



# A Study on Mechanical Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Composites

# Eugene Jung, Kyeong-Deok Pyo\*, and Cha-Cheol Park†

Division of Energy & Bio Engineering, Dongseo University, 47, Jurye-ro, Sasang-gu, Busan 47011, Republic of Korea \*PJP Industry, 384, Gaya-daero, Sasang-gu, Busan 47006, Republic of Korea

(Received November 17, 2017, Revised December 5, 2017, Accepted December 8, 2017)

**Abstract:** The mechanical and dynamic properties according to the content of filler, plasticizer, and crosslinking agent of rubber composites for Lipseal were measured in this study. The mechanical properties of the composite including the silane coupling agent and silica were found to be superior to those of the composite containing carbon black. It was found that the rebound resilience characteristics were influenced by the crosslink density of sulfur rather than the filler or plasticizer. In the case of recovery, it was confirmed that the elastic restoring force improved in the compression deformation condition and recovery increased as the crosslinking density increased. The rubber composite for Lipseal of this study is expected to improve the manufacturing technology of the rubber composite which can implement the optimum function for recognizing the performance such as oil resistance, durability and compression set.

Keywords: nitrile rubber, silica, composites, elastic restoring force, lipseal

## Introduction

립씰용 고무 복합체는 궤도차량인 불도저 및 굴삭기 등과 같은 중장비나 전차, 장갑차 및 자주포 등에 사용된다. 이와 같은 궤도차량의 바퀴에는 장비의 중량을 지면에 고르게 분 포시켜 회전을 원활하게 해주는 트랙이 설치되며<sup>1</sup> 이들 트랙 에는 고무 복합체가 포함된 립과 씰이 복합적인 구조형태로 설치되어 회전을 가능하게 하는 동시에 주입된 오일의 누설 이 방지되는 기능을 수행하게 된다. 2 립씰용 고무 복합체는 유 압과 관련된 다양한 분야에 적용되어 장비의 성능을 좌우할 만큼 큰 역할을 차지한다.3 이러한 성능으로 인해 립씰용 고 무 복합체는 세계적으로 사용범위가 늘어나 적용대상이나 조 건에 따라 제품의 성능 개선 및 고무 복합체의 기계적 작동 환경과 특성에 따라 소재 개발이 매우 중요하다.4 하지만 기 존에 개발된 립씰용 고무 복합체는 립씰의 외면에 접하는 부 싱의 회전에 의해 립씰과 부싱의 사이는 일정 힘으로 밀착되 기 때문에 일정 이상의 고하중과 마찰열이 발생하게 된다. 5 장 시간 사용할 시, 외부의 영향인 큰 힘 또는 압력에 의해 변형 되면 원래의 형상으로 완전히 복원되지 않아 고무 복합체의 기능이 저하되고, 고무 복합체 자체가 팽창되어 밀착기능을 수행할 수 없어 트랙축상에 주입된 오일 누설로 원활한 회전 구동이 이루어지지 못하게 된다.6 또한 외부에서 발생된 수분 또는 먼지와 같은 이물질이 침투하게 되면서 회전을 구동시 키는 트랙축상이 부식되고, 수분에 의한 오일의 변질이 가속

화된다.<sup>7</sup> 이와 같이 복합적인 구조형태의 경우 한 부품이 파손되면 전체의 부품에 영향을 주어 고가장비의 가동력과 내구수명에 문제점들이 발생하게 되는 단점이 있다.<sup>8</sup> 이러한 단점을 보완하기 위해서 립씰용 고무 복합체의 경우, 내유성 및복원력이 뒷받침되어야 하며<sup>9-11</sup> 내유성을 기본 특성으로 하는 NBR (acrylonitrile-butadiene rubber) 또는 FKM (fluorocarbon rubber)를 사용하는 것이 일반적이다. FKM은 내유성 및 낮은 압축 영구 줄음률 특성을 보이지만 가격적인 면에서 유리하지 못하고 유리전이온도(Tg)가 높아 가공성이 좋지 못하기 때문에 NBR을 사용하는 것이 적절하다.<sup>12</sup>

NBR은 범용 내유성 고무로서 AN (acrylonitrile) 함량이 NBR의 내유성 등과 같은 성질을 결정하는 가장 중요한 인자이며, AN의 함량이 높을수록 내유성이 증가하고, 내마모성이 향상되며, 내열성, 인장응력, 인장강도 및 경도가 증대한다. 그러나 AN의 함량 조절만으로는 요구물성을 만족하는데 한계가 있기 때문에 대부분 카본블랙 등의 무기 충전제를 배합하여 물성을 조절하고 있다. 하지만, 충전제로 투입되는 카본블랙의 함량이 과도하게 높아 가공성 및 작업성 등에 많은 문제점이 있는 것이 현실이다. 13 가공성 및 작업성을 향상시키기위해서 가소제를 첨가하면 기계적 특성이 저하한다. 14 이러한문제점을 해결하기위해서 여러 연구개발이 진행되고 있으며이 중 용액혼합법을 이용하여 NBR에 카본블랙과 유기화점 토에 의한 특성 변화를 비교 연구한 결과, 카본블랙을 첨가하면 고경도의 고무가 얻어지는 반면 가공작업중의 발열이 커져스코치를 일으킬 가능성이 높아진다. 15 또한 가황제를 흡

착하여 가황을 억제하는 경향이 있으므로 실용적 배합인 경우 황이나 가교촉진제를 증량해 줄 필요가 있다고 알려져 있다. 유기화 점토가 가소제에 대한 저항성이 다소 높고 고무의 복원력 정도를 나타내는 압축 영구 줄음률이 카본블랙에 비해 대체적으로 우수하다고 보고 되었다. 15 하지만 가공성 및생산성이 우수한 압출기, 니더기, 반바리 믹서 등의 혼련 방법에서는 유기화 점토 충전제와 폴리머간 상호작용이 낮아 분산이 용이하지 못하고 박리로 인하여 기계적 특성이 저하하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 카본블랙 충전제 대신 실리카, 실란커플링제를 사용하여 NBR 복합체를 제조하였다. 그리고 가소제 및 가교제 함량에 따라 가교거동, 압축강도, 압축 영구 줄음률, 경도, 반발탄성 및 동적거동 특성을 고찰하여 립씰용 고무 복합체 제품의 물성향상에 대한 연구를 진행하였다.

# **Experimental**

### 1. 실험재료

본 실험에 사용된 NBR은 AN함량이 18%인 NBR1845(금호석유화학㈜)를 사용하였다. 충전제는 Zeosil (175G, 로디아), Aerosil (300, 에보닉) 및 카본블랙(N220, 오리온)을 사용하였다. 산화방지제는 butylated hydroxytoluene (BHT, 스미토모케미컬)을 사용하였다. 가교제 및 가교촉진제는 공업용 황(삼전화학), ZnO (KS-2, 한일화학공업㈜), stearic acid (ELOFAD TH100, ㈜엘지생활건강), tetramethylthiuram disulfide (TMTD, 성우케미컬) 및 N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide (CBTs, 성우케미컬)를 정제없이 그대로 사용하였다. 실란커플 링제는 bis(triethoxysily propyl)tetrasulfide (Si-69, 에보닉)를 사용하였으며, 가소제는 dioctyl phthalate (DOP, 삼전화학)를 사용하였다.

### 2. 시편제조

NBR혼련물을 제조하기 위하여, 1단계 및 2단계 혼련공정으로 혼련물을 제조하였다. 1단계 혼련공정은 Table 1에 나타 낸 배합비에 따라서 원료 고무, stearic acid, BHT를 250 ml 용량의 밀폐형 혼련기에 투입하여 rotor 속도 30 rpm, 챔버 온도 60~80°C를 유지하면서 3 분간 전단력에 의한 소련을 한 뒤, 충전제, 가소제(DOP) 및 실란커플링제(Si-69)를 투입하고, 7분간 혼련하여 1차 혼련물을 제조하였다. 2단계 혼련공정은 1차 혼련물을 40°C, 직경 15 cm인 개방롤에서 가교제, 가교촉진제, 가교조제 투입하고 100회 균일하게 혼련하여 2차 혼련물을 제조 한후 24시간 상온에서 방치하여 숙성시켰다. 숙성된 혼련물을 MDR (GT-M2000-F, 고테크)을 이용하여 155°C

Table 1. Basic Formulation of Rubber Composites

- C 1	G20	1.00	700	D.5	D10	0.1	01.5
Code	C20	A20	Z20	D5	D10	S1	S1.5
NBR 1845	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black n220	20	-	-	-	-	-	-
Aerosil 300	-	20	-	-	-	-	-
Zeosil 175	-	-	20	20	20	20	20
Si-69	-	4	4	4	4	4	4
DOP	-	-	-	5	10	10	10
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1
BHT	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1.5
Cz	2	2	2	2	2	2	2
TT	1	1	1	1	1	1	1

에서 최적 가황 시간  $t'c_{(90)}$ 을 측정하였으며, 이를 기준으로 압축 성형하여 시편을 제조하였다. NBR 복합체의 배합비 조성을 Table 1에 나타내었다. C20, A20, Z20은 NBR 1845에 충전제로 사용되는 카본블랙, Aerosil, Zeosil을 첨가하여 복합체를 제조하였으며, Z20, D5, D10은 NBR 1845에 가소제 함량을 0, 5, 10 phr로 첨가하여 복합체를 제조하였다. D10, S1, S1.5는 NBR 1845에 황을 0.5, 1.0, 1.5 phr을 첨가하여 복합체를 제조하고 기계적 및 동적 특성을 비교하였다.

#### 3. 실험방법

#### 3.1. 가교특성측정

가교고무의 특성 측정은 고무소재의 가공성을 시험하는 방법이다. 일반적으로 탄성체의 가교결합은 사슬이 서로 결합된 것을 말하는데, 가교 결합된 중합체는 사슬이 하나 이상의 가교 결합을 포함하며 다른 사슬과의 2차원 또는 3차원적 망상구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. NBR 복합체의 가교특성 측정은 MDR (GT-M2000-F, 고테크)을 이용하여  $155^{\circ}$ C 에서 스코치 시간  $t_{s2}$  및 적정 가황시간  $t_{c90}$ 을 측정하고 CRI (cure rate index)를 아래의 식 (1)에 따라 계산하였다.

$$CRI = 100/(t_{c90} - t_{s2}) \tag{1}$$

또한 복합체의 가교밀도를 알아보기 위하여 시편을 톨루엔에 상온에서 70시간 침지 시킨 후 시편의 무게를 측정하였다. 측정된 시편의 시험 전 후 무게를 이용하여 아래의 식 (2)로 팽윤도(%)를 측정하였다.

팽승도 = 
$$\frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$
 (2)

여기서  $W_0$ 는 침지 전의 시편의 무게이며  $W_1$ 은 침지 후의 무게를 의미한다.

## 3.2. 가교고무의 기계적 특성 측정

압축강도는 UTM (universal testing machine)을 통하여 가 교 고무의 일정 줄음률에 있어서 압축력의 측정이나 일정 하 중을 가했을 때의 줄음률을 측정하기 위하여 진행되며, ASTM D575 규격에 따라 시험편은 두께 12.7±0.13 mm, 지 름 약 29.0±0.2 mm의 직원주형으로 제작하였다. 압축강도 특 성은 일정 하중에 의한 줄음률의 측정방법으로 다음과 같이 진행하였다. 일정 하중에 의한 줄음률의 측정은 시험편을 정 해진 하중의 105% 주름을 연속 2회 가하여 압축과 회복을 연 속하였고, 3회째에 일정의 주름 50%에 도달 했을 때 압축력 을 측정하여 압축강도의 평균값을 구하였다. 압축 영구 줄음 률은 정적 압축이나 전단력을 받는 부분에 사용되는 가교 고 무의 가열 압축에 따른 잔류 줄음률을 측정하기 위한 평가방 법이다. KS M 6518규격에 따라 측정하였으며, 시험편의 두 께는 12.7±0.3 mm 지름 약 29.2 mm의 직원주형으로 제작하 였다. 항온조에 시험편을 넣기 전 규정 온도가 될 때까지 압 축장치를 충분히 예열한 후 25% 압축하여, 100±1℃에서 70 시간 동안 항온조에서 열처리 시험을 진행하였으며, 열처리 가 끝난 후 시험편을 빨리 압축장치에서 분리한 후, 상온에서 30분간 방치 후 두께를 측정하였다. 시편의 초기두께와 노화 시킨 후의 두께를 이용하여 아래의 식 (3)으로 값을 구하였다.

$$C = \frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2} \times 100 \tag{3}$$

C : 압축 영구 <del>줄음률</del>(%)

 $T_0$ : 시험편의 초기두께(mm)

T<sub>1</sub>: 압축 장치에서 꺼내고 30분 후의 시험편 두께(mm)

T<sub>2</sub> : 스페이서의 두께(mm)

경도 특성은 KS M 6518 규격에 따라 두께 12 mm인 시험 편을 상온에서 스프링식 A type (Shore A)의 경도계를 사용하여 측정하였다. 이때 시험기를 수직으로 세우고 누름 바늘이 시험편 측정면에 수직이 되도록 가압면을 가볍게 접촉시켜 즉시 눈금을 읽고 시험편 5곳을 측정 후 평균값을 취하였다. 반발탄성은 ASTM D7121 규격에 따라 측정하며 두께는 12.7±0.13 mm, 지름 약 29.2 mm의 직원주형의 시험편을 준비하여 반발탄성 시험기에 시험편을 견고하게 고정하고 지침눈금이 0위치에서 철봉 지침 100자리 위치 이동 후 4회 낙하하여 5회부터 읽고 3회 측정한 평균치를 나타내었다.

#### 3.3. 열노화 특성

가교고무의 열노화 특성을 확인하기 위하여 공기 가열 노화 시험을 진행하였다.측정방법은 항온조을 사용하여 100°C에서 70h 동안 열 노화 시킨 후 실온에 24h 방치 후에 시험편의 경도 및 반발탄성 값을 측정하였다. 측정된 값의 경도 및반발탄성의 변화는 다음 식 (4)에 따라 계산하였다.

$$A_{\rm H} = H_2 - H_1 \tag{4}$$

 $A_{\rm H}$  : 경도 및 반발탄성의 변화  $H_2$  : 가열 전의 경도 및 반발탄성  $H_1$  : 가열 후의 경도 및 반발탄성

## 3.4. 고무 O-ring의 동적 거동 측정

TA instruments사의 DMA 2980 (dynamic mechanical analyzer)의 compression mode를 이용하여 동적 특성을 측정하였으며, 두께 3 mm, 지름 3.85 mm의 직원주형의 시험편을 준비하여 18N의 힘으로 10분간 압축한 뒤, 10분간 회복하였고 아래의 식 (5)를 이용하여 복원율을 구하였다.

$$R = \frac{t_1}{t_0} \times 100 \tag{5}$$

R: 복원율 (%)

t<sub>0</sub> : 시편의 처음 두께(μm)

 $t_1$ : 시험후의 시편의 두께( $\mu$ m)

### **Results and Discussion**

## 1. NBR 복합체의 가교특성

MDR을 이용하여 충전제, 가소제 및 가교제 조성에 따른 NBR 복합체의 가교특성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 각 복합체의 최대 torque 값(M<sub>H</sub>)을 비교해보면 카본블랙(C20), Aerosil (A20), Zeosil (Z20) 충전제에 따른 NBR 복합체의 torque 값은 C20 < Z20 < A20 순으로 나타났고 실리카가 첨가된 A20과 Z20이 카본블랙이 첨가된 C20보다 높은 torque 값을 나타내었다. 이는 실리카의 충전으로 복합체의 stiffness가 증가하고 실란커플링제 내의 tetrasulfide가 복합체의 가교밀도에 영향을 주는 것으로 선행 연구결과와 잘일치하고 있다. 8가소제 함량별 배합비인 Z20 (DOP 0 phr),

Table 2. Cure Characteristics of NBR Composites at 155°C

Code	$t_{s2}^{a)}$	$t_{c90}^{b)}$	CRI <sup>c)</sup>	$M_H^{d)}$	$M_L^{e)}$	$M_E^{f)}$
C20	2:51	5:28	0.64	11.96	2.78	9.18
A20	3:33	6:18	0.61	18.16	4.57	13.59
Z20	2:44	13:58	0.15	17.56	3.87	13.69
D5	2:51	10:11	0.23	14.73	3.17	11.56
D10	2:59	10:20	0.23	13.81	2.90	10.91
<b>S</b> 1	2:43	5:54	0.52	14.6	2.92	11.68
S1.5	2:35	3:58	1.2	16.28	2.85	13.43

- a) scorch time (min:sec)
- b) optimum cure time (min:sec)
- c) cure rate index (sec-1)
- d) maximum torque value (dN·m)
- e) minimum torque value (dN·m)
- f) the difference of maximum torque and minimum torque ( $M_H$ - $M_L$ )

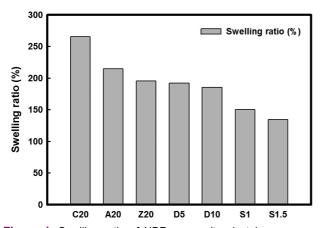


Figure 1. Swelling ratio of NBR composites in toluene.

D5 (DOP 5 phr), D10 (DOP 10 phr)의 경우, Z20 > D5 > D10 순으로 torque값이 저하하였다. 이러한 현상은 NBR의 용해도 정수 $(\delta_{\rm b})$ 가 8.71이고 가소제의 용해도 지수 $(\delta_{\rm s})$ 가 8.9로 NBR 복합체에 가소제인 DOP의 침투성이 우수하여, NBR 복합체 의 Tg를 저하시킨 것으로 판단되며, 가교밀도가 감소하여 가 교특성에 영향을 주는 것으로 추정된다. NBR 복합체의 가교 밀도를 확인하기 위하여 Figure 1의 황 함량별 배합비를 비교 하면, 황 1.0 phr, 1.5 phr 첨가한 S1 및 S1.5 복합체는 황 0.5 phr 첨가된 D10 복합체 보다 torque값이 우수하게 나타났 다. 가황속도는 torque 최저치  $M_I$ 과 최고치  $M_H$ 의 차를  $M_E$ 로 나타내고 10%M<sub>E</sub>, 50%M<sub>E</sub>, 90%M<sub>E</sub>에 도달하는 시간을 각각  $t_{c10}(t_{s2}), t_{c50}, t_{c90}$  등으로 나타낸다. <sup>16</sup> 즉  $t_{c90} - t_{s2} = t_{\Delta}$ 는 가황속 도 지수로 나타내며 ts2는 스코치 타임, tcm은 최적 가황시간 의 근사치로 이용 된다.<sup>16</sup> 가황처리 된 가교고무는 늘어나거 나 수축하는 고무로서의 성질을 가지게 되며, 선상의 고무 분 자사슬이 가교점이라고 하는 결합눈으로 서로 연결되어 3차 원의 그물망 구조를 가지게 되기 때문에 가교밀도가 증가한 것으로 보인다.16

Figure 1에 나타낸 NBR 복합체의 톨루엔 팽윤도 값을 비교해보면 카본블랙이 첨가된 C20이 265%로 가장 높게 나타났으며, 실리카인 Aerosil이 첨가된 A20이 215%, Zeosil이 첨가된 Z20이 196%로 나타났다. 가소제 함량별 배합비인 Z20 (DOP 0 phr), D5 (DOP 5 phr), D10 (DOP 10 phr)의 경우, 각각 팽윤도 값이 196%, 192%, 186%로 큰 변화는 없었으나, 가교제 함량이 1 hr, 1.5 phr 증가함에 따라서 팽윤도 값이 150% 및 134%로 크게 감소하였다.

### 2. NBR 복합체의 압축강도특성

압축강도는 판상시료에 압축하중을 가하여 파괴되었을 때의 하중을 가압면적으로 나누어 구하는 값이고 대게 인장강도와 일치하지 않고 보다 큰 값으로 되는 경우가 많다. 16

충전제, 가소제 및 가교제 조성에 따른 NBR 복합체의 압

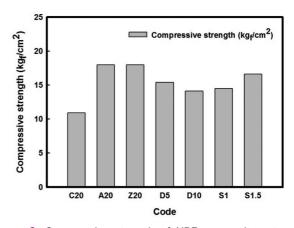


Figure 2. Compressive strength of NBR composites at compositions with filler, plasticizer, and cross linking agent.

축강도 특성을 Figure 2에 나타내었다. 실리카가 첨가된 A20, Z20 복합체는 카본블랙이 첨가된 C20 복합체보다 압축강도 특성이 80% 높게 나타났다. 이와 같은 이유는 mercapto functional silane과 같은 커플링제가 사용되었을 때 물성향상을 나타내지만 카본블랙이 충전된 복합체에서는 그 효과가 크지 않은 것으로 확인된다. 17 실란커플링제는 실리카가 충전된 고무 복합체의 가교밀도 상승에 영향을 준다고 보고된 바 있다. 18 가소제 함량별 배합비인 Z20 (DOP 0 phr), D5 (DOP 5 phr), D10 (DOP 10 phr)의 경우, 함량이 증가할수록 압축강도 특성이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 가소제의 양이 증가할수록 NBR 복합체의 소성변형률의 증가에 영향을 미치는 것으로 보여진다. 황 함량별 배합비인 D10 (S 0 phr), S1(S 1.0 phr), S1.5 (S 1.5 phr)의 경우, 황 함량이 증가할수록 압축 강도 값이 증가하는 경향을 보였다. 이것은 가교밀도 증가로 인한 것으로 판단되어진다.

#### 3. NBR 복합체의 압축 영구 줄음률 특성

압축 영구 줄음률은 고무복합 소재의 가황 상태를 판정하는 것으로 특정 고무소재에 굽힘 변형을 주어 노화시킨 후, 시험편의 두께 변화를 통해 측정할 수 있다.

충전제, 가소제 및 가교제 조성에 따른 NBR 복합체의 압축 영구 줄음률 특성을 Figure 3에 나타내었다. 카본블랙이 첨가된 C20 복합체의 압축 영구 줄음률은 31%, Aerosil이 첨가된 A20 복합체의 경우 32%, Zeosil이 첨가된 Z20 복합체의 경우 27%로 세 가지 충전제 중에서 Zeosil이 첨가된 복합체의 압축 영구 줄음률이 가장 낮게 나타났다. 이것은 Zeosil이 Aerosil 보다, 실란커플링제와 Zeosil의 결합력이 더 강한 것으로 추정된다. 가소제 함량별 배합비인 Z20 (DOP 0 phr), D5 (DOP 5 phr), D10 (DOP 10 phr) 복합체의 경우, 가소제의 함량이 증가할수록 Z20 < D5 < D10 순으로 압축 영구 줄음률이 저하하는 경향을 보였고, 황 함량이 증가함에 따라서 가교

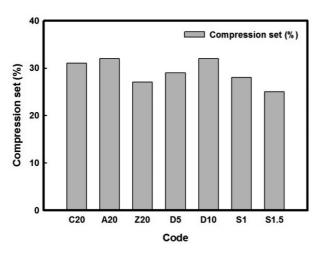


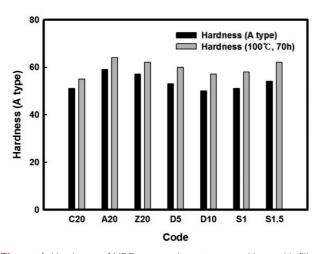
Figure 3. Compression set of NBR composites at compositions with filler, plasticizer, and cross linking agent.

밀도 증가로 인하여 압축 영구 줄음률 값이 감소하는 경향을 보였다.

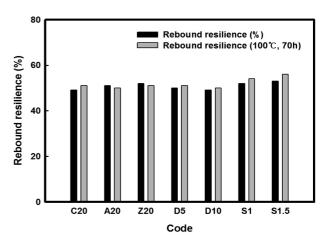
#### 4. NBR 복합체의 경도 특성

경도는 품질 평가에 널리 이용되는 척도로 가교고무를 대 상으로 할 경우 시료에 극히 작은 변형을 주어 누름 바늘이 들어간 깊이에 따라 고무의 상대적인 저항력과 응력을 측정 하는 방법이 있다.

NBR 복합체들의 열 노화시험 전 후의 Shore A 경도 값을 Figure 4에 나타내었다. 카본블랙이 첨가된 C20 복합체의 열 노화시험 전 경도 51을 나타내었으며, 실리카 및 실란커플링 제가 첨가된 A20 및 Z20 복합체 경도의 경우, 59와 57로 C20 복합체 보다 높게 나타났다. 이러한 현상은 실란커플링제와 실리카가 반응하여 실리카의 응집현상을 감소시켜, 고무 matrix내에서 실리카의 분산성을 향상시키고 tetrasulfide가



**Figure 4.** Hardness of NBR composites at compositions with filler, plasticizer, and cross linking agent.



**Figure 5.** Rebound resilience of NBR composites at compositions with filler, plasticizer, and crossinking agent.

복합체의 가교밀도를 증가시켜 경도가 상승한 것이라 이해된다. 5 가소제 함량에 따른 배합비인 Z20, D5, D10 복합체의 경우, 가소제 함량이 증가할수록 Z20 > D5 > D10 순으로 경도 값이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 가소제에 의한 NBR 복합체의 Tg 증가에 따른 것으로 판단되어진다. 황 함량별 배합비인 D10, S1, S1.5 복합체의 경우, 황 함량이 증가할수록 가교밀도가 증가하여 경도가 상승한 것으로 판단된다. 열 노화 시험 후 복합체의 경도는 모두 증가하였다. 이러한 이유는 matrix 내에 잔존하는 황, 아연 화합물 및 가교촉진제가 열에의해 추가적으로 반응하여 가교밀도가 증가되었기 때문으로 이해된다.8

NBR 복합체들의 열 노화시험 전 후의 반발탄성 값을 Figure 5에 나타내었다. 카본블랙 및 실리카가 첨가된 C20, A20, Z20 복합체의 반발탄성 값은 49, 51, 52% 큰 차이는 없었다. 실리카와 가소제를 첨가한 Z20, D5, D10 복합체의 경우도 반발탄성 값이 52, 50, 49%로 가소제가 반발탄성에 미치는 영향은 적었다. 반면에 황 함량이 증가하고 열 노화에 따른 D10, S1, S1.5 복합체의 반발탄성은 50, 54, 56%로, 충진제와 가소제가 첨가된 NBR 복합체에 비해 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다. 반발탄성은 주 폴리머의 고유 특성에 기인하며 충전제 및 가소제의 영향을 크게 받지 않으며, 황에 의한 가교밀도에 영향을 받는 것으로 이해된다.

## 5. NBR 복합체의 복원율 특성

립씰용 고무 복합 소재의 압축변형에 대한 복원율은 고무 O-ring의 성능과 수명에 영향을 주는 가장 중요한 특성 중 하나로 본 연구에서는 DMA의 압축·회복 모드를 이용하여 소재의 복원율을 측정하였다. Figure 6에 충전제, 가소제 및 가교제 조성에 따른 NBR 복합체의 복원율 특성을 나타내었다. 카본블랙, Aerosil, Zeosil이 충전된 C20, A20, Z20 복합체의

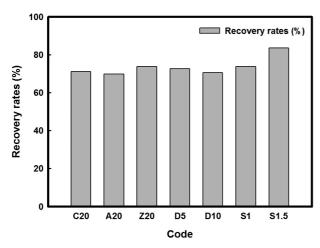


Figure 6. Recovery retes of NBR composites at compositions with filler, plasticizer, and cross linking agent.

복원율은 71, 69, 74%로 큰 차이는 보이지 않았으나, Zeosil 이 충전된 Z20 복합체가 조금 높은 값을 나타내었다. 가소제가 첨가된 Z20, D5, D10 복합체의 복원율도 74, 72, 70%로 큰 차이를 보이지 않았으나 가소제 함량이 증가할수록 감소하는 경향이 있었다. 황이 0.5 phr 첨가된 D10 복합체 보다 1.0 phr 첨가된 S1 복합체의 경우, 복원율이 74%로 4% 향상되었으며, 황 함량이 1.5 phr 첨가된 S1.5 복합체의 경우, 복원율이 83%로 크게 향상된 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 가교밀도가 증가하여 압축변형 조건하에서 탄성복원력이 향상되었기 때문으로 판단되어진다.

### **Conclusions**

본 연구에서는 충전제, 가소제 및 가교제 조성에 따른 특성 을 조사하였다. 가교특성은 카본블랙이 첨가된 복합체 보다 실란커플링제와 실리카가 첨가된 복합체의 MDR torque 값이 높게 나타났다. 가소제가 첨가됨에 따라서 torque 값은 저하 하였으며, 황 함량이 증가할수록 가교밀도 증가로 torque 값 이 증가하였다. 압축강도 특성은 카본블랙이 첨가된 복합체 보다 실란커플링제와 실리카가 첨가된 복합체의 압축강도 값 이 가교밀도 증가에 의해서 80% 높게 나타났다. 압축 영구 줄 음률 특성은 Zeosil을 첨가한 복합체가 가장 우수하게 나타났 고 황 함량이 증가할수록 압축 영구 줄음률 특성은 높아졌다 . 경도 특성은 실란커플링제와 실리카의 반응으로 인하여 응 집현상 감소 및 분산성 향상으로 인하여 실란커플링제와 실 리카가 첨가된 복합체가 카본블랙이 첨가된 복합체 보다 우 수하게 나타났다. 열 노화시험 후 경도 특성은 잔존하는 황, 아연 화합물 및 가교촉진제가 열에 의해 추가 반응하여 가교 밀도를 증가시켜 경도 값이 높아진 것을 확인할 수 있었다. 반 발탄성 특성은 충전제 및 가소제의 영향보다는 황에 의한 가 교밀도의 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 복원율의 경

우도 가교밀도가 증가할수록 압축변형 조건하에서 탄성 복원력이 향상되어 복원율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

# **Acknowledgements**

본 연구는 중소기업청 "창업성장기술개발사업(S2179001)" 연구비 지원으로 이루어진 결과입니다.

### References

- Y. S. Lee, J. K. Ok, H. J. Kim, and W. S. Yoo, "Analytical Investigation on the Track Separation Mechanism for Tracked Excavator", *Transations of KSAE*, 14, 66 (2006).
- 2. D. H. Kim, H. J. Kang, C. K. Kim, and Y. B. Ko, "Experimental study on the Sealing Force of NBR O-Ring with high Temperature", *Journal of the KSTLE*, 209 (2004).
- 3. C. K. Kim and D. H. Kim, "A Study on the Compression Characteristics of Bi-polymer O-rings", *Journal of the KSTLE*, **21**, 171 (2005).
- I. S. Pack, H. J. Rhee, and S. S. Lee, "Study on the performance of elastomeric O-ring subjected to foreign objects using finite-element analysis", *Journal of the Society for Aerospace System Engineering*, 10, 52 (2016).
- H. J. Kim and B. T. Kim, "Analysis of Steady Heat Conduction for Rubber Pads of a Tank Track Subjected to Dynamic Loading", *Elastomer and Composites*, 36, 153 (2001).
- Y. S. Lee, J. K. Ok, H. J. Kim, and W. S. Yoo, "Analytical Investigation on the Track Separation Mechanism for Tracked Excavator", *Transactions of KSAE*, 14, 66 (2006).
- C. H. Lee, Y. H. Kim, C. K. Woo, J. H. Jang, M. S. Kim, and Y. K. Kwak, "Design and Analysis of Link-type Track for Variable Configuration Tracked Vehicle", *International Jour*nal of Automotive, 2, 727 (2000).
- 8. Y. S. Lee, K. S. Hwang, J. C. Lee, T. G. Kim, and K. R. Ha, "Effect of TESPT Silane Coupling Agent on Mechanical Properties of Precipitated Silica Filled NBR Compound for Oil Seal", *Elastomer and Composites*, **46**, 45 (2011).
- J. H. Yun, J. H. Yun, S. M. Ha, Il. Kim, and S. E. Sim, "Polyether Ester by Rubber Content and Rubber According to the Type of Dynamic Vulanized Propertis (TPEE)", *Elastomer and Composites*, 48, 67 (2013).
- 10. Y. B. Ko, J. T. Whang, S. H. Cho, and C. K. Kim, "On the Contact Behavior Analysis of an O-ring Seal using NBR and FFKM", *Journal of the KSTLE*, 194 (2000).
- J. H. Lee, J. W. Bae, J. S. Kim, T. J. Hwang, Y. S. Choi, K. S. Baek, and N. J. Jo, "Effect of Cure System on the Life-time of Hydrogenated NBR O-ring using Intermittent Compression Stress Relaxation (CSR)", *Elastomer and Composites*, 46, 144 (2011).

- 12. H. H. Choi, C. S. Lee, and G. T. Choi, "Effect of Magnesium Oxide on Physical and Chemical Properties of FKM Elastomer", *Elastomer and Composites*, **38**, 57 (2003).
- 13. D. Li, S. H. Park, and G. S. Sur, "Preparation and Mechanical Properties of NBR/Clay Nanocomposite", *Polymer (Korea)*, **34**, 215 (2010).
- 14. D. W. Lee, H. Y. Park, Y. J. Yu, D. G. Kang, and K. H. Seo, "Effect of NBR Component on Adhesion Behaviors between NBR and Metal Joints Using Phenol Adhesive", *Polymer* (Korea), 32, 1 (2008).
- 15. S. K. Kim, K. H. Chung, J. Y. Byun, and W. Kim, "Mechan-

- ical Properties of Organoclay Filled NR/BR Blends", *Elastomer and Composites*, **39**, 51 (2004).
- 16. 日本ゴム協會, "ゴム技術の基礎", 6rd Ed., 203 (1995).
- 17. M. Narsir, B. T. Poh and P. S. Ng, "Effect of  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane coupling agent on  $t_{90}$ , tensile strength and tear strength of silica-filled NR, NBR and SBR vulcanizates", *European Polymer*, **24**, 961 (1988).
- S. M. Kim and K. J. Kim, "Effects of Silica-Silane for CIIR Vibration Isolation Compound upon Increased Mechanical Properites", *Polymer(Korea)*, 39, 107 (2015).