



Wear Particulate Matters and Physical Properties of Silica filled ENR/BR Tread Compounds according to the BR Contents

Gyeongchan Ryu, Donghyuk Kim, Sanghoon Song, Hyun Hee Lee*, Jin Uk Ha*, and Wonho Kim†

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

**Smart Materials R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, 303, Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31214, Republic of Korea*

(Received November 25, 2021, Revised December 1, 2021, Accepted December 6, 2021)

Abstract: The demand for truck bus radial (TBR) tires with enhanced fuel efficiency and wear resistance have grown in recent years. In addition, as the issue of particulate matter and air pollution increases, efforts are being made to reduce the generation of particulate matter. In this study, we investigated the effect of varying the content of butadiene rubber (BR) on the properties of the rubber compounds and the amount of particulate matter in the TBR tire tread compound. Furthermore, we utilized carbon black in the NR/BR blend compounds owing to its excellent compatibility, and we used silica in the ENR-25/BR blend compounds because it can interact chemically with epoxide groups. The NR/BR blend compounds and the ENR-25/BR blend compounds were evaluated by varying their BR content between 20 phr and 30 phr. The results showed that the ENR-25/BR blend compounds had superior wear resistance than the NR/BR blend compounds. This was caused by the interaction between silica and ENR. In addition, it was confirmed that the increased wear resistance as the BR content increased. Furthermore, compared to the NR/BR blend compounds, ENR-25/BR blend compounds exhibited a lower $\tan \delta$ value at 60°C because silica was used as filler. This indicates a higher fuel efficiency. The measurement results for wear particulate matter showed that as increasing the BR content resulted in generation of less wear particulate matter. This was caused by the increased wear resistance. Moreover, the ENR-25/BR blend compounds with excellent filler-rubber interaction exhibited lower quantities of generated wear particulate matters as compared to the NR/BR blend compounds.

Keywords: TBR tire tread compound, BR contents, wear resistance, low rolling resistance, wear particulate matter

Introduction

최근 환경 규제 강화 및 전기차의 개발 등으로 인해 truck bus radial (TBR) 타이어에 우수한 연비성능 및 내마모성능이 요구되고 있다.^{1,2} TBR 타이어의 경우에는 용도 특성상 큰 하중과 장시간 운행을 견딜 수 있어야 하므로 기계적 강도가 우수하고 내 cut & chip 성능이 우수한 natural rubber (NR)을 주로 base rubber로 사용한다. 따라서 TBR tire tread는 NR을 base rubber로 사용함에 따라 NR과 상용성이 뛰어난 카본블랙을 주로 보강제로 사용해왔다. 하지만 최근에는 우수한 연비성능이 TBR 타이어에 요구됨에 따라 카본블랙 일부를 대체하여 실리카를 사용한 연구가 이루어지고 있다.³⁻⁵ 실리카는 실란커플링제와 함께 사용하면 실리카 표면의 친수성을 부분적으로 소수화시켜 고무 매트릭스 내에서 불리한 실리카 분산 문제를 해결할 수 있고, 고무와 화학결합이 가능해 카본블랙보다 우수한 연비성능을 나타낸다.⁶ 하지만 NR의 경우 단

백질과 인지질 및 NR의 큰 분자구조로 인해 실리카의 실란화반응과 실란커플링제와 고무를 커플링반응이 쉽게 일어나지 않아 실리카를 보강제로 사용시 카본블랙보다 불리한 내마모성능을 나타내는 문제점을 가지고 있다.^{7,8}

이러한 문제점은 내마모성능이 우수한 high *cis*-BR을 blend 하여 부족한 내마모성능을 개선할 수 있다. 또한 최근 실리카 친화형 관능기인 epoxide group을 가지는 ENR을 base rubber로 사용하면 실리카의 hydroxyl기와 ENR의 epoxide 기 사이의 화학적 결합을 통해 filler-rubber interaction을 향상시킬 수 있음을 정량적으로 분석하였고, 이를 통해 불리한 내마모성능을 개선할 수 있다고 보고된 바 있다.⁸⁻¹²

따라서 본 연구에서는 carbon black filled NR/BR blend 컴파운드와 silica filled ENR-25/BR blend 컴파운드의 물성을 비교하고자 하였으며, BR 변량에 따른 물성 변화를 확인하고자 하였다. 또한 최근 미세먼지의 증가로 인한 대기질의 악화로 인해 타이어와 같은 차량의 비배기기관에서도 미세먼지 발생량이 적은 친환경 타이어가 요구되고 있다.¹³ 이를 위해 컴파운드에서 발생하는 미세먼지 발생량을 측정하여 미세먼지 발

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

생량이 적은 TBR tire tread 컴파운드에 대한 guide line을 제시하고자 한다.

Materials and Experimental Methods

1. Materials

본 실험에서는 base rubber로 NR (Standard Vietnamese Rubber SVR-10, dirty contents 0.1 wt%), ENR-25 (Epoxyrene 25, Muang Mai Guthrie Public Co., Ltd., Muang Phucket, Thailand)을 사용하였으며, BR (NdBR-60, Kumho Petrochemical Co., Daejeon, Korea)을 blend 하여 사용하였다. Silica (Ultrasil 7000 GR, Evonik Industries AG, Essen, Germany, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area: 160-175 m²/g)와 carbon black (N220, Iodine adsorption (IA): 121 g/kg, Oil adsorption number (OAN): 115 cc/100g, N234, IA: 119 g/kg, OAN: 125 cc/100g, OCI Company Ltd, Seoul, Korea)을 filler로 사용하였으며, bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]-tetrasulfide (TESPT, Si-69, Evonik Korea Ltd., Korea)가 silane coupling agent로 사용되었다. Activator로 ZnO와 stearic acid (both from Sigma-Aldrich Corp., Seoul, Korea), 산화방지제로 N-(1,3-dimethyl butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD, Kumho Petrochemical Co., Daejeon, Korea)이 compounds에 사용되었다. 그리고 crosslinking agent로 sulfur (Daejung Chemicals & Metals Co., Siheung, Korea), cure accelerator로 N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfonamide (TBBS, Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd., Liaocheng, China)와 1,3-diphenylguanidine (DPG, 98%, Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan), pre vulcanization inhibitor로 N-cyclohexylthio phthalimide (PVI, Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd., Liaocheng, China) 가 사용되었다.

2. Measurements

컴파운드의 무니점도는 Mooney viscometer (Vluchem IND Co., Seoul, Korea)를 이용해 측정하였다. Rotor의 회전속도는 2 rpm, 온도는 100°C로 설정하고 1분간의 예열 이후 4분간 rotor를 회전시켜 torque를 측정하였다.

컴파운드의 cure characteristics은 moving die rheometer (MDR, Myung Ji Co., Seoul, Korea)을 이용하여 진동 각도 ±1°, 온도 150°C를 유지한 상태에서 30분 동안 작동하였으며, minimum torque (T_{min}), maximum torque (T_{max}), scorch time (t₁₀) 그리고 optimal cure time (t₉₀)을 측정하였다.

가교밀도는 가황된 시편을 10 mm × 10 mm × 2 mm로 준비해 tetrahydrofuran (THF, 99%, Samchun Chemical Co., Seoul, Korea)과 n-Hexane (95%, Samchun Chemical Co., Seoul,

Korea)에 각각 25°C에서 1일간 침지시켜 시편 내부의 유기 첨가물을 제거하였다. 그 후, 시편의 무게를 측정할 후 상온에서 1일간 톨루엔 용매에서 침지시키고 팽윤된 시편의 무게를 측정하여, Flory-Rehner equation 식을 통해 가교밀도를 계산하였다.

$$\nu = \frac{1}{2M_c} = -\frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{2\rho_r V_s \left(V_r^{\frac{1}{3}} - 0.5V_r \right)} \quad (1)$$

M_c: Average molecular weight between crosslink points (g/mol)

V_r: The volume fraction of rubber in the swollen gel at equilibrium

V_s: The molar volume of solvent (cm³/mol)

ρ_r: The density of the rubber sample (g/cm³)

χ: The polymer-solvent interaction parameter

기계적 특성 확인을 위해 universal testing machine (UTM, KSU-05M-C, KSU Co., Ansan, Korea)을 이용하여 ATSM D 412에 따라 제작된 100 mm (길이) × 25 mm (너비)의 아령형 시편을 500 mm/min의 속도로 측정하였다.

내마모성능은 Deutsche Industrie Normen (DIN) 마모시험기를 이용하여 DIN 53516에 따라 측정하였다. 시편은 직경 16 mm, 두께 8 mm인 실린더형으로 제작하였고, 40 ± 1 rpm으로 회전하고 있는 원통형 드럼에 부착된 abrasive sheet 표면에 5 N의 load를 가한 시편을 40 m 주행시키고 감소된 질량을 측정하였다.

Vulcanizates의 점탄성 특성을 확인하기 위해 dynamic mechanical analyzer (DMA Q800, TA Instrument, USA)를 이용하여 strain 0.2%, 10 Hz frequency에서 -80°C부터 100°C까지 temperature sweep하여 storage modulus (E'), loss modulus (E''), tan δ를 측정하였다.

타이어 트레드 시편의 미세먼지 측정은 트레드 시편을 마모시키면서 aerodynamic particle sizer (APS, TSI 3321, USA)를 사용해 미세먼지의 질량, 수 농도 및 입경분포도를 측정하였다. 시험의 개략도는 Figure 1과 2에 나타내었다. 마모시험기를 사용하여 시편 마모시에 발생하는 미세먼지를 측정하였다. 시편과 사포 벨트를 접촉시킨 상태에서 시편에 수직방향으로 20 N의 하중을 가하고, 사포 벨트를 20 m/min의 속도로 회전시켜 시편을 마모시켰다. 사포 벨트는 입도 80을 사용하였다. 본 연구에서는 에어필터(filtered air supply, TSI 3074B, USA)와 울파필터(ULPA)를 이용하여 수분 및 입자가 없는 깨끗하고 건조한 공기를 유량계(flow meter, TSI 5300, USA)로 측정하여 일정 유량(5 L/min)으로 챔버 내로 공급하였다. 최종적으로 시편의 마모 시 발생하는 미세먼지를 APS를 이용하여 유량 1 L/min으로 0.37~20 μm 범위의 입자를 측정하였다.

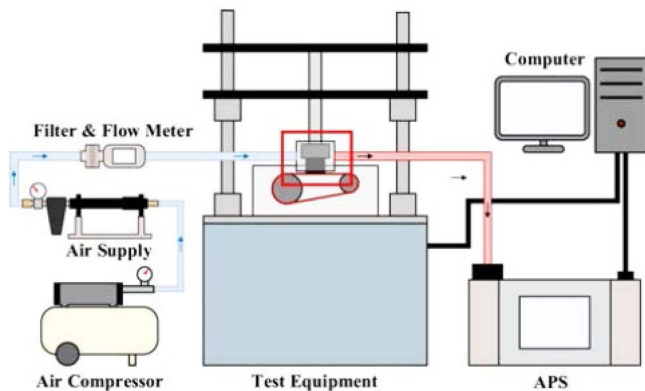


Figure 1. Schematic of the measurement of wear particulate matters.

3. Preparation of compounds

컴파운드 배합표는 Table 1에 나타내었다. 배합표를 바탕으로 밀폐식 혼합기(300cc, Mirae Scientific Instruments Inc., Gwangju, Korea)를 이용하여 컴파운드를 제조하였다. Fill

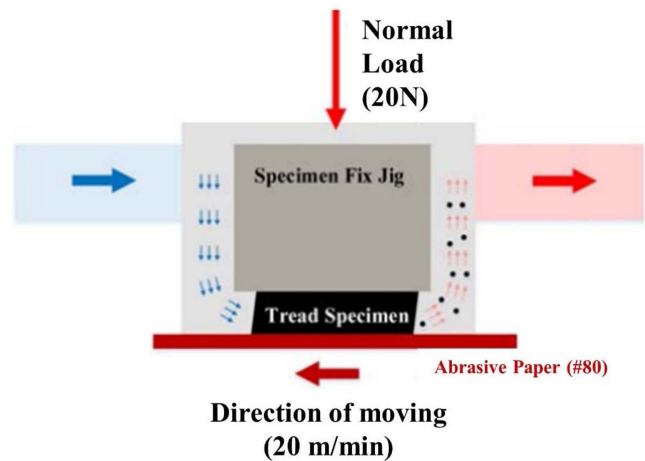


Figure 2. Schematic of the specimen set up.

factor는 혼합기 용량의 80%로 설정하였으며, 투입 단위는 parts per hundred rubber (phr)로 rubber를 기준으로 투입되었다. 배합 절차는 Table 2에 나타내었고, 각 stage의 initial temperature는 100°C와 50°C, dump temperature는 150~155°C

Table 1. Formulation of the Compounds

Unit: phr	NR / CB		NR / BR / CB		ENR-25 / BR / Silica	
	Ref.	NB20	NB30	EB20	EB30	
NR	100	80	70	0	0	
ENR-25	0	0	0	80	70	
BR	0	20	30	20	30	
Carbon black (N220)	55	0	0	0	0	
Carbon black (N234)	0	55	55	0	0	
Silica	0	0	0	55	55	
TESPT ¹⁾	0	0	0	4.4	4.4	
DPG	0	0	0	1.056	1.056	
TDAE oil	5	5	5	5	5	
ZnO	4	4	4	4	4	
Stearic acid	3	3	3	3	3	
6PPD	2	2	2	2	2	
TMQ	1	1	1	1	1	
Sulfur	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
TBBS	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
PVI	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	

¹⁾ The amount of silane coupling agents was calculated as 8 wt% of the weight of silica.

Table 2. Mixing Procedure

	Time, min:s	Action
1st stage	0:00 - 1:30	Add Rubber (initial temp.: 100°C)
	1:30 - 2:40	1/2 (Silica + silane) + 1/2 (Carbon black +oil)
	2:40 - 3:40	1/2 (Silica + silane) + 1/2 (Carbon black +oil)
	3:40 - 5:30	ZnO, St/A, 6PPD, TMQ
	5:30	Ram up
	5:30 - 7:30	Extra mixing and dump (dump temp.: 150-155°C)
2nd stage	0:00 - 0:30	Master batch from 1st stage (initial temp.: 50°C)
	0:30 - 2:30	Curatives and dump (dump temp.: 80-90°C)

와 80~90°C로 control 하였다. 각 stage의 mixing 이 끝난 후에는 two-roll mill을 이용하여 컴파운드를 sheet화 하였다. 이렇게 제조한 컴파운드는 MDR을 이용하여 150°C에서 optimal cure time을 확인한 후 150°C의 유압프레스에서 최적 가황 시간동안 가류하여 가황물을 제조하였다.

Results and Discussion

1. Cure Characteristics and Mooney Viscosity

Mooney viscosity 측정 결과와 moving die rheometer (MDR)를 이용해 측정한 cure characteristics 결과를 Figure 3, Table 3에 나타내었다. EB20, EB30 컴파운드는 silica-ENR interaction에 의해 NB20, NB30 컴파운드 보다 높은 ΔT 값을 나타냈다.

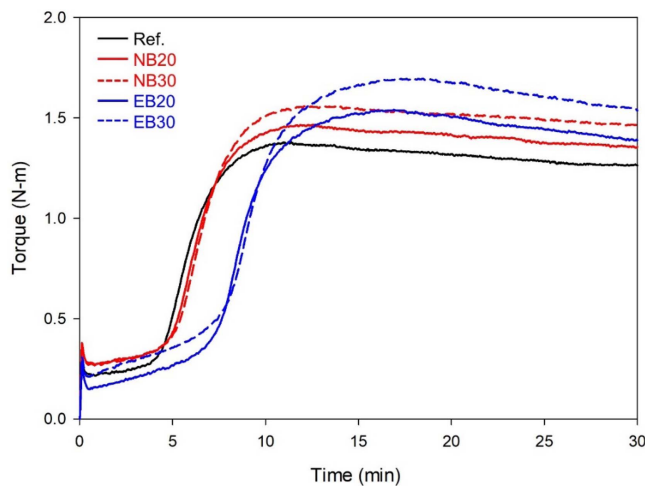


Figure 3. Compounds cure characteristics by MDR at 150°C.

또한 실리카에 의한 촉진제 흡착으로 인해 카본블랙 컴파운드 보다 느린 t_{90} 을 나타냈다. BR함량 증가에 따라서는 BR의 높은 mechanical stability와 elasticity특성으로 인해 무니점도가 증가되었고, BR 이 NR 보다 적은 allylic hydrogen 수를 가짐에 따라 t_{90} 이 증가하였다.¹³

2. Mechanical Properties, Crosslink Density and DIN Abrasion Loss

Mechanical properties 결과는 Figure 4와 Table 4에 나타내었고, crosslink density 결과는 Table 4에 나타내었다. NB20, NB30 컴파운드는 Ref. 컴파운드와 비교하여 발달된 structure의 carbon black (N234) 사용 및 BR blend 로 인해 높은 가교 밀도가 나타났고, BR blend 비율이 증가할수록 가교밀도가 향

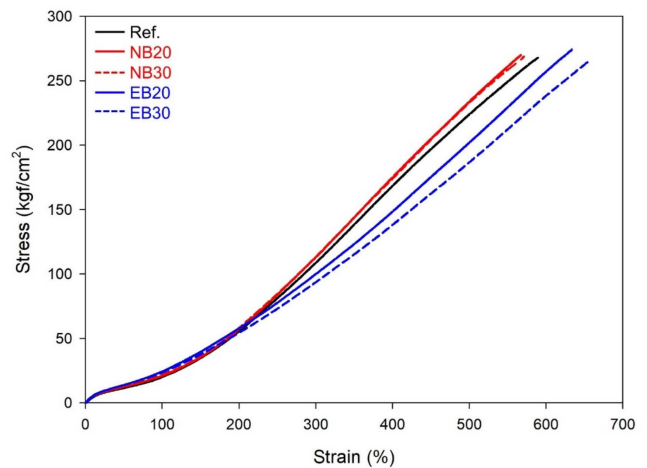


Figure 4. Stress-strain curves of the vulcanizates.

Table 3. Cure Characteristics and Mooney Viscosity of the Compounds

Compounds	NR / CB		NR / BR / CB		ENR-25 / BR / Silica	
	Ref.	NB20	NB30	EB20	EB30	
Mooney viscosity ($ML_{1+4}@100^\circ\text{C}$)	48.5	69.2	76.5	63.6	76.7	
t_{90} (min:sec)	8:09	8:32	8:50	11:26	12:10	
T_{\min} (N-m)	0.22	0.27	0.27	0.15	0.21	
T_{\max} (N-m)	1.38	1.47	1.56	1.54	1.70	
ΔT (N-m)	1.16	1.20	1.29	1.39	1.49	

Table 4. Mechanical Properties of the Vulcanizates

Compounds	NR / CB		NR / BR / CB		ENR-25 / BR / Silica	
	Ref.	NB20	NB30	EB20	EB30	
$M_{100\%}$ (kgf/cm ²)	20.1	20.9	21.9	24.3	23.5	
$M_{300\%}$ (kgf/cm ²)	108.6	112.6	113.1	100.2	93.5	
Elongation at break (%)	580	570	570	630	660	
Tensile strength (kgf/cm ²)	266	270	269	274	266	
Crosslink density (10^{-5} mol/g)	7.21	8.16	8.60	11.48	11.07	
DIN abrasion loss (mg)	90.3	46.3	31.7	45.5	28.7	

상되었다.^{14,15} EB20, EB30 컴파운드는 silica-ENR interaction에 의해 높은 가교밀도를 나타내었고, BR blend 비율 증가시에는 ENR의 감소로 인해 가교밀도가 조금 낮게 나타났다. 낮은 연신율에서의 $M_{100\%}$ 값은 컴파운드의 가교밀도에 따라 나타났으나, 실리카의 보강특성이 카본블랙보다 낮기 때문에 silica filled ENR 컴파운드는 높은 가교밀도에도 불구하고 $M_{300\%}$ 값이 낮게 나타났다.¹⁶

DIN abrasion test를 통해 컴파운드의 내마모성능을 평가하였고, 평가 결과는 Table 4에 나타냈다. 평가 결과 BR blend가 증가할수록 우수한 내마모성능을 나타내었다. 또한, EB20, EB30 컴파운드는 silica-ENR interaction에 의해 NB20, NB30 컴파운드보다 다소 우수한 내마모성능을 나타냈다.

3. Dynamic Viscoelastic Properties

Dynamic viscoelastic properties에서 $\tan \delta$ at 60°C 값은 tire의 rolling resistance (RR)를 나타내는 지표로서, 그 값이 낮을수록 fuel efficiency가 향상된다고 알려져 있다.¹⁷ Loss

modulus (E'') at 0°C 값은 tire의 wet grip 성능을 나타내는 지표이며, 그 값이 높을수록 wet grip 성능이 우수해진다고 알려져 있다.^{18,19}

Figure 5과 Table 5에 컴파운드의 dynamic viscoelastic properties 결과를 나타내었다. 고무 컴파운드는 T_g 부근에서 rubber chain의 hysteresis로 인해 높은 $\tan \delta$ 값을 나타낸다. DMA 측정 결과, BR blend 비율이 증가할수록 BR의 낮은 T_g 로 인해 컴파운드 T_g 가 약간 낮아지는 것을 확인하였다. ENR 컴파운드는 ENR의 높은 T_g 로 인해 NR 컴파운드보다 높은 T_g 를 나타냈고 그 결과 wet grip 성능이 우수하게 나타났다. 또한 연비성능의 평가 지표인 $\tan \delta$ at 60°C 값은 rubber의 hysteresis보다 filler의 재응집 및 파괴에 의한 hysteresis의 영향을 크게 받는다.⁶ 따라서 silane coupling agent에 의해 고무와 화학적 결합을 하는 silica는 carbon black에 비해 변형에 의한 hysteresis를 줄일 수 있어 우수한 연비성능을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁶ 따라서 silica filled ENR 컴파운드는 높은 T_g 를 가짐에도 carbon black filled NR 컴파운드보다 낮은 $\tan \delta$ at 60°C를 가져 우수한 연비성능을 나타냈다.

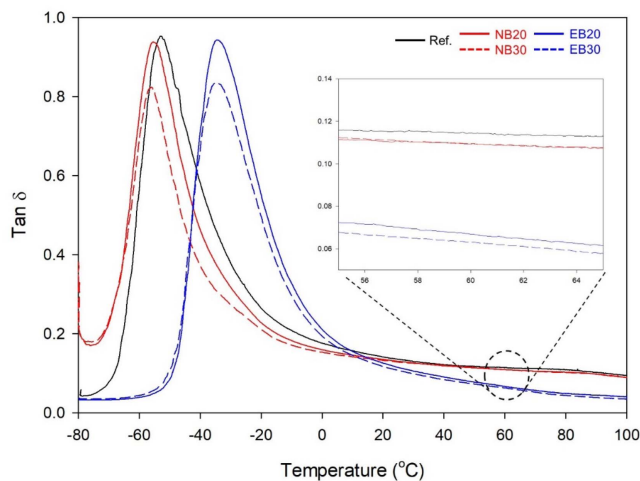


Figure 5. Temperature dependences of $\tan \delta$ for vulcanizates.

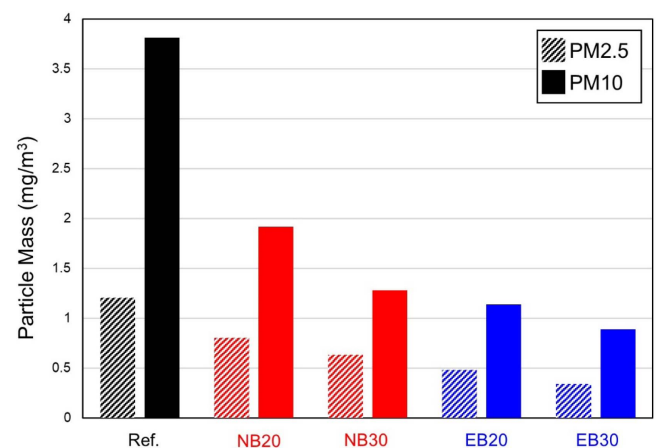


Figure 6. Wear particulate matters generated by rubber compounds abrasion.

Table 5. Viscoelastic Properties of Vulcanizates

Compounds	NR / CB		NR / BR / CB		ENR-25 / BR / Silica	
	Ref.	NB20	NB30	EB20	EB30	
T_g (°C)	-52.8	-55.5	-56.1	-34.4	-34.55	
Peak of $\tan \delta$	0.953	0.939	0.823	0.943	0.836	
E'' at 0°C (MPa)	4.01	3.84	3.04	22.81	17.38	
$\tan \delta$ at 60°C	0.114	0.109	0.110	0.067	0.063	

Table 6. Wear Particulate Matters Generated by Rubber Compounds Abrasion

Compounds	NR / CB		NR / BR / CB		ENR-25 / BR / Silica	
	Ref.	NB20	NB30	EB20	EB30	
PM2.5 (mg/m ³)	1.20	0.80	0.63	0.48	0.34	
PM10 (mg/m ³)	3.81	1.92	1.28	1.14	0.89	

4. Wear particulate matters generated by rubber compounds abrasion

Figure 6과 Table 6에 컴파운드 마모 시 발생하는 미세먼지 측정 결과를 나타냈다. 미세먼지 발생량은 내마모성능과 유사한 경향을 나타내었고, PM 2.5의 경향과 PM10의 경향은 유사하게 나타났다. BR blend 함량의 증가는 우수한 내마모성능으로 낮은 미세먼지 발생을 나타낸 것으로 판단된다. 또한 silica filled ENR 컴파운드는 silica와 ENR이 chemical interaction을 통해 강한 filler-rubber interaction을 나타내기 때문에 carbon black filled NR 컴파운드보다 크게 낮은 미세먼지 발생량을 나타냈다.

Conclusions

본 연구에서는 carbon black filled NR/BR blend 컴파운드와 silica filled ENR-25/BR blend 컴파운드의 BR blend 함량에 따라 TBR tread compound의 물성을 비교하였다.

컴파운드 마모 평가 결과, BR 함량이 증가할수록 내마모성능이 개선되는 것을 확인하였다. 또한 EB20, EB30 컴파운드는 ENR-silica interaction에 의해 NB20, NB30 컴파운드보다 우수한 내마모성능을 나타냈다.

동적점탄특성 측정결과, EB20, EB30 컴파운드는 ENR의 높은 T_g 로 인해 NB20, NB30 컴파운드 보다 wet grip 성능이 우수하게 나타났고, 실리카를 사용하였기 때문에 우수한 연비성능을 나타냈다.

미세먼지 발생량 측정결과, BR 이 증가함에 따라 내마모성능 개선으로 인해 미세먼지 발생량이 감소하였다. 또한 EB20, EB30 컴파운드는 ENR-silica interaction에 의해 NB20, NB30 컴파운드 보다 약간 개선된 내마모성능과 크게 낮은 미세먼지 발생량을 나타냈다.

Acknowledgements

This research was supported by the Ministry of Trade, Industry, and Energy Grant funded by the Korean Government [Project Number 20003901].

References

1. B. Rodgers, "Tire Engineering: An Introduction", CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2020.
2. J. Ejsmont and W. Owczarzak, "Engineering method of tire rolling resistance evaluation", *Measurement*, **145**, 144 (2019).
3. V. D. Veiga, T. M. Rossignol, J. D. S. Crespo, and L. N. Carli, "Tire tread compounds with reduced rolling resistance and improved wet grip", *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45334 (2017).
4. S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Natural Rubber-Silica Combinations for Low Rolling Resistance Truck Tyre Treads", *Rubber World*, 26-31 (2012).
5. M.-J. Wang, "Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520 (1988).
6. M.-J. Wang, P. Zhang, and K. Mahmud, "Carbon-Silica Dual Phase Filler, a new Generation Reinforcing Agent for Rubber: Part IX. Application to Truck Tire Tread Compound", *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 124 (2001).
7. S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Morphology of silica-reinforced natural rubber: The effect of silane coupling agent", *Rubber Chem. Technol.*, **88**, 359 (2015).
8. W. Dierkes, K. Sengloyluan, W. Kaewsakul, J. Noordermeer, K. Sahakaro, and A. Blume, "New Approaches to Increase the Compatibility of Natural Rubber and Silica for Reduction of Rolling Resistance of Truck and Bus Tires", *ITEC in Focus: Green Tire* (2019).
9. W. Kaewsakul, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and J. W. Noordermeer, "Optimization of Epoxidation Degree and Silane Coupling Agent Content for Silica-Filled Epoxidized Natural Rubber Tire Tread Compounds.", *Adv. Mater. Res.*, **844**, 243 (2014).
10. P. J. Martin, P. D. Brown, A. V. Chapman, and S. Cook, "Silica-reinforced epoxidized natural rubber tire treads-Performance and durability", *Rubber Chem. Technol.*, **88**, 390 (2015).
11. G. Ryu, D. Kim, S. Song, K. Hwang, B. Ahn, and W. Kim, "Effect of Epoxide Content on the Vulcanizate Structure of Silica-Filled Epoxidized Natural Rubber (ENR) Compounds", *Polymers*, **13**, 1862 (2021).
12. G. Ryu, D. Kim, S. Song, K. Hwang, and W. Kim, "Effect of the Epoxide Contents of Liquid Isoprene Rubber as a Processing Aid on the Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds", *Polymers*, **13**, 3026 (2021).
13. F. Amato ed., "Non-exhaust emissions: An urban air quality problem for public health; Impact and mitigation measures", Academic Press, Barcelona, Spain, 2018.
14. H. T. Chiu, W. C. Li, and P. A. Tsai, "A Study of Rheological Behavior and Compatibility of NR/BR Blends", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **45**, 845 (2006).
15. L. A. Wisojodharmo, R. Fidyarningsih, D. A. Fitriani, Indriasari, and H. Susanto, "The influence of natural rubber-butadiene rubber and carbon black type on the mechanical properties of tread compound", *IOP Conf. ser.: Mater. Sci. Eng.*, **223**, 012013 (2017).
16. I. J. Kim, D. Kim, B. Ahn, H. Lee, H. Kim, and W. Kim,

- “Vulcanizate Structures of NR Compounds with Silica and Carbon Black Binary Filler Systems at Different Curing Temperatures”, *Elast. Compos.*, **56**, 20 (2021).
17. 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”, *Compos. Interfaces*, **27**, 355 (2020).
18. S. Maghami, “Silica-Filled Tire Tread Compounds: An Investigation into the Viscoelastic Properties of the Rubber Compounds and Their Relation to Tire Performance”, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2016.
19. K. Suchiva, C. Sirisinha, P. Sae-Oui, and P. Thapthong, “Development of tyre tread compounds for good wet-grip: Effects of rubber type”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **526**, 012035 (2019).