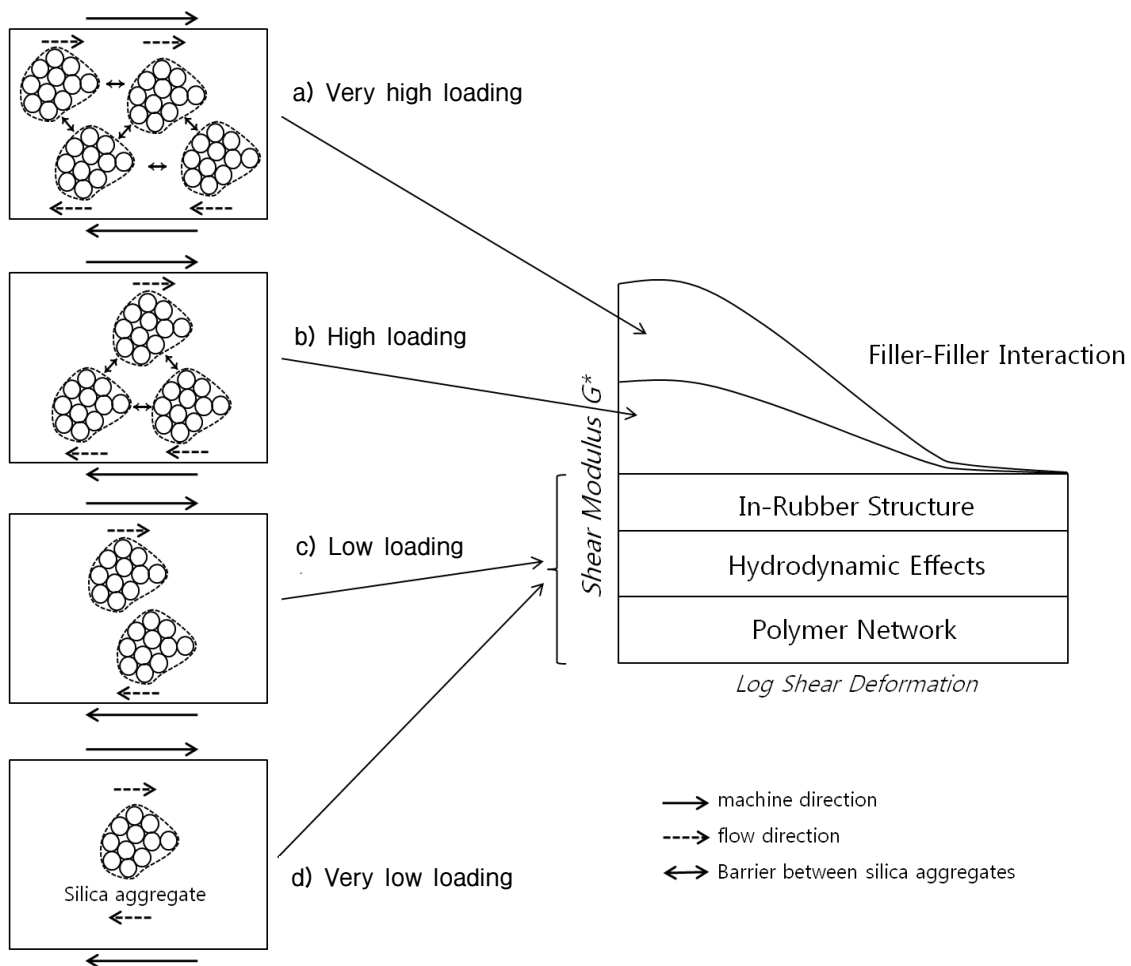


Figure 3. Schematic presentation of relationship between Payne effect and silica aggregate interactions as a function of silica loadings.

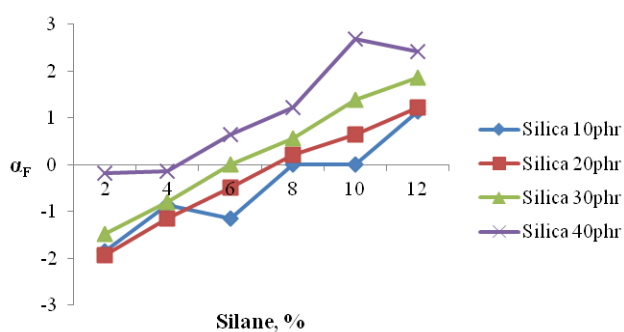


Figure 4. The α_F value changes as a function of silane loading upon various silica loadings (10, 20, 30, 40phr).

의 경우 로딩량이 증가함에 따라 α_F 값이 증가한다. 하지만 카본블랙의 로딩량 증가에 따른 α_F 값은 독립적이다. 셋째, 실리카가 충전된 컴파운드에서 실리카 로딩량이 많을 경우 α_F 의 급격한 증가가 나타난다. 실리카의 α_F 값이 높게 나타나는 요인은 극성을 나타내는 실리카 표면의 높은 표면 에너지에 기인하여 형성되는 2차 구조 때문으로 해석할 수 있다. 2차 구조 결합은 매우 강력해서 레오미터의 진동 전단 변형 (oscillating shear strain)에 의해 쉽게 파괴되지 않는다고 알려져 있다.¹⁸ Wolff는 실란으로 개질된 실리카의 α_F 는 개질처리지 않은 실리카와 다른 성향을 나타낸다고 설명하였다. 즉, γ_s^{sp} (polar component of surface energy)의 영향력이 무시할

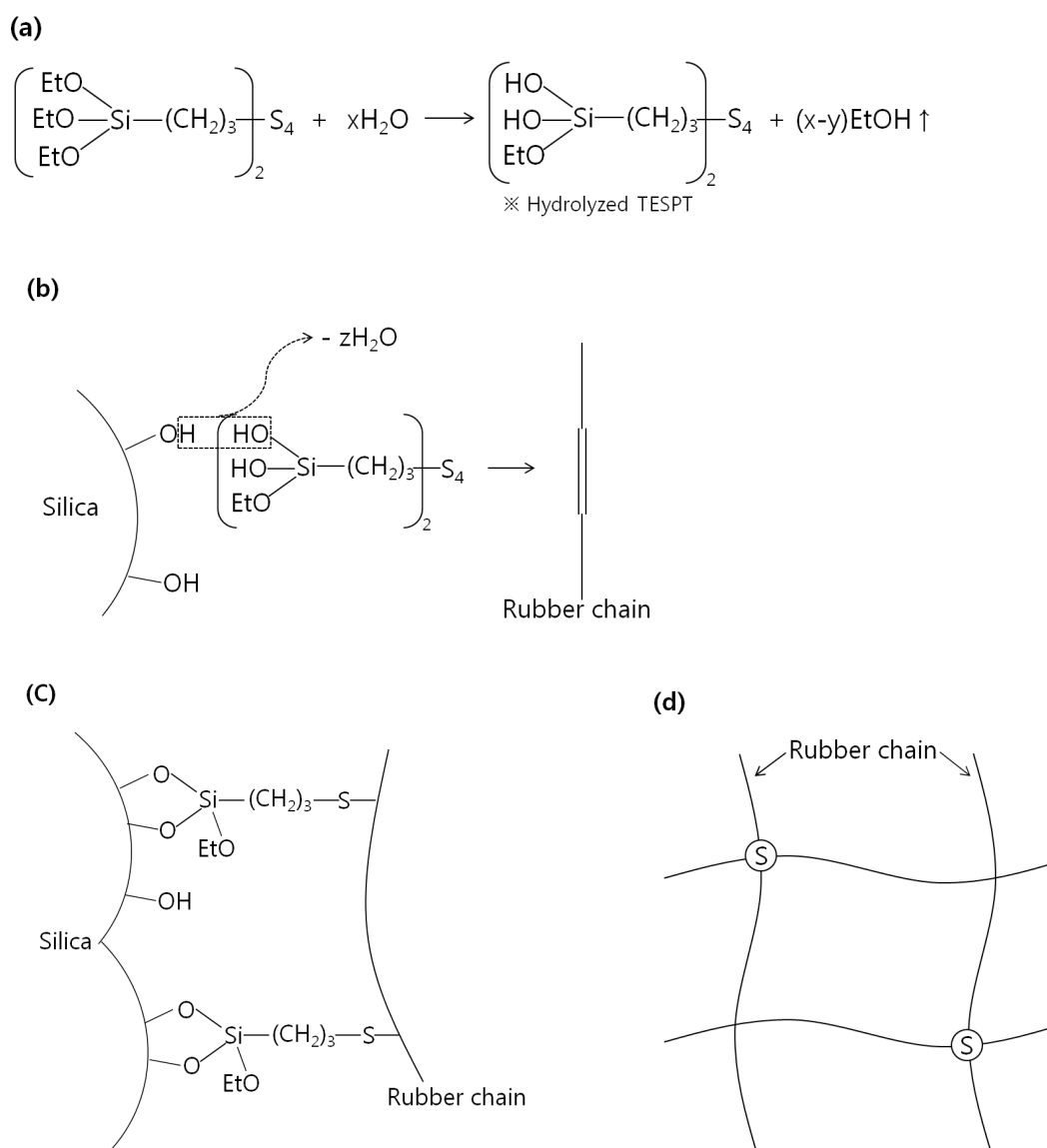


Figure 5. TESPT reaction stages with silica surface and rubber chain (a) hydrolysis of TESPT⁸⁻¹⁰ (b) hydrolyzed TESPT reaction with silica surface and rubber chain (c) TESPT coupled on silica surface and rubber chain (α_{FP}) (d) sulfur molecules in TESPT coupled between rubber chains (α_P).

정도가 되며 실란은 실리카의 구조가 발달하지 못하도록 만든다.⁸ 따라서 개질된 실리카의 α_F 는 카본블랙 수준으로 근접하며, 실리카가 고무 내부에서 차지하는 표면적 (in-rubber surface area)은 카본블랙 수준으로 증가한다.²⁸ 하지만 본 실험에서는 실란 함량이 증가함에 따라 α_F 가 증가하는 것을 보여 주었는데 이는 실란 내의 황이 가교반응에 참여하기 때문⁸⁻¹⁰으로 해석된다. (Figure 5 참조)

한편 α_F 는 레오미터에 의해 측정되는 토크값의 변화에 영향을 받는데 이 토크값은 가교밀도의 정도에 비례하는 것으로 알려져 있다.²⁹ 즉, 가교반응의 효율성이 높아서 가교밀도가 증가할수록 토크 상승값 또한 증가한다. 결국 본 실험에서 실란 함량이 증가함에 따라 α_F 역시 증가하는 경향을 나타낸 것은 TESPT의 함량이 증가할수록 TESPT 내에 존재하는 가교반응에 참여할 수 있는 황의 수가 늘어나서 전체적인 가교반응의 효율성을 증가시킨다. 즉, TESPT와 고무사슬과의 가교를 증가시킬 뿐 아니라 (Figure 5c 참조) TESPT에서 분해되어 생성된 황이 고무사슬간의 가교밀도 역시 증가시켰기 (Figure 5d 참조) 때문으로 판단된다. 여기에서 우리는 Wolff의 α_F 에 대한 정의를 다시 재정립할 필요가 있다. 그는 충전제 입자간 상호작용 (Figure 3 참조)에 관한 상수로 α_F 를 표현하였다. 하지만 본 연구에서 TESPT 내의 황이 가교에 참여하여 복합소재내 실란-고무, 고무-고무의 crosslinking에 관여할 뿐 아니라 실리카 표면과도 화학적으로 결합하여 복합소재의 가교밀도를 높이고 α_F 가 증가하는 부분을 관찰하였다. (Figure 5 참조) 따라서 Wolff의 충전제 입자간 상호관계에 관한 표현인 α_F 만 표현하는 방식을 양기능성 실란에 의한 폴리머간의 구조발달 (Figure 5d 참조) 및 실리카와의 결합에 의한 구조발달 (Figure 5c 참조)을 고려한 복합소재 내의 구조발달 계수인 α_P 와 α_{FP} 로 각각 세분화하여 다음과 같이 Eq. 2로 표현되어야 한다.

$$\frac{D_{\max}^F - D_{\min}^F}{D_{\max}^P - D_{\min}^P} - 1 = \alpha_C \cdot \frac{m_F}{m_P} \quad (\text{Eq. 2})$$

D_{\max}^F, D_{\min}^F : maximum and minimum torque of the filled rubber compounds

D_{\max}^P, D_{\min}^P : maximum and minimum torque of the gum

m_F, m_P : filler and polymer mass in the compounds

α_C : measure of the in-rubber structure of the compound
($\alpha_F + \alpha_P + \alpha_{FP}$)

α_F : measure of the in-rubber structure of the filler

α_P : measure of the in-rubber structure of the polymer

α_{FP} : measure of the in-rubber structure of the filler-polymer

즉, 충전제간 (α_F), 폴리머간 (α_P), 충전제-폴리머간 (α_{FP}) 상호계수의 합을 α_C 로 표현한다.

IV. 결 론

실리카로 충전된 천연고무 복합소재에 대해서 실란의 함량 변화 (실리카 무게 대비 2, 4, 6, 8, 10, 12%)가 미치는 영향을 파악하기 위해 컴파운드 내에서 충전제의 구조 발달에 대한 특정상수 (α_F)를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

동일한 실리카양 (10, 20, 30, 40 phr)에서 실란의 함량이 증가할수록 α_F 가 증가하는 경향이 나타났다. 이는 실란이 포함하고 있는 황이 가교반응에 참여하여 α_F 의 증가에 영향을 미친 것으로 판단된다. 또한 실란 함량이 같은 조건에서 실리카양이 증가할수록 실리카 입자간 상호관계가 증가하여 α_F 가 증가하였다.

참 고 문 헌

1. S. Wolff, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, **22**, 367 (1969).
2. S. Wolff, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, **23**, 7 (1970).
3. A. R. Payne and R. E. Whittaker, "Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
4. A. R. Payne, *Rubber Plast. Age*, **42**, 963 (1961).
5. S. M. Kim and K. J. Kim, "Thiazole Type Accelerator Effects on Silane/Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization and Mechanical Properties", *Polymer(Korea)*, **36** (2011).
6. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
7. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1982.
8. K. J. Kim and J. VanderKooi, "TESPT and Treated Silica Compounds on TESPT Rheological Property and Silica Break Down in Natural Rubber", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
9. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, "Polymer Nanocomposites Handbook", CRC Press, Boca Raton, 2009.
10. K. J. Kim and J. L. White, "TESPT and Different Aliphatic Silane Treated Silica Compounds Effects on Silica Agglomerate Dispersion and on Processability During Mixing in EPDM", *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
11. L. P. Ziemansky, C. A. Pagano, and M. W. Ranney, *Rubber World*, **163**, 53 (1970).
12. M. W. Ranney and C. A. Pagano, "Silane Coupling Agent Effects in Ethylene Propylene Diene Terpolymers", *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1080 (1971).
13. M. W. Ranney, G. M. Cameron, and B. W. Lipinsky, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, **26**, 405 (1973).
14. G. M. Cameron, M. W. Ranney, and K. J. Sollman, *Eur. Rubber J.*, **56**, 37 (1974).
15. F. Thum and S. Wolff, "Neue Organosilane für die Reifenindustrie", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **28**, 733 (1975).
16. S. Wolff, "Reinforcing and Vulcanization Effects of Silane

- Si 69 in Silica-Filled Compounds”, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **34**, 280 (1981).
17. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **36**, 969 (1983).
 18. S. Wolff and M. J. Wang, “Filler-Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement”, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 329 (1992).
 19. A. Hunsche, U. Görl, A. Müller, M. Knaack, and Th. 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).
 20. K. J. Kim, “Amino Silane, Vinyl Silane, TESPD, ZS(TESPD/Zinc Complex) Effects on Carbon Black/Clay Filled Chlorobutyl Rubber(CHR) Compounds Part II: Effects on Soft Clay/Carbon Black Filled Compounds”, *Carbon Letters*, **10**, 109 (2009).
 21. K. J. Kim and J. VanderKooi, “Zinc surfactant Effects on Processability and Mechanical Properties of Silica Filled Natural Rubber Compounds”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 772 (2004).
 22. K. J. Kim and J. VanderKooi, “Moisture Effects on TESPD-silica/CB/SBR Compounds”, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
 23. S. M. Kim, C. S. Nam, and K. J. Kim, “TMTD, MBTS, and CBS Accelerator Effects on Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization Properties”, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 144 (2011).
 24. C. Y. Choi, S. M. Kim, Y. H. Park, M. K. Jang, J. W. Nah, and K. J. Kim, “Thiuram, Thiazole, and Sulfenamide Accelerators Effects on Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization and Mechanical Properties”, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 411 (2011).
 25. J. L. White and K. J. Kim, “Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry”, Hanser Publisher, Munich, 2008.
 26. S. Lee and N. C. Park, “The Study on Physical Properties of Rubber Compounds with Silica Doped Carbon Black”, *Elastomer*, **33**, 44 (1998).
 27. H. M. Costa, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nines, and C. R. G. Furtado, “Rice-Husk-Ash-Filled Natural Rubber. II. Partial Replacement of Commercial Fillers and the Effect on the Vulcanization Process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1405 (2003).
 28. S. Wolff, “Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers”, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
 29. A. N. Gent, “Engineering with rubber: how to design rubber components”, 2nd Ed., Hanser, Munich, 2001.