

# 저분자량 액상 부타디엔 고무 연구 현황 및 타이어 트레드 컴파운드 적용 전망



**김동혁**  
한국타이어  
책임연구원



**김원호**  
부산대학교  
화학공학과 교수



**백현종**  
부산대학교  
고분자공학과 교수



**전흥배**  
광운대학교  
화학과 교수

## 1. 서론

최근 자동차 산업 패러다임 변화의 가장 큰 영향 요인은 친환경이며, 이로 인해 온실가스 감축을 위한 친환경 핵심기술로써 전기자동차가 부상하였다. EU는 2020년부터 평균 자동차 판매대수를 기준으로 차량 한 대당 이산화탄소 배출량이 95g/km을 넘지 못하도록 하는 규제를 도입하고, 이를 충족하지 못하면 초과 배출량 (1g/km) 마다 95유로의 벌금을 적용할 예정이다.<sup>1</sup> EU뿐만 아니라 미국, 일본 등 주요 자동차 소비국에서도 이와 비슷한 연비 규제가 시행될 예정이다. 이와 같이 세계각국의 온실가스 배출에 대한 규제 강화로 인해 자동차의 연비 향상에 대한 요구는 지속적으로 높아지고 있다.

기존의 내연기관 자동차에서 전기자동차로의 트렌드 변화로 인해 타이어 기술 또한 전기차의 성능 발현을 높일 수 있는 기술 개발에 집중하고 있다. 전기차는 제한된 배터리 용량 때문에 긴 주행거리를 확보하기 위해 타이어 구름 저항의 획기적인 감소가 필요하다. 또한, 배터리 무게로 인해 기존의 내연기관 자동차 대비 타이어에 높은 하중이 걸린다. 이로 인해 타이어는 고 하중에 견딜 수 있는 (high load capacity; HLC) 안전한 내구성을 확보해야 한다. 또한, 초반 가속 시 전기 모터에 의한 높은 토크로 인해 발생

되는 휠 슬립 (wheel slip) 방지를 위해 노면과의 우수한 그립 (grip) 성능을 확보해야 하며, 고 하중에 의한 마모 성능 저하를 방지하기 위해 내 마모 성능이 우수해야 한다.

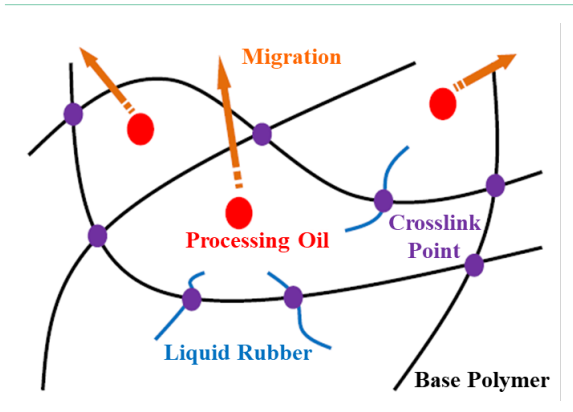


Figure 1. Migration of processing oil from vulcanizates.<sup>6</sup>

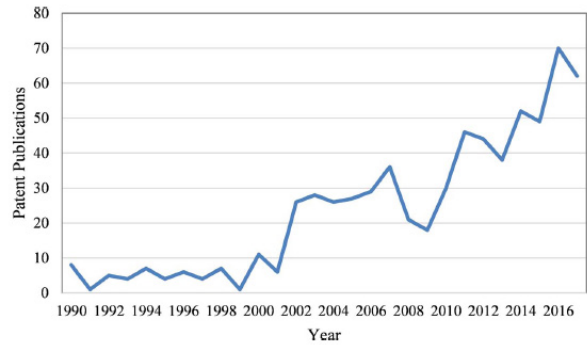


Figure 2. Number of patents including liquid rubbers in tires.<sup>14</sup>

## 2. 가공오일의 마이그레이션(migration) 현상

1995년부터 유럽의 가공 오일 생산업체와 타이어 제조업체들은 기존에 사용하던 highly aromatic oil (distilled aromatic extract, DAE) 이 발암성 물질인 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) 을 함유하고 있어, 이를 대체하기 위한 가공조제를 개발하기 시작하였다. 실제로 2010년 EU REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical) 규정에 따라 타이어 제조에서 DAE oils 의 사용이 금지되었고, treated distillate aromatic extract (TDAE) oil 과 같이 PAHs 함량이 적은 oil 이 대체 가공조제로 사용되고 있다.<sup>2,3</sup> 하지만 TDAE oil 이 적용된 가교물은 시간이 지남에 따라 TDAE oil 의 마이그레이션 (Figure 1)이 발생하여 컴파운드 물성이 하락하는 단점이 있다.<sup>4-6</sup> 이러한 문제들은 non-PAHs 이면서 마이그레이션 문제가 없는 새로운 가공조제에 대한 필요성을 제시하였다. 이에 대한 대안으로서 ‘액상 부타디엔 고무’ 에 대한 수요와 관심이 점차 증가하기 시작하였다.

### 3. 액상 부타디엔 고무의 합성 및 적용 연구

산업적으로 제조된 “액상 부타디엔 고무(liquid butadiene rubber; LqBR)”는 타이어 산업, 플라스틱 제품, 프린팅 잉크, 페인트, 코팅, 그리고 실란트(sealant) 분야에서 가황성 가소제(vulcanizable plasticizer)로 널리 사용되고 있다<sup>7</sup>. 저분자량 LqBR은 폴리디엔(polydiene) 구조이며, 일반적으로 고휘형 폴리머와 액상 가공조제 중간 수준의 분자량(1,000 ~ 50,000 g/mol)을 가지고 있다.<sup>8,9</sup>

액상 고무는 디엔(diene) 동종 중합체(homopolymer)뿐 아니라 diene과 비닐 방향족 단량체(vinyl aromatic monomer)의 공중합체(co-polymer) 또는 삼원 공중합체(ter-polymers)로 합성될 수도 있다. 최근에는 액상 고무에 석유 원료 단량체뿐 아니라 지속가능한 단량체도 사용되며, 이는 고휘형 폴리머와 유사한 방법으로 합성된다.<sup>10,11</sup>

리빙 음이온 중합 기술(Living anionic polymerization techniques)을 이용하면 폴리머 미세구조를 다양하게 제어할 수 있으며, 특히 공정 조건에 따라 비닐 함량을 10 ~ 90% 범위로 조절할 수 있다. 그리고 폴리머가 좁은 분자량 분포를 갖도록 하여 잘 조절된 거시구조(well-defined macrostructure)를 생성할 수 있다. 하지만 자유 라디칼 중합(free radical polymerization)으로 중합한 액상 고무 대비 점도가 높다는 단점이 있다. Zeigler-Natta-type 촉매의 경우, cis 함량이 높은 액상 고무를 제조하는데 사용되지만 미세구조(microstructure)와 변성(functionalization) 조절에 있어 자유도가 제한적이라는 단점이 있다.<sup>12</sup>

최초의 상업용 LqBR인 “Plastikator 32”는 1925년 독일에서 처음 생산되었고, 1950년부터 1960년 중반 사이에는 주요 폴리머 회사들(Dupont, Colorado Chemicals, Ricon)이 LqBR의 생산 기술을 개발하고 산업에서 적용하기 위한 연구를 시작하였다.<sup>13</sup> 1970년부터는 서유럽과 일본에서 코팅 및 잉크의 원료로 LqBR이 사용됨에 따라 시장 규모가 급속도로 증가하였다. 1990년 이후에는 고무산업에서 가소제, 가황 보조제(cure coagent), 그리고 타이어 트레드의 점탄성을 개선하는 용도로 LqBR이 사용되면서 그 관심이 크게 증가하였다. 특히, 타이어 산업에 적용하려는 연구가 지난 10년간 크게 증가하였는데(Figure 2), 이는 액상 폴리머 관련 특허 출원 수의 큰 증가폭으로 확인할 수 있다.<sup>14</sup>

## 4. 액상 부타디엔 고무 적용 타이어 트레드 컴파운드 연구

처음 액상 고무는 레이싱 타이어 트레드 컴파운드의 점탄성을 개선하는 용도로 매우 요긴하게 사용되었다. 높은 비닐 함량을 갖는 액상 고무는 원료 고무 (base polymer)로 사용된 고품량 비닐 styrene-butadiene rubber (SBR) 과 상용성이 우수하여 컴파운드 유리전이온도( $T_g$ ) 를 증가시켰으며, 레이싱 타이어의 히스테리시스 (hysteresis) 를 증가시켜 제동 성능을 극대화하였다. 더 나아가 승용차용 타이어의 제조에서도 LqBR 을 가공조제로 적용하려는 다양한 시도와 함께 적용 기술이 점진적으로 발전하였다. 특히, 일본의 Kuraray Co. Ltd. 에서는 미변성된 LqBR 의 비닐 함량을 최소화하여  $T_g$  를 크게 낮추었고, 고품 폴리머와 가교반응 시킴으로써 LqBR 의 마이그레이션이 감소함을 확인하였다.<sup>6</sup>

Sumitomo Rubber Industries in Japan 와 Continental AG in Germany 는 윈터 타이어 컴파운드에 낮은 비닐 함량의 LqBR 을 적용하여 저온에서의 점탄성 성능 (viscoelastic performance) 과 내마모성을 개선하였다.<sup>15,16</sup>

Hirata et al. 은 상업화된 미변성된 액상 고무를 가공조제로서 카본 블랙 충전 천연고무 (natural rubber; NR) 컴파운드에 적용하였고, 가공성 개선 및 마이그레이션 문제가 해결됨을 확인하였다.<sup>17</sup> 그러나 승용차 타이어 분야내에서 LqBR 의 적용 영역을 넓혀 가기 위해서는 LqBR 의 자유 사슬 말단 (free chain ends) 으로부터 기인하는 히스테리시스 문제 해결이 필수적이었다.

## 5. 변성 액상 부타디엔 고무의 합성 및 타이어 트레드 컴파운드 적용 연구

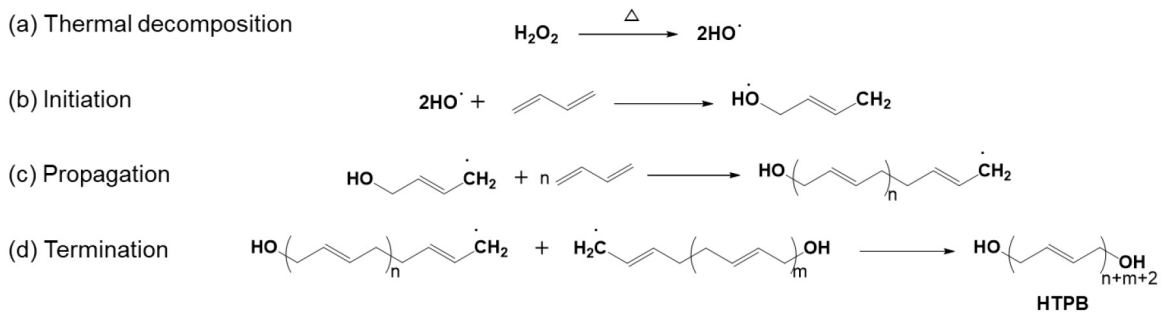
Non-PAH 가소제에 대한 관심과 동시에, 1993년 미쉐린 (Michelin)을 필두로 한 타이어 제조업체들은 온실가스 배출 저감을 위하여 기존의 카본블랙을 대체하여 실리카를 보강제로 사용하는 연구들을 진행하였다.<sup>18</sup> 소수성의 카본블랙과 달리, 실리카는 친수성의 표면 특성으로 인해 실란 커플링제를 사용하여 타이어 컴파운드의 제동과 구름저항 (rolling resistance) 을 개선하였으며, 이러한 filler technology 의 전환은 폴리머 사슬에 작용기를 도입하는 계기가 되었다.<sup>19-21</sup>

이러한 기술들을 기반으로 실란-변성 LqBR 은 2017년부터 상용화 되었으며,<sup>22,23</sup> 타이어 컴파운드에 적용된 연구들이 보고되었다.<sup>24-26</sup> Salort et al., 은 음이온 중합법으로 합성된 양말단 변성 (silane-terminated) LqBR 을 실리카 충전 컴파운드에 가공조제로 적용하여 기존 가공 오일의 대체 가능성을 확인하였다. 그리고 실리카와 실란 커플링제를 사용하지 않는 카본 블랙 충전 컴파운드에 양말

단 변성 LqBR 을 적용하여 self-condensation 을 통해 고분자량 네트워크 구조가 형성될 수 있음을 확인하였다.<sup>14</sup>

독일의 Evonik 社 는 자유 라디칼 중합법을 이용하여 양말단이 실란 작용기로 변성된 LqBR 을 합성한 연구 결과를 보고하였다.<sup>27,28</sup> Figure 3 에 나타낸 바와 같이, 퍼옥사이드 (peroxide) 개시제로부터 생성된 라디칼을 이용하여 부타디엔이 중합되고, 성장하는 BR 사슬이 커플링 반응에 의해 종결되면서 양말단이 hydroxyl 작용기를 갖는 LqBR 로 중합된다. 이후 hydroxyl 작용기를 아이소시아네이트 (isocyanate) 실란과 반응시켜 양 말단에 triethoxysilyl 작용기를 갖는 LqBR 이 합성된다. 이러한 반응은 2단계로 진행이 되기 때문에 정제 및 합성 과정이 필수적이다. 또한, Hogan et al. 은 alkoxy, amino, cyano, sulfonyl, epoxy groups, and halogen atoms 등으로 변성된 LqBR 이 실리카 표면에 존재하는 실리놀 작용기와 화학적 결합을 형성할 수 있기 때문에 컴파운드 물성이 더욱 향상될 수 있다고 보고한 바 있다.<sup>19,21</sup>

## 1. Polymerization of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB)



## 2. Synthesis of silane-modified polybutadiene

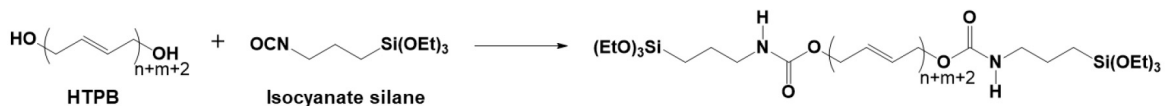


Figure 3. Reaction mechanism of the silane-modified polybutadiene.<sup>27,28</sup>

## 6. 액상 부타디엔 고무의 구조-물성 상관관계 연구 현황

타이어의 성능이 폴리머의 거시구조(분자량, 분자량 분포, 고분자 결가지 사슬 등)와 미세구조(스타이렌 함량, 비닐 함량 등)에 크게 의존하므로 타이어에서 요구되는 일련의 성능인자들을 만족시키기 위한 폴리머의 분자특성과의 관계를 이해하는 것은 대단히 중요하다. 그러나, 앞선 대부분의 연구에서는 직접 합성한 것이 아닌 상용화된 LqBR 을 사용하였고, 이에 따라 거시/미세구조, 변성 조절에 있어서 LqBR 의 구조가 매우 한정적이었다. 이로 인해 LqBR 이 컴파운드 내에서 작용하는 메커니즘과 물성 결과에 대한 본질적인 이유를 설명하지 못하였다. 특히, LqBR 에 작용기를 도입하는 합성법은 고도의 기술을 필요로 하며, 이렇게 합성된 변성 LqBR 을 타이어 트레드 컴파운드에 적용한 연구는 매우 부족한 상황이다.

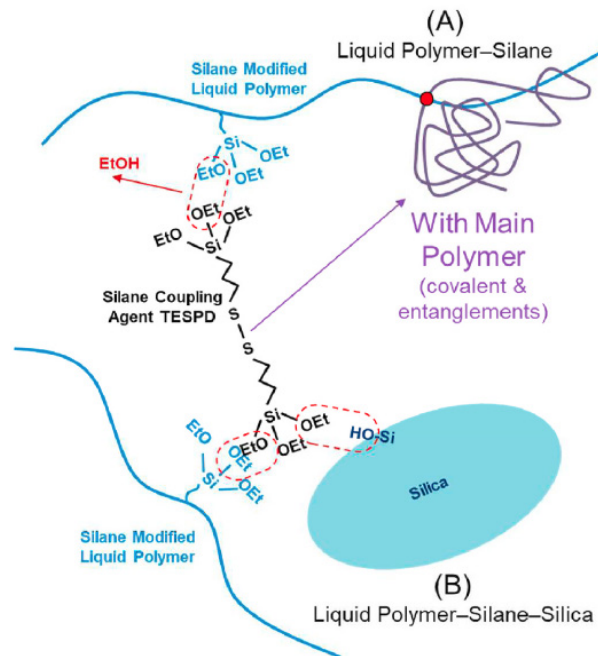


Figure 4. Possible reaction between the LqBR, silica and base polymer.<sup>30</sup>

Kim et al. 은 음이온 중합법을 이용하여 비닐 함량이 다른 중심 변성된 LqBR (center-functionalized; C-LqBR, 에톡시 작용기를 갖는) 을 합성한 연구 결과를 보고하였다.<sup>29</sup> 그리고 C-LqBR 을 실리카 충전 컴파운드에 TDAE oil 을 일부 대체 투입하여 비닐 함량이 컴파운드의 물성에 미치는 영향을 확인하였다. C-LqBR 은 vinyl 함량이 증가함에 따라 C-LqBR 내에 존재하는 알릴 자리 수소 (allylic hydrogen) 개수가 감소하여 최적 가황 시간 ( $t_{90}$ ) 이 증가하는 경향을 나타내

었다. 그리고 C-LqBR 의 비닐 함량이 증가함에 따라 컴파운드  $T_g$  가 증가하여 TDAE 컴파운드 대비 스노우 제동 및 내마모 성능은 하락하는 반면, 젖은 노면 제동 성능은 개선되었다. 자세한 결과는 Table 1 에 제시하였다.

Table 1. Effect of vinyl content of the C-LqBR on the performance of silica filled compounds.

Types of processing aids	Payne effect	Extraction resistance	Abrasion resistance	Rolling resistance (Tan $\delta$ at 60 °C)	Wet traction ( $G''$ at 0 °C)	Snow traction ( $G'$ at -30 °C)
TDAE oil (Reference)	M	B	M	M	M	M
9%	G	E	E	B	W	E
27%	G	E	G	B	B	G
51%	G	E	G	B	M	M
70%	G	E	M	B	M	B

E: Excellent, G: Good, M: Moderate, B: Bad. W: Worst.

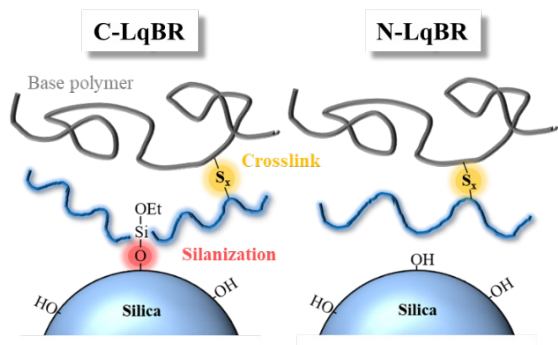


Figure 5. Possible reaction mechanism between the LqBR, silica and base polymer.

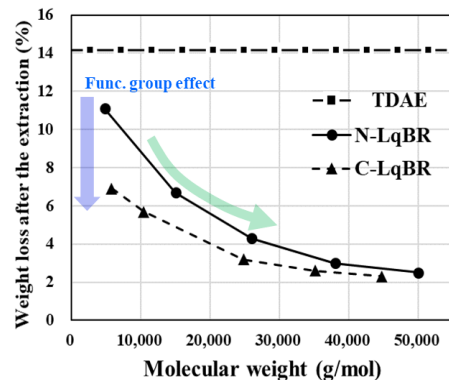


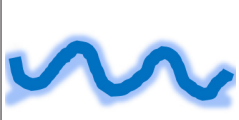
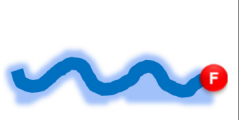
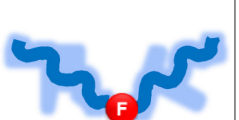
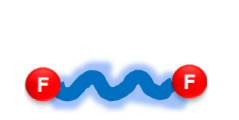
Figure 6. Weight loss after the extraction of the vulcanizates as a function of the molecular weight of LqBR.

Gruendken et al. 은 실란 그래프트된 LqBR 을 실리카 충전 컴파운드에 적용하여 컴파운드 내 다른 재료와의 상호작용을 규명하였다.<sup>30</sup> Figure 4 에 나타난 바와 같이, 실란 그래프트된 LqBR 이 실리카, 실란 그리고 고무와 네트워크 구조를 형성하여 실리카 표면을 소수화 시킨다고 보고하였다. 그리고 원료고무 - LqBR - 실리카 간의 커플링된 구조로 인해 가황특성에서의 토크값과 가교밀도가 증가하는 결과를 나타내었다.

Kim et al. 은 음이온 중합법을 이용하여 다양한 분자량을 갖는 미변성된 LqBR (non-functionalized; N-LqBR) 과 중심 변성된 LqBR (center-functionalized; C-LqBR, 에톡시 작용기를 갖는) 을 합성한 연구 결과를 보고하였다.<sup>31</sup> 그리고 이를 TDAE oil 의 일부를 대체할 가공조제로 적용하여 실리카 충전 solution-SBR 컴파운드를 제조하였으며, 타이어 트레드 컴파운드의 성능에 영향을 미치는 물성들을 평가하여 LqBR 의 분자량 및 변성 유무의 효과를 확인하였다. 컴파운드 내에서 예상되는 LqBR 의 거동을 Figure 5 에 나타내었다. C-LqBR 은 작용기에 의해 실리카 분산이 개선되어 낮은 Payne effect 및 무니 점도 (Mooney viscosity) 를 나타내었다. N-LqBR 은 가류 시, 황을 소모하여 TDAE oil 컴파운드보다 낮은 델타 토크( $\Delta T$ ;  $T_{max} - T_{min}$  in MDR), 가교밀도 값을 나타내었다. 반면, C-LqBR 은 커플링 반응을 형성함에 따라 N-LqBR 컴파운드보다 가교밀도가 증가하고, 기계적 물성이 향상되었다. 그리고 가교물의 마이그레이션을 예측하기 위해 유기용매를 이용하여 가교물로부터 추출되는 유기물의 양을 측정한 결과, LqBR 의 분자량이 클수록 원료 고무와의 가교결합에 유리하여 추출량이 감소하였다 (Figure 6). 게다가 LqBR 은 컴파운드  $T_g$  를 크게 낮추어 TDAE oil 컴파운드 대비 스노우 제동 및 내마모 성능이 개선되었다. 반면, 에너지 손실 특성의 경우, LqBR 의 자유 사슬 말단으로부터 기인한 히스테리시스 손실 영향이 지배적임을 확인하였다.

또한 Kim et al. 은 후속 연구에서 작용기 위치가 서로 다른 미변성 LqBR (non-functionalized; NF-LqBR), 단말단 변성 LqBR (mono-functionalized; MF-LqBR), 중심 변성 LqBR (center-functionalized; CF-LqBR), 그리고 양말단 변성 LqBR (di-functionalized; DF-LqBR) 을 음이온 및 자유 라디칼 중합법으로 합성한 연구 결과를 보고하였다.<sup>32</sup> 그리고 합성된 LqBR 들을 가공조제로서 적용하여 실리카 충전 고무 컴파운드를 제조하고, LqBR 의 작용기 위치 및 자유 사슬 말단 개수가 컴파운드의 물성과 히스테리시스에 미치는 영향을 확인하였다 (Table

Table 2. Polymerization of LqBR with different position of functional group

Types of LqBR	Non functional-LqBR (NF-LqBR)	Mono functional-LqBR (MF-LqBR)	Center functional-LqBR (CF-LqBR)	Di functional-LqBR (DF-LqBR)
Structure				
Free chain end	2	1	2	0



2). 물성 평가 결과, 변성된 LqBR 은 수력학적 부피 (hydrodynamic volume) 가 작고 작용기가 많을수록 낮은 Payne effect 를 나타내었다. NF-LqBR 은 가류 시, 황을 소모하여 TDAE oil 컴파운드보다 낮은  $\Delta T$  값을 보이는 반면, 변성 LqBR 은 작용기가 실리카 표면에 고정될 뿐만 아니라 원료 고무와 가교반응을 통해 화학적 결합을 형성함에 따라 NF-LqBR 대비 높은  $\Delta T$  값을 나타내었다. 유기물 추출량은 LqBR 의 작용기가 많을수록 감소하였다. 그리고 변성된 LqBR 의 자유 사슬 말단 개수가 감소할수록 히스테리시스 손실 영향이 감소함을 확인하였다. 이 결과는 타이어 트레드 컴파운드의 내마모성과 연비성능을 크게 향상시키며, 경시 변화에 따른 물성 저하를 방지할 수 있는 LqBR 의 최적 구조가 양말단 변성된 구조임을 보여준다. 자세한 결과는 Table 3 에 나타내었고, 컴파운드 내에서 양말단 변성 LqBR 의 예상 거동을 Figure 7 에 제시하였다.

Table 3. Effect of functional group position of the LqBR on the performance of silica filled compounds.

Types of processing aids	Payne effect	Extraction resistance	Mechanical property ( $M_{300}$ )	Abrasion resistance	Rolling resistance (Tan $\delta$ at 60 °C)	Snow traction ( $G'$ at -30 °C)
TDAE oil (Reference)	M	B	M	M	M	M
NF-LqBR	M	M	B	G	W	G
MF-LqBR	G	G	M	G	B	G
CF-LqBR	G	G	M	E	B	E
DF-LqBR	E	E	E	G	G	E

E: Excellent, G: Good, M: Moderate, B: Bad. W: Worst.

## 7. 결론 및 향후 전망

최근 타이어 시장에서 요구하는 연비 절약 및 마모 성능을 동시에 개선하는 재료로 변성 액상 부타디엔 고무를 사용하는 연구가 지난 20년간 크게 증가하였다. 특히 양말단 변성 부타디엔 고무의 경우, LqBR 의 자유 사슬 말단으로부터 기인하는 히스테리시스 손실을 줄이고, 타이어 물성의 트레이드 오프 (trade-off) 문제를 해결할 수 있다. 연구에서 제시된 결과들은 액상 부타디엔 고무가 적용된 타이어 제조에 필요한 최적의 액상 부타디엔 고무 설계의 기반을 마련해줄 것이라

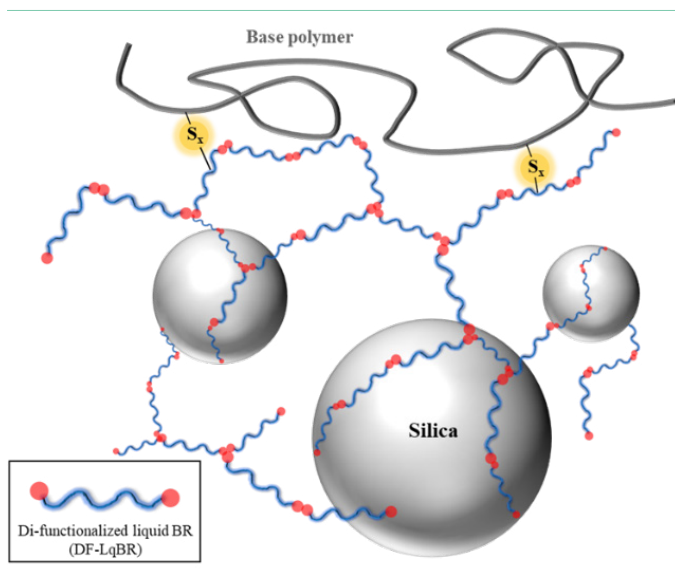


Figure 7. Conceptual diagram of di-functionalized liquid BR (DF-LqBR) in the compound.

기대된다. 한편, 국내에서는 액상 부타디엔 고무가 생산되지 않아서 전량 수입에 의존하고 있으며 미국, 일본, 독일은 변성 부타디엔 고무 합성 기술 선점으로 인해 시장지배력이 높은 추세이다. 따라서 국내에서도 변성 부타디엔 고무 합성 기술을 확보하여 생산 기술을 자립화할 수 있다면, 핵심소재 기술 확보로 대외의존도를 완화시킴으로써 국가 주력 및 신사업 경쟁력 제고에 기여할 수 있을 것이라 판단된다. 또한, 양말단 변성 액상 부타디엔 고무는 이중 결합을 갖는 사슬과 말단의 작용기로 인해 고반응성 바인더, 실란트, 코팅, 접착제 그리고 무기 충전제 분산제 등 산업 전반에 걸쳐 다양한 적용이 가능할 것으로 예상된다.

## 8. Reference

- [1] International Council on Clean Transportation, Global Comparison of Passenger Car and Light- commercial Vehicle Fuel Economy/GHG Emissions Standards (February 2014)
- [2] Eur-Lex. <https://eurlex.europa.eu/LexUriServ.v/LexUriServ.do?ri=OJ:L:2005:323:0051:0054:EN:PDF>.
- [3] Ezzoddin, S., Abbasian, A., Aman Alikhani, M., Ganjali, S. T. “The influence of non-carcinogenic petroleum-based process oils on tire compounds performance” *Iran. Polym. J.*, 22, 9, 697–707 (2013).
- [4] Nakazono, T. Matsumoto, A. “Mechanical properties and thermal aging behavior of styrene-butadiene rubbers vulcanized using liquid diene polymers as the plasticizer” *J. Appl. Polym. Sci.*, 118, 2314-2320 (2010).
- [5] Kataoka, T., Zetterlund, P. B., Yamada, B. “Effects of storage and service on tire performance: Oil component content and swelling behavior” *Rubber Chem. Technol.*, 76, 507-516 (2003).

- [6] Gruendken, M. "Liquid Rubber for Safer and Faster Tires" In Proceedings of the Tire Technology Expo 2018, Hannover, Germany, 14–16 February 2017.
- [7] Gruendken, M., Velencoso, M. M., Hirata, K., & Blume, A. "Structure-property relationship of low molecular weight 'liquid' polymers in blends of sulfur cured SSBR-rich compounds." *Polym. Test.*, 87 (2020): 106558
- [8] Kuraray liquid rubber, last access date: February 20th, 2019, <https://www.elastomer.kuraray.com/downloads/product-brochures/>.
- [9] Luxton, A. R. "The preparation, modification and applications of nonfunctional liquid polybutadienes" *Rubber Chem. Technol.*, 54, 3, 596-626 (1981).
- [10] Yoo, T., Henning, S. K. "Synthesis and characterization of farnesene-based polymers." *Rubber Chem. Technol.* 90, 2, 308 (2017).
- [11] Hirata, K., Moriguchi, N., Sasaki, H., Koda, D., Kanbara, H., Kuwahara, S., Chapman B., Tran, H., Iacoponi, J., Pillari, L., McPhee, D. *Rubber World* 256, 50 (2017).
- [12] Ozawa, Y., Takata, T. "Synthesis and property of end-functionalized poly (cis-1, 4-butadiene) and its application to rubber compound" *J. Appl. Polym. Sci.* 136, 47985 (2019).
- [13] Roh- und Hilfsstoffe in der Gummiindustrie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2.2, 1968, p. 22. Leipzig, Germany
- [14] Salort, F.; Steven, K. Henning. Silane-terminated liquid poly (butadienes) in tread formulations: A mechanistic study. *Rubber Chem. Technol.*, 94, 1, 24–47 (2020).
- [15] Ikeda, K. "Bio Liquid Polymer for Winter Tires" In Proceedings of the Tire Technology Expo 2018, Hanover, Germany, 20–22 February (2018).
- [16] Sierra, V.P., Wagemann, J., Van De Pol, C., Kendziorra, N., Herzog, K., Recker, C., Mueller, N. "Rubber Blend with Improved Rolling Resistance Behavior" U.S. Patent 9,080,042 (2015).
- [17] Hirata, J.K. "Effects of crosslinkable plasticizers" *RFP Rubber Fibers Plast. Int.*, 6, 212–215 (2011).
- [18] Choi, S. "Improvement of the filler dispersion in silica-filled SBR compounds using low molecular weight polybutadiene treated with maleic anhydride" *Elastomers Compos.*, 41, 10–18 (2006).
- [19] Hogan, T.E., Hergenrother, W.L., Tallman, M. "Amine-Containing

- Alkoxysilyl-Functionalized Polymers” U.S. Patent 8,148,486. (2012).
- [20] Hsu, W.L., Halasa, A.F. “Rubbers Having Improved Interaction with Silica” U.S. Patent 5,652,310. (1997).
- [21] Taniguchi, K., Tsukimawashi, K., Kobayashi, N., Tadaki, T. “Conjugated-diolefin (co) polymer rubber and process for producing the same” U.S. Patent 7,528,199. (2009).
- [22] Cray Valley, Technical Data Sheet, Ricon 603, June 2017, <http://www.crayvalley.com/docs/tds/ricon-603-.pdf?sfvrsn=2>
- [23] Evonik. “Less Fuel and Lower CO2 Emissions with POLYVEST ST Tires” 13 February 2017, <https://coatings.evonik.com/en/less-fuel-and-lower-co2-emissions-with-polyvest-st-tires-100233.html>
- [24] Herpich, R., Fruh, T., Heiliger, L., Schilling, K. “Silica gel-containing rubber compounds with organosilicon compounds as compounding agent” U.S. Patent Application No. 90/951,034, (2002).
- [25] Takuya, H., Tochiro, M., Sumitomo Rubber Ind. J. Patent 2,005,146,115 (2003).
- [26] Satoyuki, S., Chikashi, Y., Yokohama Rubber Co. Ltd., JP 2,005,350,603 (2005).
- [27] Beierlein, C. "Process for polymerization of a diene." U.S. Patent Application No. 13/903,546 (2013).
- [28] Haberkorn, N. "Improving the rolling resistance of diene rubber tires by means of silane-modified polybutadienes." U.S. Patent No. 10,487,195. (2019).
- [29] Kim, D., Ahn, B., Ryu, G., Hwang, K., Song, S., & Kim, W. “Effect of Vinyl Group Content of the Functionalized Liquid Butadiene Rubber as a Processing Aid on the Properties of Silica Filled Rubber Compounds.” *Elastomers and Compos.*, 56, 3, 152-163 (2021).
- [30] Gruendken, M., Velencoso, M. M., Koda, D., & Blume, A. “Silane-modified low molecular weight ‘liquid’ polymers in sulfur cured mixtures of styrene-butadiene copolymers and silica” *Polym. Test.*, 93, 106997 (2021).
- [31] Kim, D., Ahn, B., Kim, K., Lee, J., Kim, I. J., & Kim, W. “Effects of Molecular Weight of Functionalized Liquid Butadiene Rubber as a Processing Aid on the Properties of SBR/Silica Compounds” *Polymers*, 13, 6, 850

(2021).

- [32] Kim, D., Yeom, G., Joo, H., Ahn, B., Paik, H. J., Jeon, H., & Kim, W. “Effect of the Functional Group Position in Functionalized Liquid Butadiene Rubbers Used as Processing Aids on the Properties of Silica-Filled Rubber Compounds.” *Polymers*, 13,16, 2698 (2021).