



## Influence of Microstructure and Extender Oil on Cure Characteristics of Solution SBR Compounds

Eunah Ko and Sung-Seen Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received February 26, 2015, Revised March 18, 2015, Accepted April 3, 2015)

**Abstract:** Cure characteristics of non-oil-extended solution SBR (S-SBR\_NO) and oil-extended solution SBR (S-SBR\_EO) compounds reinforced with silica/carbon black were investigated. Minimum and maximum torques of S-SBR\_EO compounds were much smaller than those of S-SBR\_NO ones. Delta torques of S-SBR\_NO compounds were greater than those of S-SBR\_EO ones, and that of S-SBR\_NO compound increased with increase in the 1,2-unit content. Optimum cure time ( $t_{90}$ ) of S-SBR compound decreased with increase in the 1,4-unit content, whereas it increased with increase in the 1,2-unit content. Cure rate index of S-SBR compound increased with increase in the 1,4-unit content, whereas it decreased with increase in the 1,2-unit content. Comparing cure characteristics of S-SBR\_NO and S-SBR\_EO compounds with the same 1,2-unit content,  $t_{90}$ s of S-SBR\_EO compounds were longer than those of S-SBR\_NO ones and cure rate indices of S-SBR\_EO compounds were smaller than those of S-SBR\_NO ones.

**Keywords:** solution SBR, microstructure, bound rubber, cure characteristics

### Introduction

스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR)는 스티렌과 부타디엔의 공중합체로서 가장 널리 사용하는 합성고무이며, 스티렌과 부타디엔(1,2-unit와 1,4-unit) 함량에 따라 그 특성이 결정된다.<sup>1-3</sup> SBR은 중합방법에 따라 유화중합 SBR (emulsion SBR, E-SBR)과 용액중합 SBR (solution SBR, S-SBR)로 분류한다. 일반적으로 S-SBR의 1,2-unit 함량이 더 높고 다양한 미세구조를 갖는다.<sup>2,3</sup> S-SBR은 E-SBR보다 우수한 내마모성(wear resistance), 굽힘저항(flex resistance), 구름저항(rolling resistance)을 보이므로 타이어 제조에 많이 사용하고 있다.<sup>4-8</sup> 타이어 이외에 SBR은 호스, 신발, 벨트 등 다양한 제품 제조에 사용된다.<sup>9</sup>

SBR 중 분자량이 매우 높은 것에는 신전유(extender oil)를 첨가하여 가공성을 개선한다. 신전유를 비롯한 공정 오일은 고무 배합물의 점도와 탄성을 줄이고 가공성을 향상시킨다. 아로마틱계 오일(aromatic oil)은 SBR이나 NR과 같은 고무 배합물과 상용성이 좋기 때문에 타이어 제조에 많이 사용하였으나, 다핵성방향족 화합물(polycyclic aromatics, PCA)의 유해성으로 인해 PCA의 함량이 3 wt% 이하인 것을 사용하고 있다.<sup>10,11</sup> 오일은 가교특성에 영향을 미치는데, 특히 오일을 첨가하면 가교속도가 느려진다고 알려져 있다.<sup>12</sup>

고무의 미세구조는 고무 배합물이나 가교물의 특성에 영향을 준다. 고무 종류에 따라 그 특성이 달라짐은 물론이고 공중합체(copolymer)의 경우에는 조성비에 따라 그 특성을 달리한다. SBR은 다양한 조성을 가질 수 있으며, 그 미세구조에 따라 충전제와의 상호작용이 달라져 결합고무(bound rubber) 함량이나 가교밀도 그리고 물성 등이 달라질 수 있다.<sup>13-15</sup> 고무 종류에 따라 고무 배합물의 가교 특성이 다르게 나타나는데, 범용 고무인 NR, SBR, BR 배합물 중 NR의 스코치시간과 최적가황시간이 가장 짧고 SBR이 가장 길다고 알려져 있다.<sup>16</sup> 가교속도는 allylic proton의 수와 관련이 있는 것으로 알려져 있으며, NR의 가교속도가 가장 빠르고 그 다음이 BR이고 SBR이 가장 느리다.<sup>16,17</sup> SBR/BR 블렌드 배합물에서 스티렌이나 1,2-unit 함량이 많아질수록 가황속도가 느려진다는 보고도 있다.<sup>18</sup>

고무의 종류 이외에 가교 특성에 영향을 미치는 인자로는 고무 분자량, 충전제 종류와 함량 그리고 가교 시스템 등을 들 수 있다.<sup>19,20</sup> 실리카 배합물의 경우 실리카 함량이 가교 특성에 영향을 미치는데, 실리카 함량이 50 phr 이상이면 강한 filler-filler interaction으로 인하여 silica aggregate가 형성되고 최소토크( $T_{min}$ )와 델타토크( $\Delta T$ )가 증가한다.<sup>20</sup> 실리카/카본블랙 혼합 고무 배합물에서는 실리카 함량이 증가할수록 강한 filler-filler interaction으로 인해  $\Delta T$ 와  $T_{min}$  값이 증가한다.<sup>19</sup> 실리카 표면에는 다량의 실란올기가 있어서 가황촉진제가 실리카 표면에 흡착되어 가교시간이 길어진다.<sup>20,21</sup> 가교 특성은 배

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

합순서에 의해서도 영향을 받으며, 카본블랙을 나중에 첨가할수록 최대 토크( $T_{max}$ ) 값이 감소한다.<sup>22</sup>

본 연구에서는 신전유를 포함하지 않은 S-SBR (S-SBR\_NO) 과 신전유가 함유된 S-SBR (S-SBR\_EO)을 각각 5종씩 사용하여 실리카 SBR 배합물을 제조하였으며, 가교 특성을 조사하였다. 사용한 S-SBR은 모두 미세구조가 다른 것을 사용하였으며, 5가지 S-SBR\_EO의 신전유 함량은 모두 37.5 phr로 동일하다. 실험 결과를 단량체의 화학적 특성으로 비교하기 위해, 미세구조를 무게비(wt%)가 아닌 몰비(mol%)로 하여 가교 특성을 조사하였다.

## Experimental

S-SBR\_NO 5종과 S-SBR\_EO (신전유 함량 37.5 phr) 5종을 사용하였다. S-SBR의 미세구조는 액체 H-NMR로 분석하여 결정하였다. S-SBR\_NO 5종의 1,2-unit 함량 범위는 47.3~54.4 mol%이고 1,4-unit 함량 범위는 33.2~40.5 mol%이다. S-SBR\_EO 5종의 1,2-unit 함량 범위는 28.5~54.3 mol%이고 1,4-unit 함량 범위는 30.9~47.5 mol%이다. 본 연구에서 사용한 S-SBR\_NO 5종과 S-SBR\_EO 5종의 질량평균분자량( $M_w$ )은 각각 70만 이하와 80만 이상이다. S-SBR 배합물은 실리카(50 phr), 실란커플링제(4 phr), 카본블랙(10 phr), 스테아린산(2 phr), 산화아연(4 phr), 노화방지제(HPPD, 2 phr), 왁스(2 phr), 가황촉진제(TBBS, 2 phr), 그리고 황(1.5 phr)으로 이루어졌다. S-SBR의 종류를 제외한 모든 성분의 종류와 함량은 동일하다.

S-SBR 배합물은 Kneader type mixer (Moriyama Co., Japan)와 two roll mill을 사용하여 제조하였다. S-SBR 배합물의 가교 특성은 rheometer를 이용하여 170°C에서 측정하였다. 최소토크( $T_{min}$ ), 최대토크( $T_{max}$ ), 스킵시간( $t_2$ ), 최적가황시간( $t_{90}$ ) 등을 레오커브로부터 얻었다. 가교밀도와 관련이 있는 델타토크( $\Delta T$ )는 최대토크 값과 최소토크 값의 차이( $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ )로 구하였다. 가교속도계수(cure rate index, CRI)는 식 (1)로 구하였다.

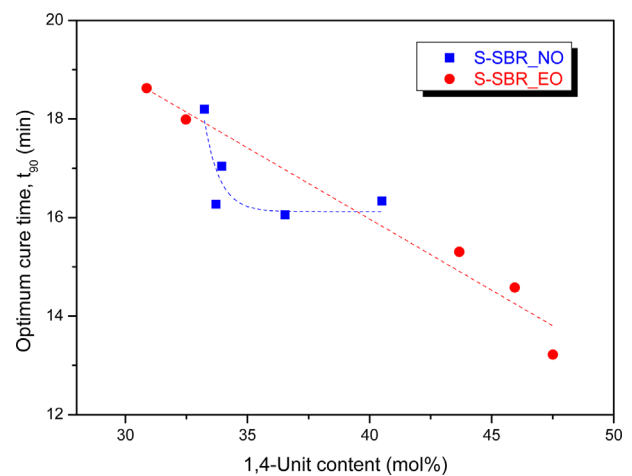
$$\text{Cure rate index (CRI)} = \frac{100}{t_{90} - t_2} \quad (1)$$

## Results and Discussion

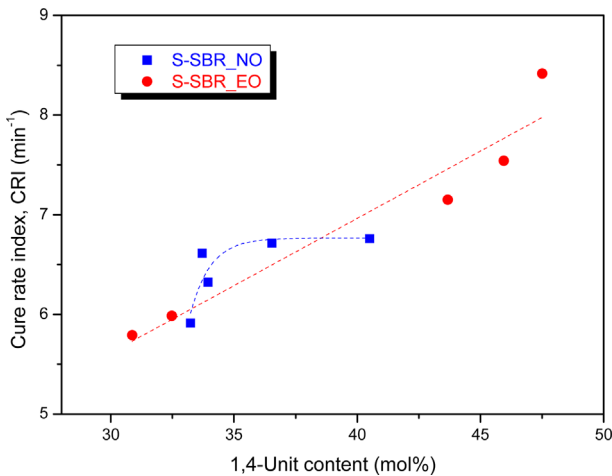
$T_{min}$ ,  $T_{max}$ ,  $t_2$ ,  $t_{90}$ ,  $\Delta T$ , CRI 등 가교 특성 인자들을 S-SBR의 미세구조인 1,4-unit 함량, 1,2-unit 함량, 그리고 스티렌 함량으로 도식하여 경향성이 있는 요소들을 조사하였다. 그 결과, 스티렌 함량에 따른 가교 특성 인자들의 변화에는 특별한 경향을 잘 보이지 않았으며, 1,4-unit 함량과 1,2-unit 함량에 따른 가교 특성 인자들의 변화에서는 경향성이 있는 것들을 찾을 수 있었다.  $T_{min}$ ,  $T_{max}$ ,  $t_2$ 는 S-SBR의 미세구조에 따라 특

별한 경향을 잘 나타내지 않았으나,  $t_{90}$ ,  $\Delta T$ , CRI는 1,4-unit 함량과 1,2-unit 함량에 따라 특별한 경향을 보였다. S-SBR\_NO 배합물의  $t_2$ 는 1.15~1.54 초이고 S-SBR\_EO 배합물의  $t_2$ 는 1.28~1.36 초로 신전유에 따른 차별성을 보이지 않았다. 하지만 S-SBR\_NO 배합물과 S-SBR\_EO 배합물의  $T_{min}$ 과  $T_{max}$ 에는 뚜렷한 차이를 보였다. S-SBR\_NO 배합물의  $T_{min}$ 은 0.39~0.55 N·m이고 S-SBR\_EO 배합물의  $T_{min}$ 은 0.26~0.32 N·m로 신전유가 포함된 S-SBR\_EO 배합물의  $T_{min}$ 이 S-SBR\_NO 배합물의  $T_{min}$ 보다 크게 낮았다. 또한, S-SBR\_NO 배합물의  $T_{max}$ 는 2.21~2.65 N·m이고 S-SBR\_EO 배합물의  $T_{max}$ 는 1.11~1.23 N·m로 신전유가 포함된 S-SBR\_EO 배합물의  $T_{max}$ 도 S-SBR\_NO 배합물의  $T_{max}$ 보다 크게 낮았다. 이는 다량의 신전유에 의해 고무사슬 간, 충전제 간, 고무와 충전제 간 마찰이 줄어들었고 윤활 작용이 활발하게 일어났기 때문으로 해석할 수 있다. 고무배합물 내 오일은 점성과 탄성을 낮춰주고 고분자 사슬의 얽힘(entanglement)을 줄여준다. 또한 오일은 고무배합물 내에서 충전제의 분산성을 향상시켜 충전제 간의 상호작용을 줄여준다. 이러한 이유로 오일은 고무 배합물의 토크 값을 줄여주는 역할을 한다.<sup>22</sup>

Figures 1~6에 1,4-unit 함량과 1,2-unit 함량에 따른  $t_{90}$ , CRI,  $\Delta T$ 의 변화를 나타내었다. 신전유의 영향을 비교하기 위해 S-SBR\_NO 배합물과 S-SBR\_EO 배합물의 결과를 한 도식에 함께 나타내었다. Figure 1은 1,4-unit 함량에 따른  $t_{90}$ 의 변화를 도식한 것이다. 신전유 함유에 무관하게 전체적으로 1,4-unit 함량이 증가할수록  $t_{90}$ 이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 SBR을 구성하는 3가지 단위체(1,4-unit과 1,2-unit 그리고 스티렌) 중 황가교에 참여할 수 있는 allylic proton의 수가 1,4-unit가 4개로 가장 많기 때문이다. 1,2-Unit의 allylic proton의 수는 1개이고 스티렌 단량체에는 allylic proton이 없다. 가교 반응에



**Figure 1.** Variations of optimum cure time ( $t_{90}$ ) of the S-SBR compounds with the 1,4-unit content (mol%). Squares and circles indicate non-oil-extended S-SBR (S-SBR\_NO) and oil-extended S-SBR (S-SBR\_EO) compounds, respectively.

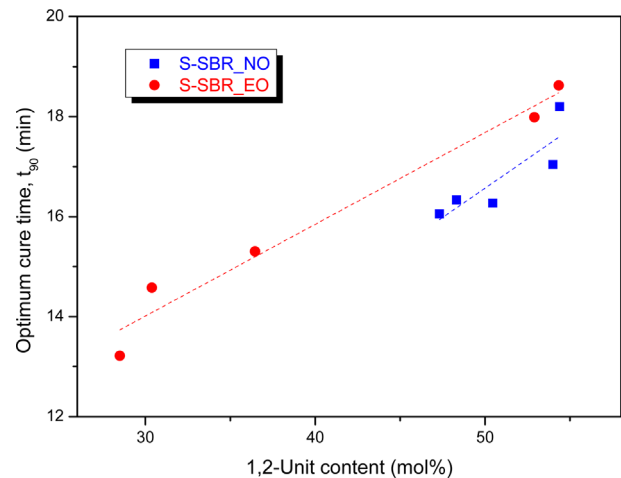


**Figure 2.** Variations of cure rate index (CRI) of the S-SBR compounds with the 1,4-unit content (mol%). Squares and circles indicate non-oil-extended S-SBR (S-SBR\_NO) and oil-extended S-SBR (S-SBR\_OE) compounds, respectively.

참여할 수 있는 allylic proton의 수가 많을수록 가교 반응이 빨리 진행되어 적정 가교에 상대적으로 빨리 도달하게 된다. S-SBR\_EO 배합물의  $t_{90}$ 은 1,4-unit 함량이 증가할수록 감소하며, 그 직선 상관성은  $y = -0.289x + 27.5$  ( $r = 0.98$ )로 매우 우수하다. 특이한 점은 1,4-unit 함량 45 mol% 이후에는 급격히 감소하는 경향을 보이는 것이다. S-SBR\_NO 배합물의 경우,  $t_{90}$ 은 전반적으로 감소하는 경향을 보이거나 1,4-unit 함량 33 mol% 부근에서 크게 감소하다 이후 거의 변화가 없는 특이한 경향을 보인다.

Figure 2는 1,4-unit 함량에 따른 CRI의 변화를 도식한 것이다. 신전유 함유에 무관하게 전체적으로 1,4-unit 함량이 증가할수록 CRI 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. CRI는 가교 속도와 관련된 것으로 가교 반응 시작인 스코치 발생부터 적정 가교까지의 시간의 역수이므로, CRI 값의 증가는 가교 속도의 증가라 할 수 있다.<sup>23</sup> 1,4-Unit 함량의 증가에 따른 CRI의 증가도 allylic proton의 수로 설명할 수 있다. SBR 구성 요소 중 단량체당 4개의 allylic proton을 갖는 1,4-unit의 가교 반응 속도가 매우 빠를 것으로 예상할 수 있다. S-SBR\_EO 배합물의 CRI는 1,4-unit 함량이 증가할수록 증가하며, 그 직선 상관성( $y = 0.135x + 1.56$ ,  $r = 0.95$ )은 비교적 우수하다. 특이한 사항은 1,4-unit 함량 45 mol% 이후에는 급격히 증가하는 경향을 보이는 것이다. S-SBR\_NO 배합물의 경우, CRI는 전반적으로 증가하는 경향을 보이거나 1,4-unit 함량 33 mol% 부근에서 크게 증가하다 이후 거의 변화가 없는 다른 형태를 보인다.

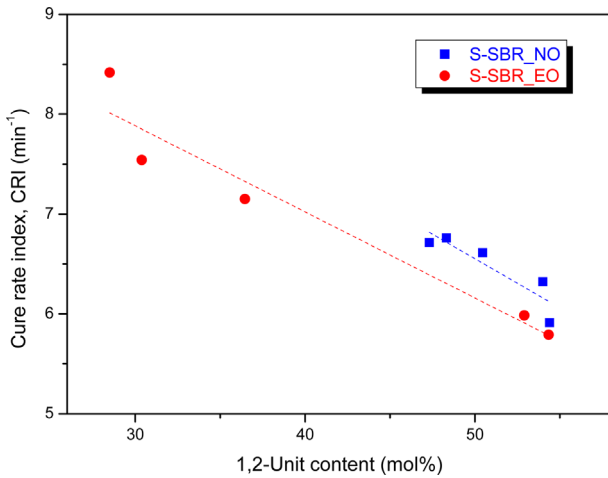
Figure 3은 1,2-unit 함량에 따른  $t_{90}$ 의 변화를 도식한 것이다. 전체적으로 1,2-unit 함량이 증가할수록  $t_{90}$ 이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향도 단위체의 allylic proton 수로 설명할 수 있다. SBR의 미세구조에서 1,2-unit 함량이 증가한다는 것은 상대적으로 1,4-unit 함량이 감소한다는 것이므로,



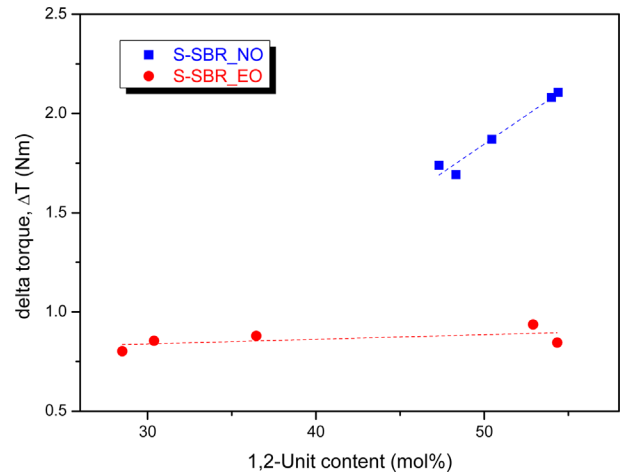
**Figure 3.** Variations of optimum cure time ( $t_{90}$ ) of the S-SBR compounds with the 1,2-unit content (mol%). Squares and circles indicate non-oil-extended S-SBR (S-SBR\_NO) and oil-extended S-SBR (S-SBR\_OE) compounds, respectively.

1,2-unit 함량이 증가하면 SBR 한 사슬에 존재하는 allylic proton의 수가 줄어들게 된다. 따라서 가교 반응 속도가 느려져  $t_{90}$ 이 증가한다. S-SBR\_NO 배합물과 S-SBR\_OE 배합물은 개별적으로 1,2-unit 함량이 증가할수록  $t_{90}$ 이 거의 직선적으로 증가하는데, SBR\_OE 배합물의 상관성( $y = 0.184x + 8.51$ ,  $r = 0.98$ )이 S-SBR\_NO 배합물의 상관성( $y = 0.235x + 4.84$ ,  $r = 0.81$ )보다 훨씬 우수하다. 동일한 1,2-unit 함량인 경우, S-SBR\_OE 배합물의  $t_{90}$ 이 S-SBR\_NO 배합물의  $t_{90}$ 보다 크다. 이는 신전유에 의해 가교 반응이 방해 받는다는 것을 의미한다. S-SBR\_NO 배합물의  $t_{90}$ 은 1,2-unit 함량 50 mol% 이후 변화폭이 다른 구간의 변화보다 크게 나타났고, S-SBR\_OE 배합물의  $t_{90}$ 은 1,2-unit 함량 30 mol% 이전 변화폭이 다른 구간의 변화보다 크게 나타났다.

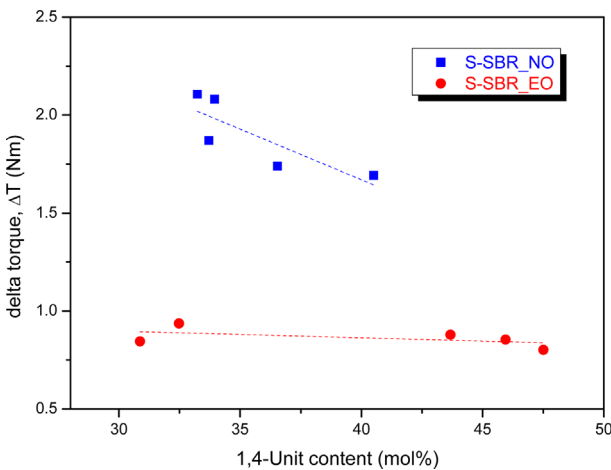
Figure 4는 1,2-unit 함량에 따른 CRI의 변화를 도식한 것이다. 전체적으로 1,2-unit 함량이 증가할수록 CRI가 감소하는 것을 볼 수 있다. CRI의 감소는 가교 속도의 감소이므로, 1,2-unit 함량의 증가에 따른 CRI의 감소도 SBR 사슬 내 allylic proton의 감소로 설명할 수 있다. SBR에서 1,2-unit 함량이 증가하고 1,4-unit 함량이 감소하면, allylic proton 수가 줄어들어 가교 반응 속도가 느려지고 CRI 값이 감소하게 된다. S-SBR\_NO 배합물과 S-SBR\_OE 배합물 각각 1,2-unit 함량이 증가할수록 CRI가 거의 직선적으로 증가하는데, SBR\_OE 배합물의 상관성( $y = -8.62 \times 10^{-2}x + 10.5$ ,  $r = 0.96$ )이 S-SBR\_NO 배합물의 상관성( $y = -9.85 \times 10^{-2}x + 11.5$ ,  $r = 0.87$ )보다 훨씬 우수하다. 동일한 1,2-unit 함량인 경우, S-SBR\_OE 배합물의 CRI가 S-SBR\_NO 배합물의 CRI보다 작다. 이도 역시 신전유에 의해 가교 반응이 방해 받는다는 것을 의미한다. S-SBR\_NO 배합물의 CRI는 1,2-unit 함량 50 mol% 이후의 변화가 다른 구간의 변화보다 크게 나타났고, S-SBR\_OE 배합



**Figure 4.** Variations of cure rate index (CRI) of the S-SBR compounds with the 1,2-unit content (mol%). Squares and circles indicate non-oil-extended S-SBR (S-SBR\_NO) and oil-extended S-SBR (S-SBR\_OE) compounds, respectively.



**Figure 6.** Variations of delta torque ( $\Delta T$ ) of the S-SBR compounds with the 1,2-unit content (mol%). Squares and circles indicate non-oil-extended S-SBR (S-SBR\_NO) and oil-extended S-SBR (S-SBR\_OE) compounds, respectively.



**Figure 5.** Variations of delta torque ( $\Delta T$ ) of the S-SBR compounds with the 1,4-unit content (mol%). Squares and circles indicate non-oil-extended S-SBR (S-SBR\_NO) and oil-extended S-SBR (S-SBR\_OE) compounds, respectively.

물의 CRI는 1,2-unit 함량 30 mol% 이전의 변화폭이 다른 구간  
의 변화폭보다 컸다.

Figure 5는 1,4-unit 함량에 따른  $\Delta T$ 의 변화를 도식한 것이  
다. 1,4-Unit 함량이 증가할수록  $\Delta T$ 의 값이 감소하였다. S-  
SBR\_NO 배합물의  $\Delta T$  변화와 S-SBR\_OE 배합물의  $\Delta T$  변화  
는 각각 독립적이다. 1,4-Unit 함량에 따른 S-SBR\_NO 배합  
물의  $\Delta T$  변화는 상관성( $y = -5.17 \times 10^{-2}x + 3.74$ ,  $r = 0.75$ )은  
그다지 높지 않으나 감소하는 경향을 보였다. S-SBR\_OE 배  
합물의  $\Delta T$ 는 1,4-unit 함량이 증가함에 따라 전반적으로 감소  
하는 경향을 보였다. S-SBR\_NO 배합물의  $\Delta T$ 는 S-SBR\_OE 배  
합물의  $\Delta T$ 보다 매우 크게 나타났다. 이는 다량의 신전유가  
고무 사슬을 감싸고 있어서 고무 사슬 간 가교 반응을 방해

하기 때문인 것으로 해석할 수 있다. Figure 6은 1,2-unit 함량  
에 따른  $\Delta T$ 의 변화를 도식한 것으로, 1,4-unit 함량에 따른  $\Delta T$   
의 변화와 마찬가지로 S-SBR\_NO 배합물의  $\Delta T$ 는 S-SBR\_OE  
배합물의  $\Delta T$ 보다 매우 크게 나타났다. 1,2-Unit 함량이 증가  
할수록  $\Delta T$ 의 값이 증가하였다. 1,2-Unit 함량이 증가할수록  
S-SBR\_NO 배합물의  $\Delta T$ 는 직선적으로 증가하였으며 상관성  
( $y = 5.81 \times 10^{-2}x - 1.06$ ,  $r = 0.97$ )도 우수하였다. S-SBR\_OE  
배합물의  $\Delta T$ 는 1,4-unit 함량이 증가함에 따라 전반적으로 증  
가하는 경향을 보였다.

## Conclusion

S-SBR의 미세구조(1,4-unit 함량, 1,2-unit 함량, 그리고 스  
티렌 함량)와 신전유가 실리카/카본블랙 S-SBR 배합물의 가  
교 특성 인자들( $T_{min}$ ,  $T_{max}$ ,  $t_2$ ,  $t_{90}$ ,  $\Delta T$ , 그리고 CRI)에 미치는  
영향을 조사하였다. 스티렌 함량에 따른 가교 특성 인자들의  
변화에는 특별한 경향을 잘 보이지 않았다. S-SBR\_OE 배합  
물의  $T_{min}$ 과  $T_{max}$ 는 S-SBR\_NO 배합물의 것보다 매우 작았으  
며, 이는 신전유에 의해 충전제의 분산성 향상과 상호작용 완  
화 그리고 고무사슬 간의 마찰 완화 때문으로 해석할 수 있  
다. 신전유 함유에 무관하게 전체적으로 1,4-unit 함량이 증가  
할수록  $t_{90}$ 는 감소하였고 CRI는 증가하였으며, 이는 allylic  
proton의 수가 많을수록 가교 반응이 빨리 진행되어 가교 속  
도가 빨라지고 적정 가교에 상대적으로 빨리 도달하게 되기  
때문이다. 전체적으로 1,2-unit 함량이 증가할수록  $t_{90}$ 이 증가  
하였고 CRI는 감소하였으며, S-SBR\_OE 배합물의 직선상관  
성은 우수하였다. S-SBR\_NO 배합물의  $\Delta T$ 는 S-SBR\_OE 배  
합물의  $\Delta T$ 보다 매우 크게 나타났다. 1,4-Unit 함량이 증가할  
수록  $\Delta T$ 는 감소하였으나 1,2-unit 함량이 증가할수록  $\Delta T$ 는 증



가하였다.

## References

1. S.-S. Choi and H.-M. Kwon, "Analytical method for determination of butadiene and styrene contents of styrene-butadiene rubber vulcanizates without pretreatment using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry", *Polym. Test.*, **38**, 87 (2014).
2. S.-H. Jang, W.-S. Kim, Y.-G. Kang, M.-H. Han, and S.-M. Chang, "Study on mixing condition of the rubber composite containing functionalized S-SBR, silica and silane; II. Effect of mixing temperature and time", *Elast. Compos.*, **48**, 103 (2013).
3. S.-H. Jang, W.-S. Kim, Y.-G. Kang, M.-H. Han, and S.-M. Chang, "Study on mixing condition of the rubber composite containing functionalized S-SBR, silica and silane; I. Effect of mixing temperature", *Elast. Compos.*, **48**, 94 (2013).
4. X. Liu and S. H. Zhao, "Study on structure and properties of SBR/SiO<sub>2</sub> coagulated rubber and SBR filled with nanosilica composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3900 (2008).
5. R. Bond, G. F. Morton, and L. H. Krol, "A tailor-made polymer for tyre applications", *Polym.*, **25**, 132 (1984).
6. L. R. Hutchings, S. M. Kimani, D. M. Hoyle, D. J. Read, C. Das, T. C. B. McLeish, T. Chang, H. Lee, and D. Auhl, "In silico molecular design, synthesis, characterization, and rheology of dendritically branched polymers: closing the design loop", *ACS Macro Lett.*, **1**, 404 (2012).
7. K. W. Stockelhuber, A. S. Svistkov, A. G. Pelevin, and G. Heinrich, "Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites", *Macromolecules*, **44**, 4366 (2011).
8. H. Feng, X. Zhang, and S. Zhao, "Tin-coupled star-shaped block copolymer of styrene and butadiene (I) synthesis and characterization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 228 (2008).
9. L. Qu, G. Yu, L. Wang, C. Li, Q. Zhao, and J. Li, "Effect of filler-elastomer interactions on the mechanical and nonlinear viscoelastic behaviors of chemically modified silica-reinforced solution-polymerized styrene butadiene rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 116 (2012).
10. H. D. Luginsland, J. Frohlich, and A. Wehmeier, "Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds", *Rubber Chem. Tech.*, **75**, 563 (2002).
11. N. Kumar, R. K. Khandelwal, P. L. Meena, K. S. Meena, T. K. Chaki, D. K. Mahla, and S. Dasgupta, "Chemical analysis on different oils use in tyre tread cap compound", *Int. J. Chem. Environ. Pharm. Res.*, **2**, 12 (2011).
12. H. G. Lee, H. S. Kim, S. T. Cho, L. T. Jung, and C. T. Cho, "Characterization of solution styrene butadiene rubber (SBR) through the evaluation of static and dynamic mechanical properties and fatigue in silica-filled compound", *Asian. J. Chem.*, **25**, 5251 (2013).
13. S.-S. Choi, "Characterization of bound rubber of filled styrene-butadiene rubber compounds using pyrolysis-gas chromatography", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55**, 161 (2000).
14. S.-S. Choi, "Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds", *Polym. Test.*, **21**, 201 (2002).
15. S.-S. Choi, "Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene-butadiene rubber compounds with different types of carbon black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1001 (2004).
16. S.-S. Choi, "Cure characteristics of carbon black-filled rubber compounds composed of NR, SBR, and BR", *Elast. Compos.*, **35**, 215 (2000).
17. A. M. Zaper and J. L. Koenig, "Solid state carbon-13 NMR studies of vulcanized elastomers. II, sulfur vulcanization of natural rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 252 (1987).
18. S. Lee, "Studies on the physical properties of synthetic rubber blends containing reinforcing fillers", *Elast. Compos.*, **33**, 274 (1998).
19. M. A. Fath, "Vulcanization of elastomers", *Rubber World*, **208**, 15 (1993).
20. S.-S. Choi, "Influence of the silica content on rheological behaviour and cure characteristics of silica filled styrene-butadiene rubber compounds", *Polym. Int.*, **50**, 524 (2001).
21. L. R. Evans and W. C. Fultz, "The tire tread compounds with silica/CB blends", *Rubber World*, **219**, 38 (1998).
22. A. Hasan, Rochmadi, H. Sulistyono, and S. Honggokusumo, "The effect of rubber mixing process on the curing characteristics of natural rubber", *Makara J. Tech.*, **16**, 109 (2012).
23. A. S. Aprem, S. Jose, S. Thomas, N. M. Barkoula, and J. K. Kocsis, "Influence of hygrothermally degraded polyester-urethane on physical and mechanical properties of chloroprene rubber", *Eur. Polym. J.*, **39**, 69 (2003).