



Study on CR/SAP Water Swellable Composite for Application of Functional Additives to Improve Water Absorption Rate

Eunho Seo*, Sungwook Lim*, Seungwan Kang*, Dongbin Han**, and Eunyoung Park*,†

*Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 48017, Republic of Korea

**MYUNG JIN SPECIAL RUBBER CO., LTD, Gyeonggi-do, Republic of Korea

(Received November 3, 2020, Revised November 21, 2020, Accepted November 23, 2020)

Abstract: This study focused on experiments with polyethylene glycol (PEG) and glycidyl methacrylate (GMA), which are functional additives for water-expandable rubber. Polychloroprene rubber (CR)/superabsorbent polymer (SAP) composites were prepared and their cure behaviors, mechanical properties, water absorption rates, and surface morphology were measured based on the functional additives applied. When PEG and GMA were applied to the composites, the water absorption rate increased—including the initial rate—compared to that measured when functional additives were not used. The results also show that PEG has a hydrophilic functional group, which allows it to absorb more water, and GMA acts as a coupling agent between CR and SAP. However, with the introduction of functional additives, the cure rate slowed down and the mechanical properties also decreased.

Keywords: Chloroprene rubber, Super absorption polymer, Water expandable rubber, Water absorption rate

Introduction

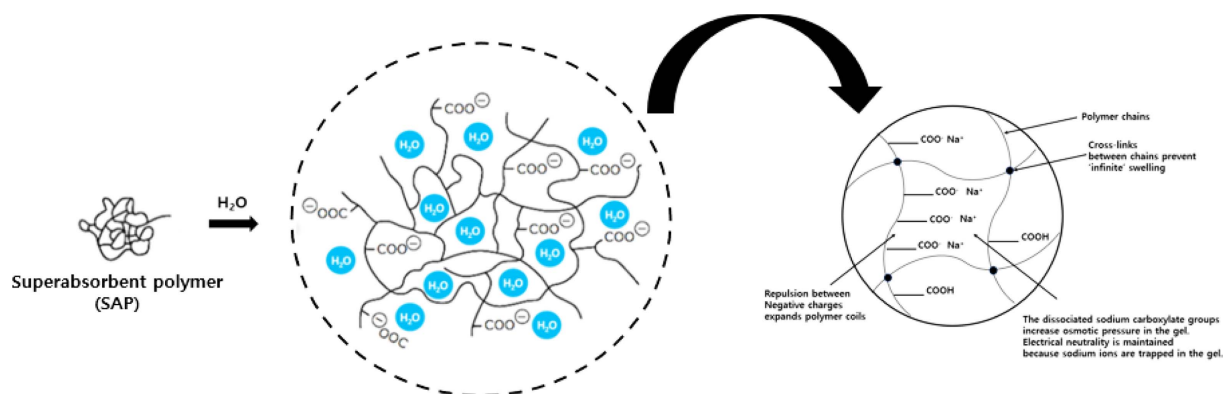
고흡수성수지(Superabsorbent polymer, SAP)는 3차원 그물 구조로 이루어져 물에 닿으면 겔형태로 부풀어 오르는 특징을 가지는 고분자 물질이다. Scheme 1과 같이 액체를 흡수하는 메커니즘은 화학적 및 물리적인 부분으로 나눌 수가 있다. 화학적 메커니즘은 고분자 내의 친수성 그룹과 물 분자 간의 상호작용을 통한 메커니즘으로 카르복실 그룹(Carboxyl group)이 물과의 친화력이 높아 NaOH와 같은 염기에 의해 중화되어 전하를 가지게 되면 정전기력을 통해 이온들과 접촉을 하며 동시에 이온들은 많은 양의 물 분자들을 함유할 수 있게 된다. 같은 전하를 가진 카르복실 이온들은 서로 간의 반발력에 의해서 일정한 공간을 차지하려는 특성 때문에 주변에 충분한 물 분자를 가두며 결과적으로 뭉쳐있는 고분자 사슬들이 팽창하게 된다. 물리적인 부분에서는 고흡수성 망상 구조의 고분자는 사슬 간의 작은 통로들을 가지고 있으며 이 사슬들은 모세관 현상에 의해서 액체들을 흡수하여 더욱 많은 양의 액체들이 삼투압작용에 의해 고분자 사슬 내로 들어올 수 있게 된다.¹⁻⁴ SAP는 기저귀, 생리대, 아이스팩 등 생필품 및 토양에 물을 가두는 농업분야에 사용된다. 특히 기재 고무에 SAP를 첨가하여 만든 수팽창지수고무(Water swellable rubber) 복합체는 건설분야에 사용된다. 그 중에서 콘크리트

시공 이음부(construction joint)에 사용되는 소재는 벤토나이트, 지수판, 수팽창지수고무 등 다양한 재료가 있다.⁵ 벤토나이트는 무기소재로 수팽창시 형태의 변화를 통해 반영구적으로 이음부의 틈새를 막을 수 있는 장점이 있지만 한번 팽창하면 재시공이 어려운 단점이 있다. 반면, 수팽창지수고무는 유기소재인 고무에 고흡수성수지가 첨가된 복합체로 수팽창시에 형태를 유지할 수 있으며 시공도 간편하여 콘크리트 시공 이음부 뿐만 아니라 구체관통 Sleeve, 공동구 Box 연결부 등에 다양하게 사용된다. 하지만 벤토나이트에 비해 내구성이 떨어지며 외부 환경에 의해 영향을 많이 받는 단점이 있다. 따라서 수팽창지수고무는 탄력성 및 수압에 저항하는 수밀성, 수분흡수시 팽창속도, 팽창률 및 장기내구성이 확보되어야 한다.⁶

기존의 수팽창지수고무에 사용되는 고무는 Natural Rubber (NR)가 주로 사용되어 왔다. NR은 main chain의 이중결합으로 인해 내후성 및 내열성이 약하며 또한 내유성 및 내화학성이 떨어지는 단점이 있다. 반면 Chloroprene Rubber (CR)는 side chain의 Cl기로 인하여 결정성이 높으며 불포화도가 낮아 내후성, 내오존성 및 내열성이 뛰어나며 내유성, 내약품성과 난연성이 우수한 장점이 있다. CR의 종류에는 Sulfur로 가교를 시키는 황변성타입과 금속산화물로 가교를 시키는 비가황타입이 있으며 적용되는 제품에 따라 선택적으로 사용된다.

본 논문에서는 CR/SAP 복합체에 기능성 첨가제인 Poly-

†Corresponding author E-mail: pey8054@kiflt.re.kr



Scheme 1. Water absorption mechanism in superabsorbent polymer.

ethylene glycol (PEG) Glycidyl methacrylate (GMA)를 적용하였다. PEG는 고무 컴파운딩시 보강제나 첨가제의 분산을 도와주는 역할도 하지만 친수성을 가진 하이드록시기로 인해 수팽창지수고무에서 수분흡수율을 향상시켜 줄 수 있을 것으로 기대되며 GMA는 고무와 SAP사이의 Coupling agent 역할을 할 것으로 예상되어 두가지 기능성 첨가제를 적용한 실험을 진행하였다.⁷ 첨가제 적용에 따른 가교특성, 기계적 물성을 확인하였고 시간에 따른 수분흡수율을 측정 및 SEM을 통한 표면분석을 진행하였다.

Experimental

1. 재료

본 실험에서 사용한 Chloroprene rubber는 TOSOH사의 B-30 (Mercaptan modified CR, Mooney viscosity (ML 1+4, 100 °C: 45~53))을 사용하였다. 고흡수성 수지인 Superabsorbent polymer (SAP)는 (주)티피와이사의 TPY-900을 사용하였고 Processing oil은 Michang oil의 N-2 오일을 사용하였다. 또한, 기타 배합제인 ZnO는 Hanil chemical사 제품, MgO는 KONOSHIMA의 STARMAG#150, Stearic acid는 LG house& Health Care의 ELOFAD PH100을 사용하였고 가황촉진제인

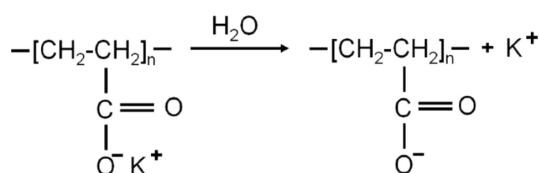


Figure 1. Chemical structure of SAP (TPY-900) and its reaction with water.

Ethylenethiourea는 ARLANXEO사의 KAWAGUCHIACCEL-22S (ETU, NA-22)를 사용하였다. 수팽창지수고무의 수분흡수율 개선을 위한 기능성 첨가제인 Polyethylene glycol (PEG)는 GREENCHEMICAL, Glycidyl methacrylate (GMA)는 (주)동아화공약품상사의 제품을 사용하였다.

2. 고무 컴파운딩 및 샘플 제조

CR/SAP 복합체를 제조하기 위하여 밀폐식혼합기(Moriyama, Japan)를 사용하였다. CR고무를 먼저 투입 후 로터 속도 30 rpm, 2분간 소련하였다. 이후 첨가제인 ZnO, MgO, St/A를 투입 후 2분간 혼련하였고 Processing oil과 PEG 및 GMA를 같이 컴파운딩을 진행하였다. 니더에서 꺼낸 CMB 하루 숙성 후 롤밀에서 가교촉진제를 투입하여 FMB를 제조하였다. 각각의 컴파운드의 t_{c90} (최적가황시간)을 측정하기 위해 FDR (Flat

Table 1. Formulation of CR/SAP composites

	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7	CS-8	CS-9	CS-10	CS-11
B-30						100					
SAP						50					
N-2						20					
ZnO						5					
MgO						5					
St/A						1					
ETU						1.5					
PEG	0	10	20	30	40	50	30	30	30	30	30
GMA	0	0	0	0	0	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

Die Rheometer, VR 3110, Japan)을 사용하였으며 가압프레스 (Kukdong, Korea)를 통해 170°C에서 t_{90} 으로 성형을 하였다. PEG를 적용하여 기계적 물성이 일정한 수준으로 유지되는 함량에서 최대한 다량의 수분을 흡수할 수 있는 적정 함량의 PEG를 적용하여 그 이후에 PEG함량을 고정한 후 GMA를 함량별로 첨가하고자 하였다. PEG 함량을 0~50 phr까지 증량하였는데 40, 50 phr 첨가 시 가교도 및 기계적 물성이 현저히 떨어지는 것을 확인하여 PEG 30 phr에 GMA를 1.0~5.0까지 함량을 달리하여 배합설계를 하였다. 아래의 Table 1과 같이 배합조성을 설정하여 실험을 진행하였다.

3. 가교특성

FDR (Flat Die Rheometer, VR 3110, Japan)를 사용하여 170°C에서 20분 동안 측정하여 고무의 가교특성을 확인하였다.

4. 기계적 물성

프레스를 통해 성형한 시트를 UTM (Instron, USA)을 사용하여 KS M 6518규격에 준하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 5개의 시험편으로 최댓값과 최솟값을 제외한 3개를 평균으로 계산하였다. 또한 경도를 측정하기 위하여 A type durometer (Asker, Japan)를 사용하였다.

5. 수분흡수율

수팽창지수고무의 수분흡수율은 KS M 6793에 준하여 측정하였다. 각각 3개의 시료를 $20 \pm 1.0 \times 50 \pm 1.0 \times 2 \pm 0.2$ mm³ 크기로 제조하여 증류수(23±2°C)에 침지하여 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12시간과 7일 후 시험편의 부피변화율을 측정하였다. 부피변화율은 다음과 같이 계산을 하였다.

$$\Delta V_{100} = \left(\frac{m_i - m_{i,w} + m_{s,w}}{m_0 - m_{0,w} + m_{s,w}} - 1 \right) \times 100$$

m_0 : 침지 전 시험편의 공기 중 질량

m_i : 침지 후 시험편의 공기 중 질량

$m_{0,w}$: 침지 전 물속에서의 시험편 질량(추를 사용한 경우, 추의 무게를 가산)

$m_{i,w}$: 침지 후 물속에서의 시험편 질량(추를 사용한 경우, 추의 무게를 가산)

$m_{s,w}$: 추를 사용한 경우, 물속에서 추의 질량

6. Morphology (Scanning electron microscope)

CR/SAP 복합체의 표면을 관찰하기 위하여 JEOL (Japan)사의 Scanning electron microscope (JSM-6100)을 사용하여 분석하였다. 샘플을 5 × 10 (mm)로 샘플을 제조한 후 액체 질소에 30초동안 quenching하고 SEM holder에 부착한 뒤 시료에 gold coating 후 표면을 관찰하였고 배율은 500배로 확대하여 측정하였다.

Results and Discussion

1. 가교 특성

PEG 및 GMA함량에 따른 가교특성을 Figure 1~2 및 Table 1에 나타내었다. PEG의 함량이 많아질수록 T_{s2} 및 T_{c90} 이 느려지는 결과를 보였다. PEG는 연화제의 역할을 하기도해서 고무에서 가교반응이 일어날 시 사슬간 결합을 방해하여 스코치시간 및 최적가황시간이 길어지는 결과를 보인다. 또한 M_H 뿐만 아니라 M_L 도 낮아지는데 M_H 는 화학적인 결합을, M_L 은 물리적인 결합을 의미하는데 수분흡수율 개선을 위한 기능성첨가제를 도입 시 M_H 와 M_L 뿐만 아니라, 가교밀도를 의

Table 2. Cure properties of CR/SAP compounds

	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7	CS-8	CS-9	CS-10	CS-11
M_H	5.25	4.35	3.68	2.65	2.06	1.70	2.02	1.50	1.05	0.77	0.76
M_L	0.48	0.32	0.29	0.22	0.18	0.15	0.22	0.22	0.21	0.19	0.19
ΔM ($M_H - M_L$)	4.76	4.03	3.38	2.43	1.88	1.55	1.80	1.28	0.83	0.57	0.56
T_{s2}	1.1	1.7	1.9	2.2	2.4	2.6	2.5	2.6	2.6	2.6	2.7
T_{c90}	4.0	7.9	9.7	11.4	12.6	13.9	15.2	16.5	17.8	18.3	19.8
CRI	34.4	16.1	12.8	10.9	9.8	8.8	7.9	7.2	6.6	6.4	5.8

M_H : Maximum torque (dNm)

M_L : Minimum torque (dNm)

ΔM ($M_H - M_L$): the difference of maximum torque and minimum torque (dNm)

T_{s2} : scorch time (min)

T_{c90} : Optimum cure time (min)

CRI: Cure rate index (sec⁻¹)

CRI = $100 / (T_{c90} - T_{s2})$

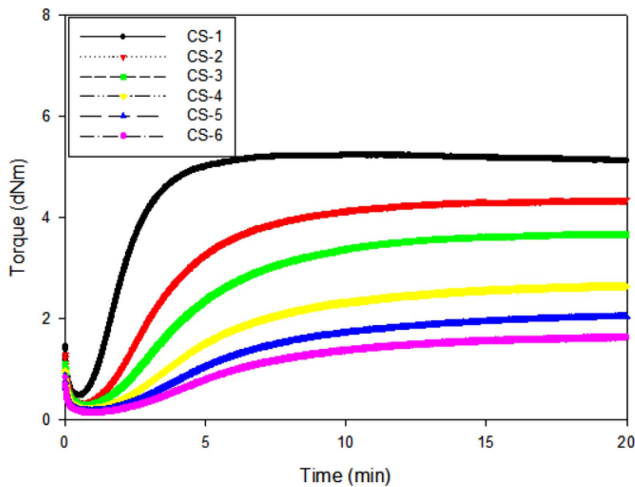


Figure 1. Cure curve of CR/SAP compounds as PEG contents.

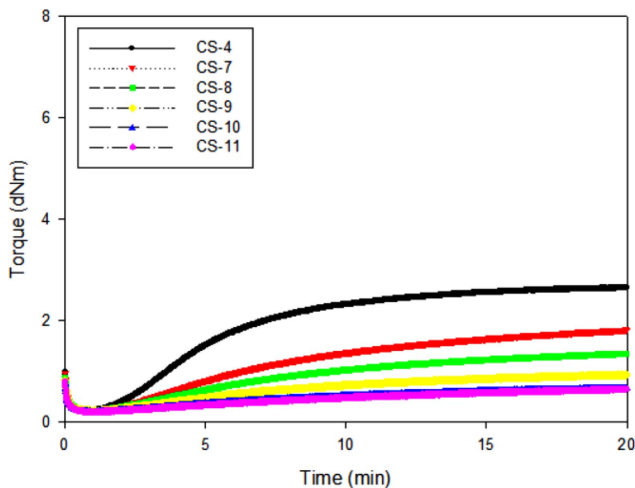


Figure 2. Cure curve of CR/SAP compounds as GMA contents.

미하는 ΔM 도 낮아지는 결과를 확인하였다.

2. 기계적 물성

PEG 및 GMA함량에 따른 기계적 물성을 Figure 3~8에 나타내었다.

PEG첨가 시 경도 및 인장강도는 낮아지고 신장률은 증가하는 결과를 보였다. PEG는 고무배합에서 연화제의 역할을 한다. 고분자 사슬을 유연하게 만들어 사슬의 유동성을 증가시킨다. GMA도 PEG와 유사하게 함량이 증가할수록 기계적 강도는 저하되는 경향을 보였다. GMA는 coupling agent로 기재고무와 SAP사이에서 Hydrogen bonding과 같은 결합을 제공하지만 앞서 가교특성에서와 일치하게 가교도는 오히려 낮아지는 결과를 보여 가교 site를 제공하진 않는 것으로 판단된다.

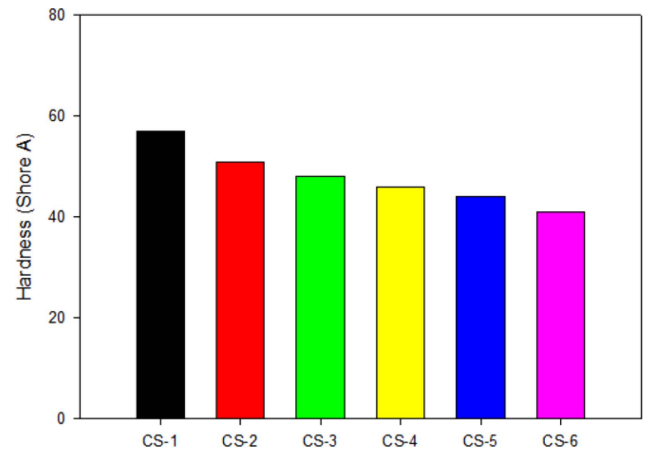


Figure 3. Hardness of CR/SAP composites as PEG contents.

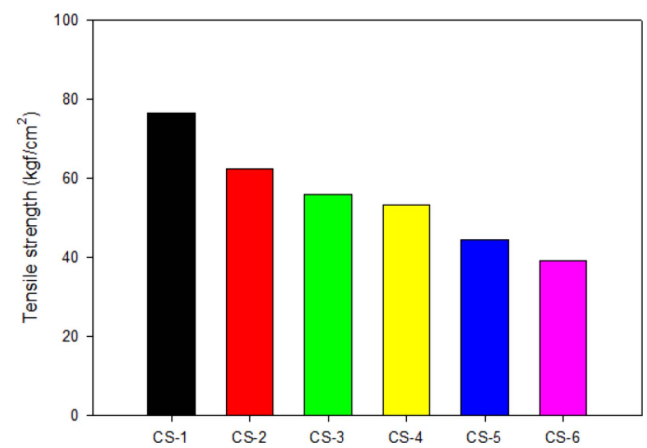


Figure 4. Tensile strength of CR/SAP composites as PEG contents.

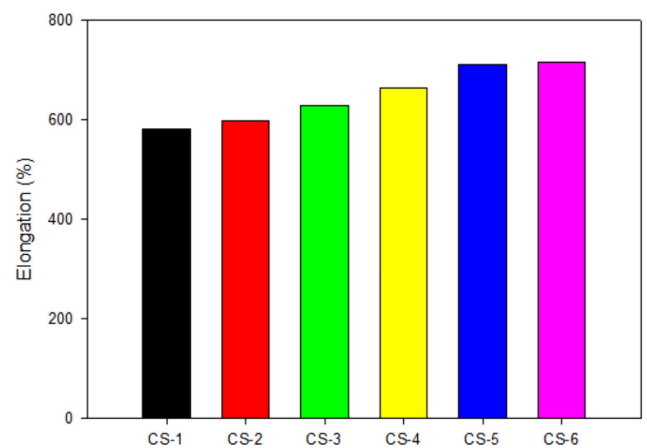


Figure 5. Elongation of CR/SAP composites as PEG contents.

3. 수분흡수율

PEG와 GMA의 첨가에 따른 수팽창지수고무의 수분흡수율을 Figure 9, 10에 나타내었다. 먼저 PEG와 같은 친수성 폴리머를 도입하면 분산된 PEG가 고무와 SAP사이에 침투하여 수

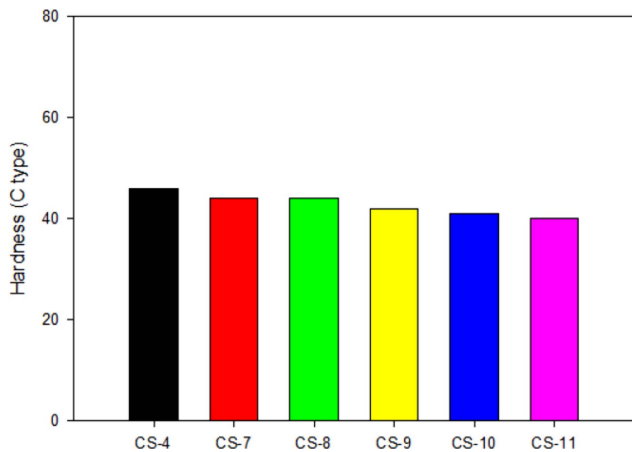


Figure 6. Hardness of CR/SAP composites as GMA contents.

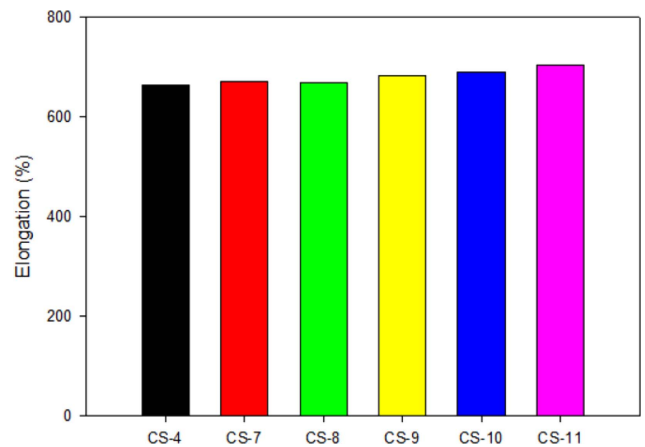


Figure 8. Elongation of CR/SAP composites as GMA contents.

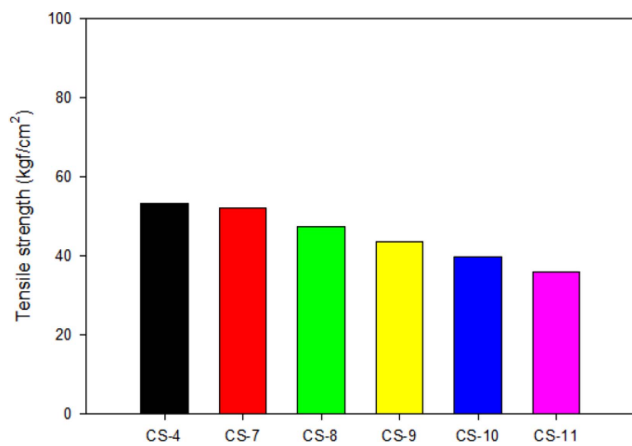
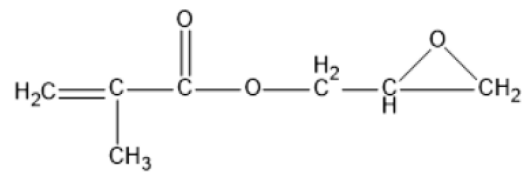


Figure 7. Tensile strength of CR/SAP composites as GMA contents.

분이 쉽게 matrix내로 들어올 수 있는 수로(waterways) 역할을 하여 수분흡수 속도와 수분흡수율을 향상시킨다. 시간에 따른 수분흡수 속도가 빨라지므로 matrix내 수로역할을 할 것으로 판단된다. 또한, GMA의 함량이 증가할수록 초기 흡수 속도가 빨랐으며 시간 경과에 따른 수분흡수도 큰 경향을 보

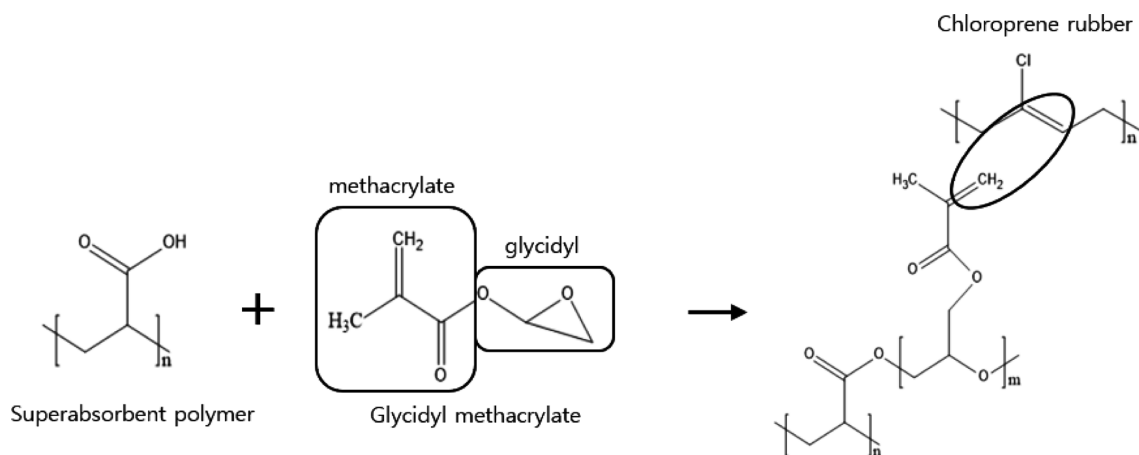


Scheme 2. Chemical structure of glycidyl methacrylate.

였다.⁹ GMA는 SAP 입자와 고무 matrix 사이의 coupling agent로 작용하여 SAP와 고무사이의 결합력을 높여 SAP로부터 수분이 이행되지 못하게 하는 역할을 한다. 아래와 같은 Scheme 2~3과 같은 메커니즘으로 GMA의 glycidyl 부분에서 epoxide ring opening이 발생하면서 SAP와 공유결합 (C-O-C)을 하며 GMA의 methacrylate에 있는 이중결합(=CH₂)은 Chloroprene rubber의 main chain에 존재하는 불포화결합(double bond)과 화학적 유사성을 띄어 결합력을 높인다.^{9,10}

4. Morphology

PEG와 GMA 도입에 따른 수팽창지수고무의 표면을 Figure



Scheme 3. Coupling reaction mechanism with carboxylic acid group.

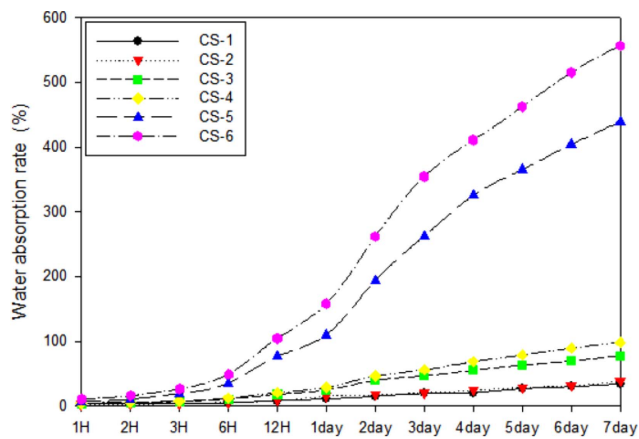


Figure 9. Water absorption of CR/SAP composites as PEG contents.

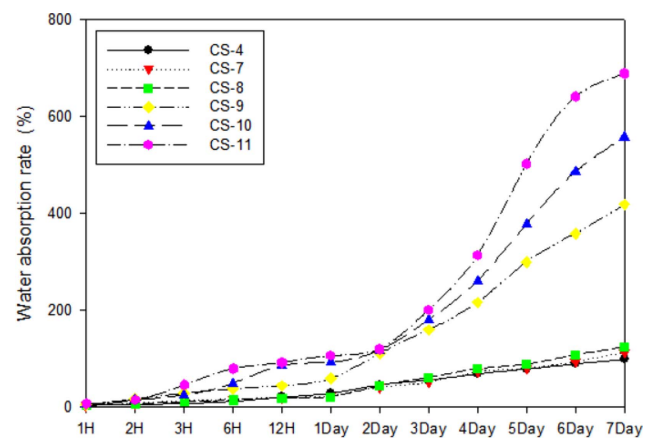


Figure 10. Water absorption of CR/SAP composites as GMA contents.

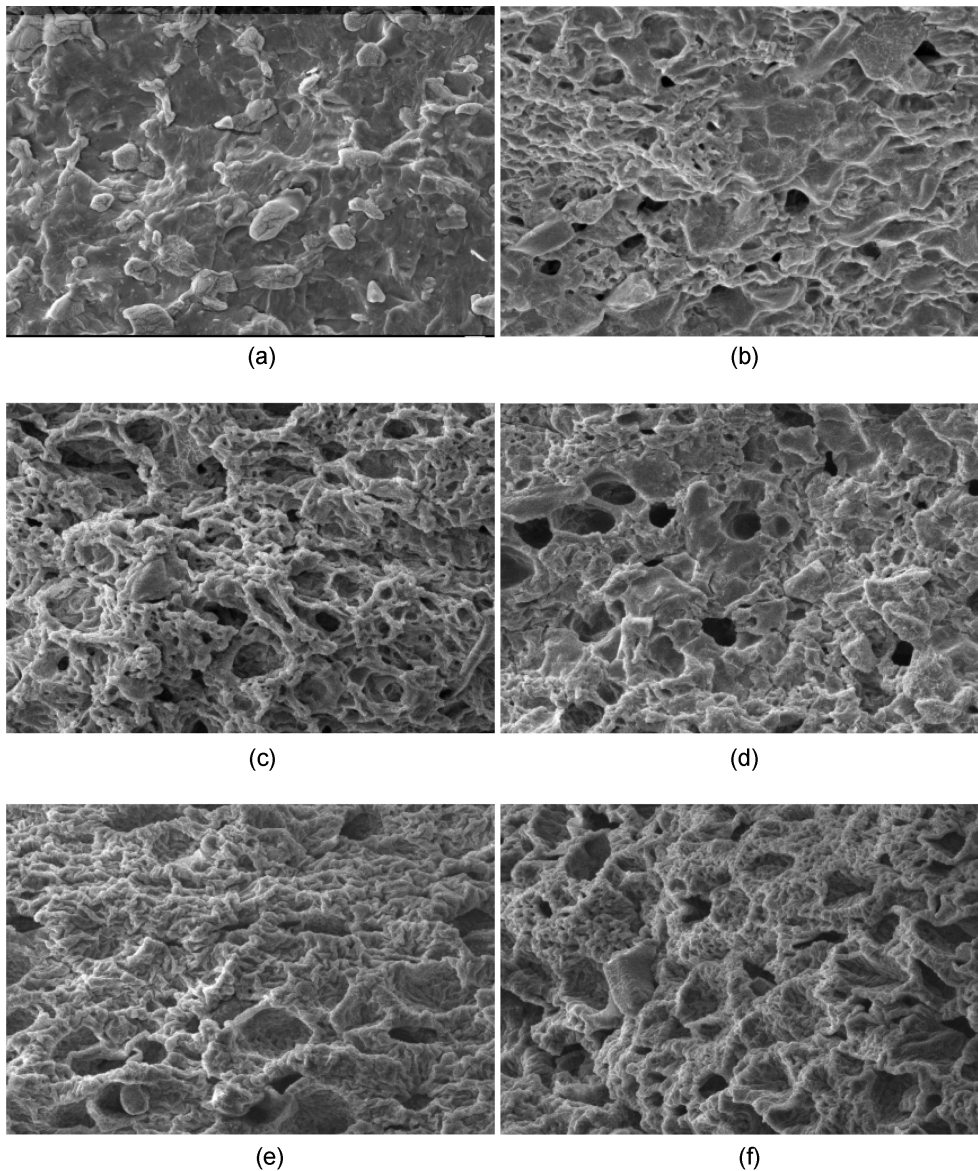


Figure 11. Morphology of CR/SAP composites: (a): CS-1, (b): CS-3, (c): CS-5, (d): CS-7, (e): CS-9, (f): CS-11

11에 나타내었다. PEG와 GMA가 첨가되지 않는 표면을 관찰했을 시 기재고무와 SAP와의 상용성의 떨어져 matrix가 분리되어 있는 것을 확인하였다.

반면, 앞서 기계적 물성에서 확인할 수 있듯이 PEG의 함량이 증가할수록 void의 개수가 증가하여 경도가 낮아지는 경향을 확인하였으며 matrix내 수분을 흡수할 수 있는 void의 개수가 증가하여 수분흡수율이 증가하였다. 또한, coupling agent인 GMA를 PEG와 동시에 도입하면 기재고무와 SAP사이의 견고한 3차원 망상구조를 이루어 PEG로 인해 생긴 수로로 물이 들어옴과 동시에 GMA가 첨가되어 기재고무와 SAP사이의 결합력이 높아져 수분을 장시간 포집 할 수 있는 최적의 환경을 제공한다.

Conclusions

본 연구에서는 CR/SAP 복합체를 제조하여 수분흡수율 개선을 위해 기능성 첨가제인 Polyethylene glycol (PEG)와 Glycidyl methacrylate (GMA)를 적용한 실험을 진행하였다. 기능성 첨가제 적용에 따라 가교특성, 기계적 물성과 시간에 따른 수분흡수율과 표면특성을 확인하였다. PEG는 Hydrophilic한 특성으로 인하여 수팽창지수고무에 첨가될 시 더 많은 수분을 흡수하였고 수분이 수팽창지수고무 내로 유입될 수 있는 통로를 제공하였고 GMA는 기재고무인 CR과 지수재사이에서 coupling agent로 작용하여 더 많은 수분을 함유할 수 있게 하였다. PEG와 GMA를 동시에 적용하였을 경우 수분흡수 속도도 급격하게 높아지는 결과를 보였다. 또한 SEM을 통해 CR/SAP 복합체 표면을 관찰하였을 때 GMA를 적용함에 따라 CR과 SAP의 상용성이 좋아지는 결과를 확인할 수 있었다.

이러한 연구 결과는 향후 건설분야에 사용되는 수팽창지수고무의 수분흡수율 개선에 대한 기초자료로 활용 가능할 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 수출기업기술개발사업(과제번호 : S2611561)으로 수행된 연구결과입니다.

References

1. J. H. Park and D. J. Kim, "Preparation and characterization of water-swallowable natural rubbers", *Appl. Polym. Sci.*, **80**, 115 (2001).
2. Z. Zhang, G. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, D. Yu, X. Hu, C. Hu, and X. Tang, "Mechanical properties, water swelling behavior, and morphology of swallowable rubber compatibilized by PVA-g-PBA", *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 72 (2004).
3. F. L. Buchholz, "Superabsorbent Polymers: An Idea Whose Time Has Come", *Polymer Science and Technology, Chem. Edu.*, **73**, 512 (2006).
4. M. J. Zohuriaan-Mehr, K. Iran. Kabiri, "Superabsorbent polymer materials: a review", *IRANIAN Polym.*, **17**, 451 (2008).
5. W. Y. Choi, H. P. Lee, J. G. Chan, and S. W. Lee, "Evaluation of waterproof and durability of hydrophilic waterstop", *Korean Tunn Undergr Sp. Assoc.*, **16**, 117 (2014).
6. J. D. An and S. D. Bae, "Improved Waterstop and Construction Method", *Soc. Civ. Eng.*, 809 (2009).
7. Guojie Wang, Min Li, and Xinfang Chen, "Preparation and Water-Absorbent Properties of a Water-Swallowable Rubber", *Appl. Polym.*, **68**, 1219 (1998).
8. J. H. Kim, "석유계연화제의 물성과 화학조성의 추정", *Elastomers and Composites*, **24**, 143 (1989).
9. M. R. Guilherme, A. V. Reis, S. H. Takahashi, A. F. Rubira, J. P. A. Feitosa, and E. C. Muniz, "Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate", *Carbohydr. Polym.*, **61**, 464 (2005).
10. M. Holbach and M. Weck, "Modular approach for the development of supported, monofunctionalized, salen catalysts", *Org. Chem.*, **71**, 1825 (2006).