



A Comparison Study on Reinforcement Behaviors of Functional Fillers in Nitrile Rubber Composites

Yoonjae Seong, Harim Lee, Seonhong Kim, Chang Hyun Yun, Changsin Park, Changwoon Nah[†], and Gi-Bbeum Lee*

Department of Polymer-Nano Science and Technology and Department of Bionanotechnology and Bioconvergence Engineering, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Republic of Korea

*Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, 15 Beisanhuan East Road, Chaoyang District, Beijing 100029, People's Republic of China

(Received November 2, 2020, Revised December 2, 2020, Accepted December 4, 2020)

Abstract: To investigate the reinforcing effects of functional fillers in nitrile rubber (NBR) materials, high-structure carbon black (HS45), coated calcium carbonate (C-CaCO₃), silica (200MP), and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were used as functional filler, and carbon black (SRF) as a common filler were used for oil-resistant rubber. The curing and mechanical properties of HS45-, 200MP-, and MWCNT-filled NBR compounds were improved compared to those of the SRF-filled NBR compound. The reinforcing effect also increased with a decrease in the particle size of the fillers. The C-CaCO₃-filled NBR compound exhibited no reinforcing effect with increasing filler concentration because of their large primary particle size (2 μm). The reinforcing behavior based on 100% modulus of the functional filler based NBR compounds was compared by using several predictive equation models. The reinforcing behavior of the C-CaCO₃-filled NBR compound was in accordance with the Smallwood–Einstein equation whereas the 200MP- and MWCNT-filled NBR compounds fitted well with the modified Guth–Gold (m-Guth–Gold) equation. The SRF- and HS45-filled NBR compounds exhibited reinforcing behavior in accordance with the Guth–Gold and m-Guth–Gold equations, respectively, at a low filler content. However, the values of reinforcement parameter ($100M_f/100M_u$) of the SRF- and HS45-filled NBR compounds were higher than those determined by the predictive equation model at a high filler content. Because the chains of SRF composed of spherical filler particles are similarly changed to rod-like filler particles embedded in a rubber matrix and the reinforcement parameter rapidly increased with a high content of HS45, the higher-structured filler. The reinforcing effectiveness of the functional fillers was numerically evaluated on the basis of the effectiveness index (ϕ_{SRF}/ϕ_f) determined by the ratio of the volume fraction of the functional filler (ϕ_f) to that of the SRF filler (ϕ_{SRF}) at three unit of reinforcing parameter ($100M_f/100M_u$). On the basis of their effectiveness index, MWCNT-, 200MP-, and HS45-filled compounds showed higher reinforcing effectiveness of 420%, 70%, and 20% than that of SRF-filled compound, respectively whereas C-CaCO₃-filled compound exhibited lower reinforcing effectiveness of -50% than that of SRF-filled compound.

Keywords: NBR, functional fillers, smallwood-einstein equation, guth-gold equation, modified guth-gold equation

Introduction

NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber)은 아크릴로니트릴 (Acrylonitrile)과 부타디엔(Butadiene)을 저온 유화중합법으로 합성시켜 만든 고무로 분자내 니트릴기(-C≡N)에 의해 극성을 갖는다. 또한 기계적 물성이 우수하고 단가가 저렴하여 산업 전반에 걸쳐 대표적 내유성 고무로 사용되고 있다. 일반적으로 카본블랙(Carbon black) 충전제를 첨가하여 사용되며, 주로 오링(O-ring), 오일씰, 내유 호스 등의 주재료로 쓰인다. 하지만 최근 자동차 및 기계 산업 발전과 더불어 고무 부품

의 사용환경이 다양화됨에 따라 기존 NBR 컴파운드를 사용한 제품의 변형, 파손, 내구성 문제 등으로 인해 제품 수명이 단축되는 현상이 빈번히 발생하고 있다.^{1,2} 따라서 이 문제들을 근본적으로 해결하기 위해서는 기존 소재와 차별되는 기능성 충전제를 적용하여 내유성 고무 부품의 물성을 향상시키는 것이 요구된다.

충전제에 의한 고무의 보강 효과는 충전제의 다양한 특성에 의해 영향을 받으며, 그 중에서 충전제의 1차 입자 크기 (Primary particle size), 구조(Structure), 분산성(Dispersibility) 및 화학적 표면특성(Surface functionality)이 보강 성능을 결정하는 주 요인이다.³⁻⁵ 충전제의 1차 입자 크기가 최대 1 μm

[†]Corresponding author E-mail: cnah@jbnu.ac.kr

이하일 때 보강 효과가 나타나며,^{3,6} 크기가 작아질수록 보강 효과가 급격히 증가한다.^{3,5} 또한 충전제의 구조 발달이 클수록, 분산도가 높을수록, 그리고 고무와 친밀한 상호작용을 할 수 있는 화학적 표면 특성을 가질수록 충전제의 보강 효과는 증가한다.^{4,5}

충전제의 보강 효과는 다양한 모델 식을 통해 예측될 수 있다. Einstein은 충전제가 포함된 현탁액의 점도를 예측하는 식을 제시하였는데, 이는 뉴턴 유체 내에서 구형 충전제가 현탁액의 점도에 미치는 효과를 가장 단순하게 표현한 식이며,⁷ Smallwood는 이 식에 모듈러스를 적용하여 충전제의 함량에 따른 컴파운드의 모듈러스 변화를 예측하는 Smallwood-Einstein식을 다음과 같이 제시하였다.⁸

$$E_f = E_u(1 + 2.5\phi) \quad (1)$$

이 때, E_f 는 보강된 컴파운드의 영스 모듈러스, E_u 는 미보강 컴파운드의 영스 모듈러스, 그리고 ϕ 는 첨가된 충전제의 부피분율이다. Smallwood-Einstein 식은 고무-충전제 간의 상호작용만이 존재한다는 가정하에 적용되는 식으로, 고무-충전제 간 상호작용뿐만 아니라 충전제-충전제 간 상호작용의 영향을 받는 컴파운드의 보강 거동을 나타내기 어렵다. Guth와 Gold는 이를 보완하기 위해 충전제-충전제 간 상호작용을 고려한 Guth-Gold 식을 다음과 같이 제시하였다.⁹

$$E_f = E_u(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (2)$$

그러나 식 (2)는 구형 충전제로 보강된 컴파운드에만 적용할 수 있는 식으로 고품량의 비구형 충전제가 첨가된 컴파운드의 모듈러스 거동을 예측하기 어렵다. 이에 Guth는 충전제의 형태와 관련된 인자를 식 (2)에 추가하여 Modified Guth-Gold (m-Guth-Gold) 식을 다음과 같이 나타냈다.¹⁰

$$E_f = E_u[1 + 0.67\alpha\phi + 1.62(\alpha\phi)^2] \quad (3)$$

이 때, α 는 충전제의 Shape factor로 충전제의 형태에 따라 결정된다.

본 연구에서는 기존 내유성 고무 부품에 사용되는 상용 충전제와 여러가지 기능성 충전제들을 선정하여 NBR 컴파운드를 제작한 후, 가교특성, 인장특성 및 인열강도 등의 물성 측정을 통해 충전제 종류에 따른 보강 효과를 분석하였다. 또한, 그 결과를 위에서 언급한 다양한 보강 예측 모델 식에 적용하여 각 충전제의 보강 거동을 확인하고, 보강 효율을 비교하였다.

Experimental

1. 재료

NBR은 (주)LG화학의 B6280 (ACN 함량: 34 wt%)등급을 사용하였고, 충전제는 현용 카본블랙인 SRF (N774, OCI(주))와 기능성 충전제인 MWCNT (K-nanos 100P, OD: 10~15 nm, 변들 길이: 10~50 μ m, 금호석유화학(주)), 고차구조 카본블랙 (PUREX[®] HS45, N550, Orion Engineered Carbons), 고분산 실리카 (Zeosil[®] Premium 200MP, Solvay), 그리고 코팅 탄산칼슘 (Stearic acid로 표면 코팅된 MSHA2S, Mong son JSC)을 사용하였으며, 순서대로 각 충전제를 SRF, MWCNT, HS45, 200MP, C-CaCO₃로 명명하고 Table 1에 충전제의 1차 입자 크기를 나타내었다. 실란 커플링제는 Si-69 (Evonik Industries)를 사용하였으며, 가교활성제로는 산화아연 (ZnO)과 스테아르산 (Stearic acid), 가교촉진제로는 TMTD (Tetramethylthiuram disulfide)와 CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazoyl-sulfenamide)를 사용하였다. 추가적으로 산화방지제는 RD (Poly(1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline))를, 가소제는 TP-95[®] (HALLSTAR)를 사용하였다.

2. 배합 및 가교

밴버리 믹서 (Banbury mixer, (주)남양기업, Korea)를 이용하여 고무와 충전제, 가교첨가제, 황 및 가교촉진제를 Table 2에 나타낸 함량에 따라 차례로 첨가하며 혼련하였고, 투롤밀 (DS-1500R, WITHLAB CO., LTD., Korea)을 통해 추가 혼련을 진행하여 컴파운드를 제조하였다. 제조된 컴파운드는 가교 레오미터를 이용하여 적정 가교시간을 측정 한 뒤, 유압식 프레스 (CMV50H-15-CLPX, CARVER, Inc., USA)를 이용하여 160°C, 25 ton 압력으로 가압하여 시편을 제작하였다.

3. 물성 측정 및 분석

3.1. 가교 특성

컴파운드의 가교 특성은 Oscillating Disk Rheometer (ODR2000, Alpha Technologies, USA)를 이용하여 ASTM D2084규정에 따라 160°C에서 최대토크 (M_H), 최소토크 (M_L), 스코치 시간 (t_{s2}) 및 적정 가교시간 (t_{90})을 측정하였다.

Table 1. Primary Particle Size of Fillers

Filler Type	SRF	HS45	200MP	MWCNT	C-CaCO ₃
Primary Particle Size (nm)	70-96	50-70	5-40	10-15 ^a	1,700-2,300

^aOuter diameter of single MWCNT strand.

Table 2. Formulations of NBR Compounds

(unit: phr)

Ingredients	Compounds				
	SRF/NBR	HS45/NBR	C-CaCO ₃ /NBR	200MP/NBR	MWCNT/NBR
Rubber					
NBR	100	100	100	100	100
Fillers					
SRF	20,40,60				
HS45		20,40,60			
C-CaCO ₃			20,40,60		
200MP				20,40,60	
Si-69				2,4,6	
MWCNT					5,10,15,20
Additives					
ZnO	5	5	5	5	5
S/A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TP-95 ^a	5	5	5	5	5
RD ^b	2	2	2	2	2
S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMTD ^c	2	2	2	2	2
CBS ^d	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

^aTP-95: Processing oil, ^bRD: Antioxidant, ^cTMTD and ^dCBS: Crosslinking accelerator.

3.2. 인장 특성

인장 특성은 ASTM D412규정에 따라 1.5 mm 두께의 덤벨 형 시편을 제조한 후, 인장시험기(LRX plus, Lloyd Instruments, UK)를 이용하여 500 mm/min의 속도로 각 컴파운드마다 5개의 시편을 측정하였으며, 인장강도, 파단신장률 및 모듈러스 값을 나타내었다.

3.3. 경도

경도는 ASTM D2240규정에 따라 Shore A형 경도계(Asker, Kobunshi Keiki CO., LTD., Japan)를 이용하여 측정하였다. 시편마다 총 5회를 측정하여 평균값을 산출하였다.

3.4. 인열강도

인열강도는 ASTM D624규정에 따라 Type C 시편을 사용하여 측정하였으며, 각 컴파운드마다 3개의 시편을 측정하여 평균값을 산출하였다.

Results and Discussion

1. 가교 특성

고무 컴파운드의 충전제 종류 및 함량에 따른 가교 특성, 최대토크(M_H), 최소토크(M_L), 가교밀도($\Delta M = M_H - M_L$), 스크치 시간(t_{s2}), 적정 가교시간(t_{90}) 및 가교속도지수(Cure rate index, CRI)를 Table 3에 나타내었다. ΔM 는 최대토크(M_H)와 최소토크

(M_L) 값의 차이로서 컴파운드의 가교밀도와 비례한다. C-CaCO₃가 첨가된 컴파운드를 제외한 SRF, HS45, 200MP, MWCNT 보강 컴파운드는 순수 NBR 컴파운드보다 큰 가교밀도를 나타냈으며, 충전제의 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 충전제의 함량이 증가할수록 고무-충전제 간의 결합 고무가 증가하기 때문으로 판단되며,^{11,12} 동일 함량(20phr)의 충전제가 첨가된 컴파운드의 경우, MWCNT, 200MP, HS45, SRF 컴파운드 순으로 높은 가교밀도 값을 나타냈다.

C-CaCO₃로 보강된 컴파운드의 경우, 충전제 함량이 40phr 이하에서는 순수 NBR 컴파운드보다 낮은 가교밀도 값을 나타냈으며, 60phr에서는 가교밀도가 소폭 증가하였으나 순수 NBR 컴파운드와 비슷한 값을 나타냈다. t_{s2} , t_{90} 및 CRI는 가교속도와 관련된 특성으로 C-CaCO₃가 첨가된 컴파운드를 제외한 HS45, 200MP, MWCNT 보강 컴파운드 모두, 현용 충전제인 SRF 보강 컴파운드보다 향상된 값을 보이면서 가교속도가 증가하였음을 나타냈다. 카본블랙 충전제를 첨가한 SRF, HS45 보강 컴파운드의 경우, 충전제의 함량이 증가할수록 가교속도가 증가하는데, 이는 카본블랙의 함량이 증가할수록 고무-충전제 간에 형성된 결합 고무의 양이 증가하면서 비결합 고무에 존재하는 가교제의 상대 함량이 증가하기 때문으로 판단된다.^{11,13} 그러나 같은 카본 계열 충전제이지만 고무-충전제 간 상호작용이 작은 MWCNT 보강 컴파운드의 가교속도는 충전제 함량 변화에 따라 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 무기계 충전제인 200MP, C-CaCO₃로 보강된 컴파운드의 경우, 충

Table 3. Cure Characteristics of NBR Compounds

Filler	phr	Cure characteristics					
		M_L (dNm)	M_H (dNm)	ΔM (dNm) ^a	t_{52} (m:ss)	t_{90} (m:ss)	CRI (min ⁻¹) ^b
Unfilled		3.62	27.15	23.53	2:49	5:53	32.61
SRF	20	3.75	32.84	29.09	1:58	5:58	25.00
	40	6.02	41.24	35.22	1:49	5:41	25.86
	60	8.75	50.81	42.06	1:42	5:15	28.17
HS45	20	5.16	36.99	31.83	1:47	5:13	29.13
	40	10.09	49.28	39.19	1:13	4:14	33.15
	60	13.36	64.03	50.67	1:10	4:11	33.15
200MP	20	8.3	44.18	35.88	2:49	4:52	48.78
	40	20.65	70.88	50.23	1:20	3:29	46.51
	60	68.63	122.74	54.11	1:38	6:55	18.93
MWCNT	5	5.68	34.62	28.94	2:19	5:15	34.09
	10	10.53	44.84	34.31	2:08	6:11	24.69
	15	20.8	61.31	40.51	1:49	4:53	32.61
	20	27.87	69.55	41.68	1:44	5:09	29.27
C-CaCO ₃	20	3.2	25.91	22.71	2:36	6:21	26.67
	40	3.47	26.48	23.01	2:28	6:43	23.53
	60	4.02	28.59	24.57	2:33	6:51	23.26

^aIncrease in torque ($M_H - M_L$), ^bCRI (Cure rate index)= $100/(t_{90} - t_{52})$.

전제의 함량이 증가함에 따라 가교속도가 감소하는 경향을 보였다. 실리카 충전제인 200MP와 스테아르산으로 코팅된 C-CaCO₃의 표면에 존재하는 히드록실기는 가교촉진제인 CBS의 아민 작용기를 흡착하여 분해하기 때문에 고무에 남아 있는 가교촉진제의 양이 상대적으로 줄어 유용한 가교촉진효과를 나타내지 못하도록 방해할 뿐만 아니라, 실리카 충전제의 표면에 흡착되어 있는 수분이 히드록실기의 이온화에 영향을 주어 가교속도가 감소한 것으로 판단된다.¹³⁻¹⁵

2. 기계적 물성

고무 컴파운드의 충전제 종류 및 함량에 따른 인장강도, 파단신장률 및 100% 모듈러스 거동을 각각 Figure 1-3에 나타내었다. C-CaCO₃가 첨가된 컴파운드를 제외한 SRF, HS45, 200MP, MWCNT 보강 컴파운드의 경우, 충전제의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였으며, 충전제의 1차 입자 크기가 작을수록 동일 함량에서 더 큰 인장강도 값을 나타내었다. 이는 충전제의 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하여 충전제와 고무 간의 보강 효과가 증가하기 때문이다.¹⁶⁻¹⁸ 충전제 입자 크기가 작은 HS45, 200MP, MWCNT 보강 컴파운

드 모두 현용 카본블랙 충전제인 SRF 보강 컴파운드 보다 큰 인장강도 값을 가지며, 200MP 충전제 60phr이 첨가된 컴파운드의 경우, 동일 충전제 함량의 SRF 보강 컴파운드 보다 인장강도가 약 45% 증가하였다. 반면 C-CaCO₃ 보강 컴파운드

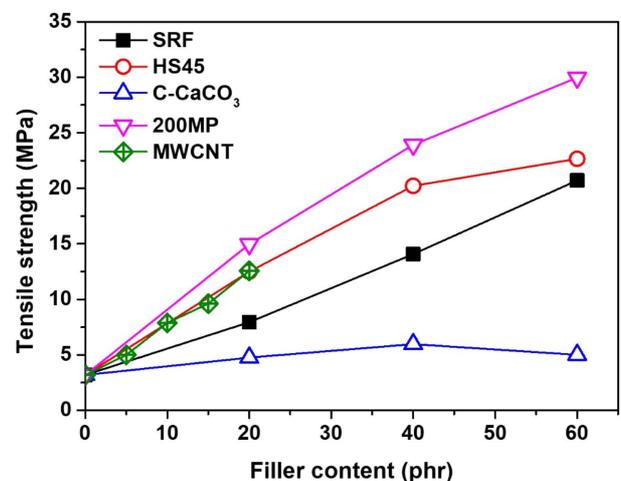


Figure 1. Tensile strength of NBR compounds as a function of filler content.

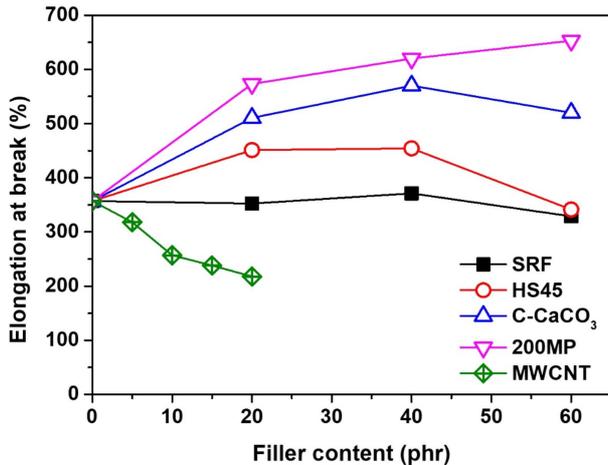


Figure 2. Elongation at break of NBR compounds as a function of filler content.

의 경우, 충전제 함량에 따른 인장강도 변화가 거의 나타나지 않는데, 이는 C-CaCO₃의 1차 입자 크기가 2 μm로 매우 커서 유효한 보강 효과를 나타내지 못했기 때문으로 판단된다.³ 파단신장률은 인장강도와는 달리 충전제 입자 크기에 따른 특별한 경향성을 보이지 않았으며, 현용 카본블랙인 SRF 보강 컴파운드의 파단신장률은 충전제의 함량에 상관없이 거의 일정한 값을 나타냈다. HS45, 200MP, C-CaCO₃ 보강 컴파운드의 경우, 충전제의 함량이 증가함에 따라 파단신장률이 증가하는 경향을 나타냈는데 동일 충전제 함량일 때, 무기계 충전제인 200MP, C-CaCO₃, 고차구조 카본블랙 충전제인 HS45 보강 컴파운드 순으로 높은 파단신장률을 나타냈다. 반면 MWCNT의 경우, 충전제의 함량이 증가할수록 파단신장률이 감소하는 경향을 보이는데 이는 MWCNT가 고분자 사슬의 움직임을 방해함에 따라 컴파운드의 유연성이 감소하기 때문

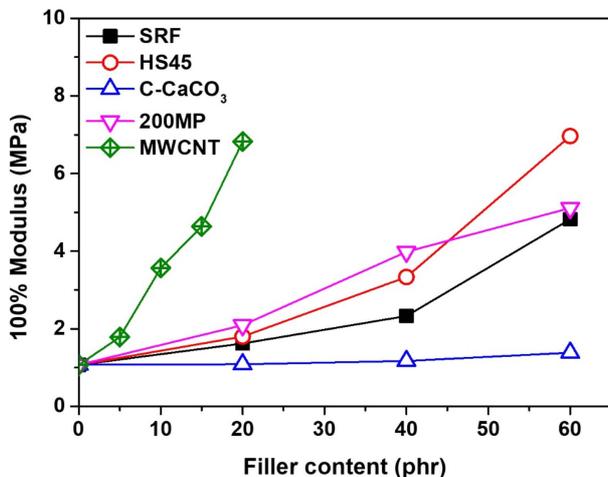


Figure 3. 100% modulus of NBR compounds as a function of filler content.

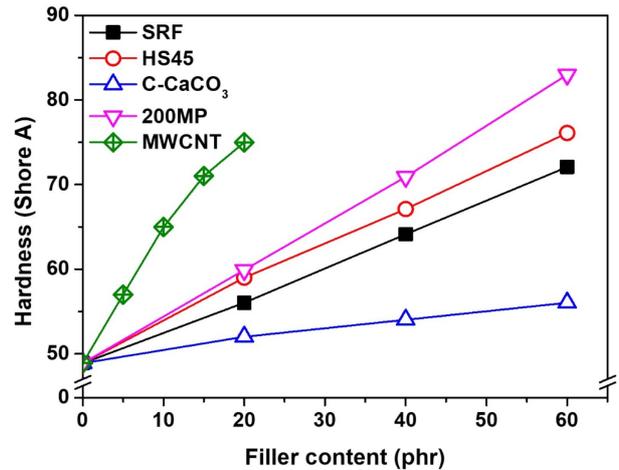


Figure 4. Hardness of NBR compounds as a function of filler content.

으로 판단된다.^{19,20} 100% 모듈러스는 인장강도와 비슷한 거동을 나타냈으며, MWCNT 보강 컴파운드가 가장 우수한 100% 모듈러스 값을 가졌는데, MWCNT 충전제의 자체 모듈러스가 높고 종횡비가 큰 섬유형태를 갖고 있기 때문에 이러한 결과를 나타낸 것으로 보인다.^{21,22} Figure 4는 고무 컴파운드의 충전제 종류 및 함량에 따른 경도 측정 결과로 모든 컴파운드에서 공통적으로 충전제의 함량이 증가함에 따라 선형적인 증가 양상을 보였다. 100% 모듈러스 거동과 동일하게 MWCNT 보강 컴파운드가 타충전제 보강 컴파운드보다 매우 큰 경도 값을 나타냈으며, 200MP, HS45, SRF, C-CaCO₃ 순으로 높은 값을 보였다. 인열강도는 인열 시험에서 측정된 최대 응력을 시편 두께로 제하여 계산하였으며 Figure 5에 나타났다. 인열강도 또한 앞서 언급한 다른 기계적 물성들과 비슷한 경향성을 나타냈다. 보강 효과가 없는 C-CaCO₃ 보강 컴파운드의 인열강도는 충전제 함량에 상관없이 비슷한 값을 보

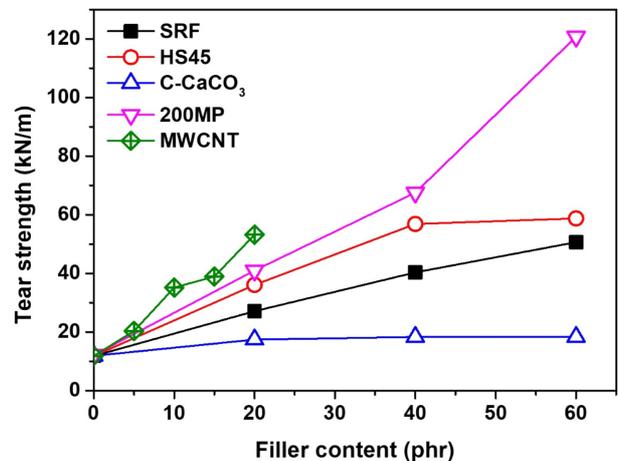


Figure 5. Tear strength of NBR compounds as a function of filler content.

이며, 나머지 보강 컴파운드의 인열강도는 충전제의 함량이 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였다. 충전제에 의해 고무 컴파운드의 강도가 증가하였기 때문에 컴파운드에 발생한 균열이 전파될 때, 큰 힘이 요구될 뿐만 아니라, 충전제가 균열의 전파 경로를 우회시키기 때문에 인열특성이 증가한 것으로 판단된다.²³ MWCNT, 200MP, HS45, SRF, C-CaCO₃ 순으로 높은 인열강도를 나타냈으며, 특히, 200MP 충전제가 60phr 첨가된 컴파운드의 경우, 인열강도가 현용 SRF 보강 컴파운드보다 140% 증가하였다.

3. 충전제 보강 효율

충전제 종류에 따른 컴파운드의 보강 거동을 이론적 예측 모델 식과 비교하기 위해 미보강 컴파운드의 100% 모듈러스 ($100M_u$)에 대한 보강 컴파운드의 100% 모듈러스 ($100M_f$)의 상대 비율 ($100M_f/100M_u$)을 보강 파라미터(Reinforcement parameter)로 설정하였으며, 충전제의 부피분율에 따른 보강 파라미터의 거동을 Smallwood-Einstein (식 1), Guth-Gold (식 2) 및 m-Guth-Gold (식 3) 식과 비교하여 Figure 6에 나타냈다. 이때, m-Guth-Gold 식의 shape factor (α)는 카본블랙 (CB)=6, silica=7 그리고 CNT=25를 적용하여 계산하였다.^{10,24} 보강 효과가 거의 없는 C-CaCO₃ 보강 컴파운드는 Smallwood-Einstein 식과 일치하는 보강 거동을 보였으며, 현용 카본블랙인 SRF 보강 컴파운드의 경우, 저함량 충전제 구간에서는 구형 충전제에 적용되는 Guth-Gold 식을 따라 보강 거동이 나타나지만, 고함량의 충전제 구간에서는 m-Guth-Gold 식과 비슷한 보강 거동을 보였다. 이는 카본블랙의 함량이 증가할수록 카본블랙 입자들이 서로 만나면서 구형이 아닌 막대형태의 충전제처럼 작용하기 때문으로 판단된다.¹⁰ 카본블랙 충전제인 HS45 보강 컴파운드는 m-Guth-Gold 식과 비슷한 경향을 보이지만, 고함량의 충전제 구간에서는 예측 모델 식보다 더 큰 모듈러스 값을 나타냈다. HS45는 큰 고차구조를 갖는 카본블랙으로, 발달된 충전제 입자 사슬로 인해 비구형처럼 존재하기 때문에 m-Guth-Gold 식을 따르는 것으로 보이며, 고함량의 충전제 구간에서는 고무-충전제 간의 결합 고무와 발달된 충전제 입자 사슬 구조에 갖힌 고무의 양이 급격히 증가하면서 예측 모델 식보다 더 큰 모듈러스 값을 나타낸 것

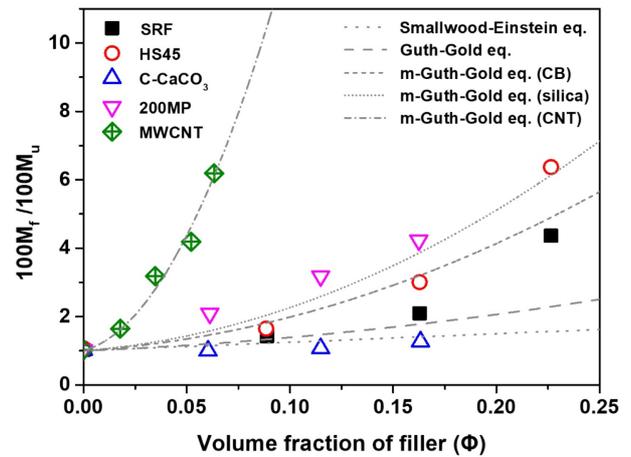


Figure 6. Comparison of experimental values and predicted values based on Smallwood-Einstein, Guth-Gold and Modified Guth-Gold (m-Guth-Gold) equation for reinforcement parameters ($100M_f/100M_u$) of NBR compounds as a function of volume fraction of fillers.

으로 보인다. 200MP와 MWCNT 보강 컴파운드는 m-Guth-Gold 식과 거의 일치하는 보강 거동을 보이는 것을 확인하였다.

현용 카본블랙 충전제 SRF에 대한 각 충전제의 보강 효율을 비교하기 위해 보강 파라미터($100M_f/100M_u$) 값이 3일 때의 보강 효율 지수(Effectiveness Index)를 다음 식으로 나타냈다.

$$\text{Effectiveness Index} = \frac{\phi_{SRF}}{\phi_f} \quad (4)$$

Effectiveness Index는 충전제의 부피분율에 따른 보강효율을 나타내는 수치로서 이때, ϕ_f 는 보강 파라미터 값이 3일 때의 각 충전제의 부피분율, ϕ_{SRF} 는 보강 파라미터 값이 3일 때의 SRF 충전제의 부피분율이며, 이를 각 충전제의 입자 크기 및 형태와 함께 Table 4에 나타냈다. Effectiveness Index는 MWCNT, 200MP, HS45, SRF, C-CaCO₃순서로 높은 값을 보였다. 충전제의 1차 입자 크기가 큰($2\ \mu\text{m}$) C-CaCO₃ 충전제의 경우, 보강 효과가 거의 나타나지 않았기 때문에 SRF 충전제보다 낮은 보강 효율을 나타냈다. SRF와 같은 카본블랙

Table 4. Effectiveness Index of Various Fillers at Three Reinforcing Parameters Based on 100% Modulus

Filler type	Volume fraction (ϕ_f)	Effectiveness index (ϕ_{SRF}/ϕ_f)	Primary particle size (nm)	Primary Particle shape
SRF	0.186	1.0	70-96	Globular
HS45	0.154	1.2	50-70	Globular
C-CaCO ₃	0.376	0.5	1,700-2,300	Globular
200MP	0.107	1.7	5-40	Globular
MWCNT	0.036	5.2	10-15	Fibril

^aOuter diameter of single MWCNT strand.

계열이면서 입자크기가 작고 고차구조를 갖는 HS45 충전제는 SRF 보다 20% 큰 보강 효율을 보였으며, 입자크기가 매우 작은 실리카 계열의 200MP 충전제는 SRF 대비 70% 향상된 보강 효율을 나타냈다. 200MP 충전제와 비슷한 입자 크기를 갖고 있는 MWCNT 충전제의 경우, 고무-충전제 간 상호작용이 매우 작음에도 불구하고,²⁵ SRF 충전제보다 420% 향상된 월등한 보강 효율을 나타냈는데, 이는 앞서 언급했던 것처럼 MWCNT 충전제의 자체 모듈러스가 매우 높고 큰 중형비를 갖는 섬유형태를 갖고 있기 때문으로 판단되며, 이를 통해 충전제의 보강 효율을 결정함에 있어서 충전제의 입자 크기 및 형태가 매우 중요한 요소로 작용함을 확인하였다.

Conclusions

본 연구에서는 기존 내유성 고무 부품에 일반적으로 사용되는 카본블랙 충전제인 SRF와 기능성 충전제인 HS45, C-CaCO₃, 200MP 및 MWCNT가 NBR의 가교특성과 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보고, 이를 Smallwood-Einstein, Guth-Gold 및 m-Guth-Gold 식에 적용하여, 현용 충전제와 기능성 충전제의 보강 효과를 비교 분석하였다. HS45, 200MP 및 MWCNT로 보강된 컴파운드의 경우, 가교 특성과 기계적 물성이 현용 SRF 보강 컴파운드보다 증가하였으며, 충전제의 입자크기가 작은 MWCNT, 200MP, HS45 순으로 더 큰 물성 향상을 나타내었다. MWCNT와 200MP는 비슷한 입자 크기를 가졌으나 자체 모듈러스 값이 높고 중형비가 큰 섬유형태의 MWCNT의 보강 효과가 더 크게 나타났다. 충전제의 입자 크기가 매우 큰 C-CaCO₃로 보강된 컴파운드는 오히려 현용 SRF 보강 컴파운드보다 가교 특성과 기계적 물성이 감소하는 경향을 보였다. 각 보강 컴파운드의 100% 모듈러스를 활용하여 보강 예측 모델 식과 비교한 결과, 보강 효과가 거의 없는 C-CaCO₃ 보강 컴파운드는 Smallwood-Einstein 식, 200MP와 MWCNT 보강 컴파운드는 m-Guth-Gold 식과 거의 일치하는 보강 거동을 보였다. SRF와 HS45 보강 컴파운드의 경우, 저함량의 충전제 구간에서 각각 Guth-Gold 식과 m-Guth-Gold 식을 따르는 보강 거동을 보였으나, 고함량(60phr)의 충전제가 첨가되었을 때는 충전제들이 서로 만나면서 충전제 사슬이 막대 형태로 작용하고, 고무-충전제 간 결합 고무와 고차원 구조의 충전제에 갖힌 고무의 양이 급격히 증가하면서 예측 값보다 더 큰 보강성을 나타냈다. 현용 SRF 충전제에 대한 기능성 충전제의 보강 효율 지수(Effectiveness Index, Φ_{SRF}/Φ_f)는 동일한 보강 파라미터($100M_f/100M_u$) 값을 갖는 충전제의 부피분율을 적용하여 계산하였다. 그 결과 MWCNT, 200MP, HS45, C-CaCO₃ 순으로 각각 5.2, 1.7, 1.2, 0.5의 보강 효율 지수 값을 나타냈으며, 이를 통해 현용 SRF 충전제 대비 420%, 70%, 20%, -50%의 보강 효율이 증가했음을 확인하였다.

Acknowledgements

본 연구는 현대자동차 산학협동연구와 2019년도 한국고무학회 강신고무장학금 및 신양장학금 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. A. Choudhury, A. K. Bhowmick, and M. Soddemann, "Effect of organo-modified clay on accelerated aging resistance of hydrogenated nitrile rubber nanocomposites and their life time prediction", *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 12 (2010).
2. C. Dong, C. Yuan, X. Bai, X. Yan, and Z. Peng, "Tribological properties of aged nitrile butadiene rubber under dry sliding conditions", *Wear*, **322**, 226 (2015).
3. G. R. Hamed, "Reinforcement of rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **73**, 3 (2000).
4. J. Fröhlich, W. Niedermeier, and H.-D. Luginsland, "The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement", *Compos. Part A-Appl. S.*, **36**, 4 (2005).
5. M. Klüppel and G. Heinrich, "Fractal structures in carbon black reinforced rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 4 (1995).
6. M. Wagner, "Reinforcing silicas and silicates", *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 3 (1976).
7. A. Einstein, "Correction of my work: A new determination of the molecular dimensions", *Ann. Phys.*, **34**, 3 (1911).
8. H. M. Smallwood, "Limiting law of the reinforcement of rubber", *J. Appl. Phys.*, **15**, 11 (1944).
9. E. Guth, "Theory of filler reinforcement", *J. Appl. Phys.*, **16**, 1 (1945).
10. M. M. Salehi, T. Khalkhali, and A. A. Davoodi, "The physical and mechanical properties and cure characteristics of NBR/Silica/MWCNT hybrid composites", *Polym. Sci. Ser. A+*, **58**, 567 (2016).
11. S.-S. Choi, K.-J. Hwang, and B.-T. Kim, "Influence of bound polymer on cure characteristics of natural rubber compounds reinforced with different types of carbon blacks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2282 (2005).
12. K. M. George, J. K. Varkey, B. George, S. Joseph, K. T. Thomas, and N. M. Mathew, "Physical and dynamic mechanical properties of silica filled nitrile rubber modified with epoxidised natural rubber", *Elastomere und Kunststoffe, KGK Oktober*, 544 (2006).
13. S.-S. Choi and O.-B. Kim, "Influence of inorganic filler on properties of EPDM compounds", *Elastomers Compos*, **46**, 2 (2011).
14. M. A. Ansarifard, J. P. Chugh, and S. Haghghat, "Effects of silica on the cure properties of some compounds of styrene-

- butadiene rubber”, *Iran. Polym. J.*, **9**, 81 (2000).
15. E. M. Dannenberg, “The effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubbers”, *Rub. Chem. Tech.*, **48**, 410 (1975).
 16. C. Ryu, C. K. Hong, C. W. Moon, and S. Kaang, “Effects of particle size and structure of fillers on the friction and wear behavior of filled elastomer”, *Elastomer*, **41**, 194 (2006).
 17. M. N. Ichazo, C. Albano, M. Hernández, J. González, and A. Carta, “Effects of particle size and size distribution on the mechanical properties of EPDM/Silica vulcanizates”, *Adv. Mat. Res.*, **47-50**, 113 (2008).
 18. S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, and Y.-W. Mai, “Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites”, *Composites. B*, **39**, 933 (2008).
 19. S. H. Yetgin, “Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene”, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, 4725 (2019).
 20. H.-D. N.-Tran, V.-T. Hoang, V.-T. Do, D.-M. Chun, and Y.-J. Yum, “Effect of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced polyamide-6/polypropylene composites for lightweight automotive parts”, *Materials*, **11**, 429 (2018).
 21. T. Fornes and D. R. Paul, “Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories”, *Polym. J.*, **44**, 17 (2003).
 22. H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, and R. A. Vaia, “Deformation–morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube -thermoplastic polyurethane nanocomposites”, *Polym. J.*, **46**, 12 (2005).
 23. S. Bhattacharyya, V. Lodha, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, A. Guha, P. Sarkar, T. Saha, and A. K. Bhowmick, “Influence of highly dispersible silica filler on the physical properties, tearing energy, and abrasion resistance of tire tread compound”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47560 (2019).
 24. F. Cataldo, O. Ursini, and G. Angelini, “MWCNTs elastomer nanocomposite, Part 1: The addition of MWCNTs to a natural rubber-based carbon black-filled rubber compound”, *Fuller. Nanotub. Car. N.*, **17**, 38 (2009).
 25. C. Nah, J. Y. Lim, B. H. Cho, C. K. Hong, and A. N. Gent, “Reinforcing rubber with carbon nanotubes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 3 (2010).