

페타이어 분말을 이용한 自體保守性 防水材 開發[†]

李 焜 玟 · * 崔 重 邵

光云大學校 工科大學 化學工學科

Development of self-sealing waterproof materials using GRT powder[†]

Dong-Min Lee and *Joong-So Choi

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

요 약

페타이어 분말(GRT)을 재활용하기 위하여 sheet type 4그룹과 soft type 1그룹의 자체보수성 방수재를 제조하였다. 각각 방수재의 방수특성을 고찰하기 위하여 방수재들의 물성을 측정하였다. 방수재는 GRT/ 고흡수성수지/ binder로 구성되었으며, internal mixer로 혼합한 후 hot press로 성형하여 제조 되었다. 방수재 제조에 사용된 GRT의 평균입도는 -40 mesh 이었고, 고흡수성 수지는 상품과 poly(AM-SAS-AA)를 제조하여 사용하였고, binder는 PU, EVA, LDPE, SBR, poly(2-EHA)을 사용하였다. 또한 방수재의 물성을 향상시키기 위하여 보강재로 PU film을 사용하였다. 페타이어 분말을 이용하여 개발된 sheet type 자체보수성 방수재 중 GRT/GE-500F/EV-600/PU film 과 GRT/GE-500F/SBR(vulcanization)/PU film 로 구성된 방수재가 기존 상용제품의 물성에 근접하였다. 또한 soft type 방수재는 GRT/GE-500F/Poly(2-EHA)와 GRT/P(AM-SAS-AA)/Poly(2-EHA)로 구성된 방수재가 상용제품의 흡수능보다 4~20배의 개선된 결과를 나타내었다.

주제어 : 페타이어 분말, 자체보수성 방수재, 방수특성, 고흡수성수지

Abstract

Four sheet-shaped and one soft-shaped self-sealing waterproof materials were prepared to recycle some GRT(Ground Rubber Tires). Their physical properties were tested to consider characteristics of them. The self-sealing waterproof materials were consisted of GRT/super absorbent polymer(SAP)/binder and mold by a hot press after mixing with a batch-typed internal mixer. The average size of GRT particles was -40 mesh, SAPs were commercial GE-500F and poly(AM-SAS-AA) prepared in this work. Binders were PU, EVA, LDPE, SBR, and poly(2-EHA). And PU film was attached to improve the properties of waterproof materials. Characteristics of self-sealing waterproof materials consisted of by GRT/GE-500F/EV-600/PU film and GRT/GE-500F/SBR(vulcanization)/PU film among the developed self-sealing waterproof materials were similar to the commercial products. And properties of the soft-shaped self-sealing waterproof materials consisted of by GRT/GE-500F/Poly(2-EHA) and GRT/Poly(AM-SAS-AA)/Poly(2-EHA) were improved within from four times to twenty times compared to the one of the commercial products.

Key words : ground rubber tires, self-sealing waterproof materials, waterproof characteristics, super absorbent polymer

1. 서 론

자동차 산업의 발달로 인한 페타이어의 발생문제는 점차 중대한 환경문제로 대두되고 있다. 국내 페타이어

발생량은 자동차의 증가로 매년 3-5% 범위에서 꾸준히 증가하여 왔으며, 페타이어 발생량 대비 재활용률은 85% 수준을 유지하고 있으나 물리화학적인 안정된 구조의 특성으로 인하여 타 석유화학제품에 비하여 재생에 어려운 문제점이 있다. 이러한 이유로 인하여 페타이어의 친환경적인 처리문제는 매우 난감한 실정이다.

[†] 2005년 4월 4일 접수, 2005년 7월 14일 수리

* E-mail: jschoi@kw.ac.kr

과거 페타이어에 대한 인식부족과 적정 처리, 재활용할 수 있는 시설 부족으로 수거 후 무단방치, 소각 등 환경오염 및 재활용 가능자원의 낭비가 사회적 문제로 대두되었다. 이러한 이유로 페타이어의 재활용이나 처리방법에 대하여 다방면으로 연구¹⁻⁴⁾가 진행되고 있는 바, 페타이어를 그대로 차량보호용, 군부대 진지구축용, 열분해를 통한 에너지 활용법, 감압 열분해를 통한 페타이어의 oil화, 물리적 혹은 화학적 탈황 (devulcanization), 분말 가공한 페타이어(GRT, Ground Rubber Tires)의 재성형에 의한 각종 복합소재의 개발 등의 연구가 좋은 예가 된다⁵⁻⁹⁾. 이러한 연구 중에서 페타이어의 열분해에 의한 에너지 활용, 감압 열분해를 통한 페타이어의 oil화는 단순 소각과 마찬가지로 환경 유해물질을 배출하게 될 뿐만 아니라 경제성이 결여되어 기존의 설비마저도 가동을 중단하고 있는 실정이다¹⁰⁾. 따라서 페타이어를 재활용하는 최적의 방법은 분말로 가공한 후 각각의 용도에 맞게 재성형하는 것이라 할 수 있다.

본 연구에서는 페타이어의 재활용을 위하여 GRT의 재성형에 의한 자체보수성 방수재(self-sealing waterproof material)를 개발하고자 한다. 자체보수성 방수재 제조를 위하여 GRT를 이용하고, 물 흡수를 위한 보조제로서 상용 고흡수성 수지 및 고흡수성 수지를 직접 제조하여 사용하였고, 각종 binder를 선정 및 제조하여 사용하였다. 최적의 자체보수성 방수재 제조를 위하여 조합물질의 혼

합비율을 변화시켜 방수재의 각각의 물성을 측정하여 그 결과를 상용화된 방수재의 물성과 비교검토 하였다.

2. 실험

2.1. 고흡수성 수지 및 자체보수성 방수재 제조

본 연구에서는 페타이어 분말을 주 소재로 하여 판상형 또는 soft type의 자체보수성 방수재를 제조하고자 한다. 이러한 방수재 중 기존 soft type 방수재와 비교하여 흡수능을 증강시키기 위하여 고흡수성 고분자(super absorbent polymer, SAP)를 직접 제조하였다. 이를 제조하는 데 사용하기 위한 고흡수성 수지의 중합장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 장치는 반응조, heating mantle, 테프론으로 코팅한 mechanical stirrer, mixing motor, 온도제어 장치, 냉각기, N₂ bomb등으로 구성되어 있으며, 반응조는 부반응을 방지하기 위하여 질소분 위기로 유지시켰다.

Fig. 1의 합성장치를 이용하여 고흡수성 수지를 제조하기 위하여 친수성기를 보유한 단량체로서 acrylamide (AM), sodium allylsulfonate(SAS), acrylic acid(AA)를 사용하였고¹¹⁾, 1,2차 가교제는 각각 N,N'-methylene-bisacrylamide, N,N,N',N'-tetra-methylenediamine을 사용하였다. 또한 반응개시제는 potassium persulfate가 사

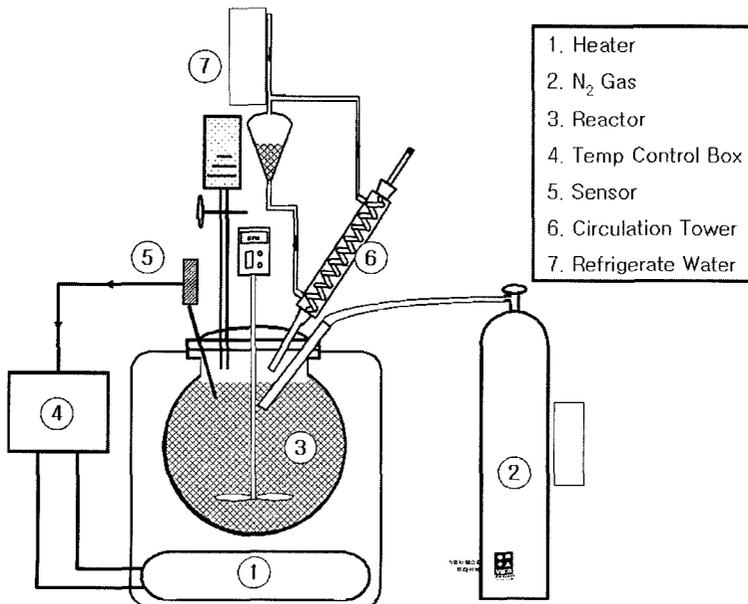


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis apparatus.

용되었으며, 반응수는 재증류하여 사용하였다. 고흡수성 수지인 poly(AM-SAS-AA)를 중합하기 위하여 증류수, 각각의 고흡수성 수지를 구성하고 있는 단량체인 AA 0.97 mol/L, SAS 0.1 mol/L, AA 0.3 mol/L, 1차 가교제 0.003 mol/L, 반응개시제 0.0064 mol/L를 1000 ml 반응조에 투입하고 혼합액을 질소분위기 하에서 5분간 교반시켰다. 교반 도중 pH를 7로 조절하기 위하여 0.1 N NaOH 수용액으로 중화적정을 하였으며, 이 용액에 2차 가교제를 투입하고 추가로 30분 동안 교반시켜 최종 고흡수성 수지가 제조되었다. 중합된 고흡수성 수지는 에탄올로 세척한 후 50°C의 진공건조기에서 12시간 동안 건조시켜 soft type 방수재에 방수기능을 부여하는 물질로 사용되었다.

또한 soft type의 자체보수성 방수재를 제조하기 위하여 사용된 binder인 poly(2-ethylhexylacetate) (Poly(2-EHA))¹²⁾는 고흡수성수지 제조와 마찬가지로 Fig. 1의 장치를 사용하여 제조하였다.

2.2. 자체보수성 방수재 제조

GRT/SAP/binder를 혼합하여 자체보수성 방수재를 제조하기 위하여 준비한 GRT, SAP, binder 및 첨가제에 대한 정보를 Table 1에 나타내었다.

본 연구의 최종적인 목표는 페타이어를 재활용하여 상업적인 방수재를 개발하는 것이다. 이를 위하여 Table

1에서 보인 시료들을 이용하여 Table 2와 같이 자체보수성 sheet type 방수재 4 그룹과 soft type 방수재 1 그룹을 제조하였다. Sheet type 방수재 제조에는 GRT, 기존의 시약용 고흡수성수지 poly(acrylic acid)sodium salt와 상업용 고흡수성수지 GE-500F, binder를 다양하게 변화시키며 사용하였으며, soft type 방수재 제조에는 GRT, GE-500F와 본 연구에서 제조한 고흡수성수지인 poly(AM-SAS-AA), binder로서 poly(2-EHA)를 각각 사용하였다¹³⁾. 또한 제조된 방수재의 방수성능을 확인하기 위하여 각각의 비교대상으로 sheet type 방수재는 기존의 수팽창지수재 Tight Fret과 벤토나이트 방수재인 HYBEN-SHEET을 선정하였고, soft type 방수재는 waterstop-RX를 선정하여 본 연구에서 제조된 방수재와 함께 물성을 측정하여 비교 검토하였다.

한편, Table 1에 나타낸 각각의 성분들을 이용하여 42종의 자체보수성 방수재를 제조하기 위하여 group별로 분류한 후 group별 사용된 성분을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타낸 sheet type 자체보수성 방수재의 제조는 GRT를 기준으로 고흡수성수지 또는 binder의 조성을 변화시켜 준비한 방수재 혼합물을 batch type의 internal mixer로 10분 동안 혼합시킨 후, mold에 채운 뒤 유압식 가열 프레스기를 사용하여 393.15K, 1000 kgf/cm²의 압력 하에서 10분간 경화시켜 sheet형태로

Table 1. Agent informations for a preparation of self-sealing waterproof materials

Components	Agents	Specification(Commercial name)	Source
GRT	Ground Rubber Tire	-40 mesh	KERC
SAP	Poly(acrylic acid) sodium salt (PAAS)	Special grade(-30 mesh, -100 mesh)	Aldrich
		GE-500F(commercial)	KOLON CHEM
	Poly(AM-SAS-AA)	Preparation	this work
Binder	PU	Polyurethane(40A)	DOW CHEM
	SEBS	Styrene-ethylene-butylene-styrene	Shell
	EVA	Ethyl vinyl acetate(EV-600)	HPC
	LDPE	Low density poly ethylene(LD-61)	SPC
	SBR	Styrene butadiene rubber(KOSYN 1721)	KKPC
	S	Special grade	Aldrich
	TBBS	N-tert.-butyl-2-benzothiazole-sulfonamide	Aldrich
	Poly(2-EHA)	Preparation, poly(2-ethylhexylacrylate)	this work

KERC : Korea Environments & Resources Cooperation, HPC : Honam Petrochemical Cooperation
SPC : Seoul Polychem Inc. KKPC : Korea Kumho Petrochemical Co. LTD

Table 2. Classification of the prepared self-sealing waterproof materials

Type	Items	Compositions	Sample number
Sheet Type I	GRT	-40 mesh GRT	No. 1~9
	SAP	PAAS(special grade)	
	Binder	PU, SEBS	
Sheet Type II	GRT	-40 mesh GRT	No. 10~16
	SAP	GE-500F	
	Binder	PU, EVA(EV-600), LDPE(LD-61)	
Sheet Type III	GRT	-40 mesh GRT	No. 17~24
	SAP	GE-500F	
	Binder	SBR(alone), SBR(vulcanization with S)	
Sheet Type IV	GRT	-40 mesh GRT	No. 25~30
	SAP	GE-500F	
	Binder	EVA(EV-600), SBR(vulcanization with S), PU film	
Soft Type I	GRT	-40 mesh GRT	No. 31~42
	SAP	GE-500F, Poly(AM-SAS-AA)	
	Binder	Poly(2-EHA)	

제조하였다¹⁴⁾. 또한 soft type의 방수재는 GRT와 고흡수성 수지, 용매(benzene)에 희석시킨 binder poly(2-EHA)를 348.15K로 가열된 *internal mixer*에 넣어 10분 동안 mixing 시킨 후 용매가 완전히 휘발되면 mold에 채운 뒤 유압식 프레스기를 사용하여 상온(298.15K)에서 1500 kgf/cm²의 압력 하에서 10분간 압축시켜 제조되었다.

이를 Table 2에서 분류한 형태별로 설명하면, sheet type I 방수재는 GRT, PAAS(특급시약), binder인 PU 및 SEBS로 제조하였고, sheet type II 방수재는 sheet type I 방수재의 binder인 PU가 고가이기 때문에 PU를 경제성이 있는 LDPE(LD-61), EVA(EV-600) binder로 각각 대체사용하여 제조되었고, sheet type III 방수재는 binder로 rubberP의 SBR만 단독 또는 SBR에 가황제인 황(sulfur)과 가황촉진제 TBBS(N-tert-butyl-2-benzothiazole-sulfonamide)를 각각 대체 사용하여 제조되었고¹⁵⁾, sheet type IV 방수재는 sheet type II 및 III 방수재의 인장강도와 신율을 향상시키기 위하여 sheet type II와 III에 0.15 mm polyurethane film을 접합하여 제조되었다.

Soft type I 방수재는 sheet type I-IV 방수재와는 다르게 SAP으로 상용되고 있는 고흡수성 수지인 GE-500F와 본 연구에서 제조한 고흡수성 수지인 poly(AM-SAS-AA)

를 사용하였고, binder는 본 연구에서 제조한 acrylate계 접착제인 poly(2-EHA)를 사용하여 제조되었다.

2.3. 자체보수성 방수재의 물성 측정

본 연구에서 제조한 자체보수성 방수재의 물성은 현재 상용화 되어있는 sheet type 자체보수성 방수재인 벤토나이트 제품의 KSM 3736(‘수 팽창성 벤토나이트 방수 시트’ 규격)으로 측정하였고, 상용 자체보수성 방수재의 물성과 비교하였다¹⁶⁾.

자체보수성 방수재의 물성측정을 위하여 KSM 6518 가황 고무 물리시험방법¹⁶⁾에 의하여 제조된 방수재를 아령3호 형태의 시편으로 절단하여 KSM 3736 ‘수팽창성 벤토나이트 방수시트’의 물성측정방법을 기준으로 하여 인장강도(N/cm²), 신율(%), 흡수능(%)을 측정하였다.

인장강도와 신율은 23±2°C에서 1시간 이상 정상상태로 조절된 UTM(universal testing machine, Hounsfield H50ks)을 이용하여 head 속도를 200 mm/min의 속도로 일정하게 유지시키며 3회 측정된 데이터의 평균 값을 취하였다.

흡수능은 KSM 3736 규격을 참고로 하여 약 5g의 방수시트를 메스실린더(100 ml)에 넣고 뷰렛을 사용하여 시료가 함침된 메스실린더의 50 ml 눈금선까지

증류수를 채운 후 뷰렛에 남은 물의 부피를 초기 부피 (V_1 ml)로 하였다. 그 후 메스실린더에 다시 증류수를 충분히 가하여 6시간 동안 팽창시킨 후 상층 액을 제거한 후 초기 부피와 같은 방식으로 팽창 후 부피(V_2 ml)를 측정하고 다음 식(1)에 따라 부피 팽창률을 도출하였다.

$$Ve = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서 Ve , V_1 , V_2 는 수팽창 능력(%), 초기 부피(ml), 팽창 후 부피(ml)이다.

한편, 흡수능 실험은 298.15K의 상온 조건에서 제조 방수재의 최대 부피 팽창 시간인 48시간(2880 min)이내에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고흡수성 수지의 흡수능

페타이어를 이용한 최적의 자체보수성 방수재를 개발하기 위해서는 binder 및 첨가제 선정은 물론이거니와

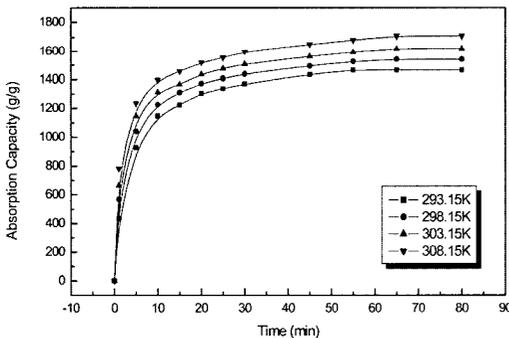


Fig. 2. Absorption capacities of poly(AM-SAS-AA).

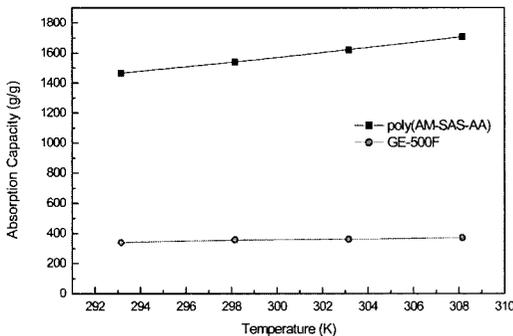


Fig. 3. Comparison of absorption capacities between poly(AM-SAS-AA) and GE-500F.

더욱 중요한 인자는 흡수능에 직접적으로 영향을 미치는 고흡수성 수지다. 고흡수성 수지의 흡수능에 관한 연구는 주로 위생용품에 적용하기 위하여 오래전부터 이루어져 왔으나 이와는 다른 분야인 고흡수성 수지를 제조하여 이에 대한 흡수능을 연구한 예¹⁷⁾는 본 연구의 soft type 자체보수성 방수재의 흡수능 비교에 좋은 예가 될 수 있다. 본 연구에서는 soft type의 자체보수성 방수재를 개발하기 위하여 기존의 상용 고흡수성 수지 제품과 별도의 새로운 형태의 고흡수성 수지를 합성하였고, 제조된 poly(AM-SAS-AA)에 대하여 온도를 293.15K에서 5K씩 증가시켜가며 흡수능을 측정하였다. 새롭게 제조된 고흡수성 수지의 흡수능은 Fig. 2에 도시하였고, Fig. 3에 기존의 상용화된 고흡수성 수지 GE-500F와 제조된 poly(AM-SAS-AA) 수지와의 최고 흡수능을 비교하여 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 poly(AM-SAS-AA)의 흡수능은 298.15K 이상에서 1,500배 이상을 나타내었으며, Fig. 3에서는 상용화된 GE-500F에 비하여 poly(AM-SAS-AA)가 4배 이상의 월등한 흡수능을 가지고 있는 결과로 나타났다. 한편 이와 같은 결과는 poly(AM-SAS-AA)가 기존의 고흡수성 수지가 가지지 않는 단량체 SAS(sodium allylsulfonate)를 가지고 있어 가교결합도가 높아짐으로서 기존제품의 최대 흡수능 250배 결과¹⁷⁾와 비교하여도 월등히 우수한 흡수능을 가지고 있는 결과로 나타났다. 이러한 점으로 미루어 고흡수능을 가진 poly(AM-SAS-AA)는 새로운 soft type의 자체보수성 방수재를 제조하는 데 적용하였다.

3.2. 자체보수성 방수재의 분류

Table 2에서 분류한 sheet type I-IV 자체보수성 방수재 및 soft type I 자체보수성 방수재를 성분별로 조성을 변화시켜가며 방수재로 제조한 후 다음과 같이 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이, 자체보수성 방수재를 구성하는 GRT/SAP/Binder를 기준하여 모든 방수재는 GRT를 기본으로 사용하였고, 이 외에는 각 SAP과 Binder의 양을 변화시켰다.

Sheet type I은 방수재의 제조가능성을 확인하기 위한 실험실 수준으로 SAP은 특급시약인 PAAS, binder는 PU 혹은 PU 및 SEBS의 혼합물을 변화시켜 제조되었고, sheet type II는 SAP으로 PAAS 대신 상용화된 고흡수성 수지 GE-500F(상품명)를 사용하였고, binder로는 경제성을 고려하여 고가인 PU를 EVA나 LDPE로

Table 3. Various self-sealing waterproof materials composed of GRT/SAP/Binder.

Components Waterproof Materials		SAP(wt%)			Binder(wt%)								Support	
		GRT (wt%)	PAAS	GE- 500F	Poly (AM-SAS-AA)	PU	SEBS	EVA	LDPE	SBR	S	TBBS	Poly (2-EHA)	PU film
1	Sheet Type I	85	1	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-
2		81	1	-	-	18	-	-	-	-	-	-	-	-
3		79	1	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
4		82	1	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-
5		79	1	-	-	17	-	-	-	-	-	-	-	-
6		77	1	-	-	19	-	-	-	-	-	-	-	-
7		84	2	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-
8		79	2	-	-	17	-	-	-	-	-	-	-	-
9		78	2	-	-	19	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Sheet Type II	85	-	5	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
11		80	-	5	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-
12		85	-	5	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
13		80	-	5	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-
14		75	-	5	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
15		85	-	5	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
16	80	-	5	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	
17	Sheet Type III	75	-	5	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
18		70	-	5	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
19		65	-	5	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
20		60	-	5	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-
21		75	-	5	-	-	-	-	-	15	3	2	-	-
22		70	-	5	-	-	-	-	-	20	3	2	-	-
23		65	-	5	-	-	-	-	-	25	3	2	-	-
24		60	-	5	-	-	-	-	-	30	3	2	-	-
25	Sheet Type IV	79	-	5	-	-	-	16	-	-	-	-	-	0.15 mm
26		74	-	5	-	-	-	21	-	-	-	-	-	"
27		69	-	5	-	-	-	26	-	-	-	-	-	"
28		79	-	5	-	-	-	-	-	11	3	2	-	"
29		74	-	5	-	-	-	-	-	16	3	2	-	"
30		69	-	5	-	-	-	-	-	21	3	2	-	"
31	Soft Type I	72	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-
32		70	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-
33		68	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-
34		66	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-
35		64	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-
36		62	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-
37		72	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	27	-
38		70	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	27	-
39		68	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	27	-
40		66	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	27	-
41		64	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-	27	-
42		62	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	27	-

대체시켜 이들의 조성을 변화시켜 제조되었고, sheet type III는 sheet type II의 성능을 개선시키기 위하여 binder로서 rubber인 SBR 또는 가황 SBR의 조성을 변화시켜 제조되었고, sheet type IV는 sheet type III의 기계적 강도를 높이기 위하여 기존의 상용방수재와 유사한 방법으로 PU필름을 보강하여 제조되었고, soft type I은 sheet type I-IV와는 달리 SAP으로서 상용화된 GE-500F 또는 poly(AM-SAS-AA)를 사용하였고, binder로서 poly(2-EHA)를 사용하여 제조되었다.

3.3. 물리적 성능 비교

3.3.1. Sheet type I

Table 3의 조성별로 제조한 sheet type I의 방수재 시편의 인장강도, 신율, 흡수능 측정값을 KSM 3736 규격과 비교하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 방수재 No. 1~3은 고흡수성 수지를 1 wt%로 고정시키고, binder PU의 양을 증가시킨 것으로 인장강도와 신율은 증가하는 반면에 흡수능은 저하되는 경향을 보였다. 이를 도식적으로 설명하기 위하여 GRT/PAAS/PU 계(No. 1~3)로 구성된 방수재에 대하여 고흡수성 수지의 조성을 일정하게 하고 흡수능(수팽창 능력)을 측정하여 Fig. 4에 그 결과를 도시하였다. Fig. 4로부터 binder인 PU의 함량이 증가할수록 흡수능은 급격하게 감소되는 경향을 보였고, 표준규격에 도달하기 위해서는 추가적인 감량을 해야 하나 방수재의 강도를 고려하여 최적의 binder함량을 도출해야 하는 결과로 나타났다. No. 4~6은 No. 1~3을 기준하여 고가의 PU 사용량을 줄이고 이와 유사한 기능을 발휘하도록 binder 첨가제로 SEBS를 첨가시킨 GRT/PAAS/PU/SEBS 계로 구성되며, 이 계에 대하여 흡수능을 측정한 결과를 Fig. 5에 도시한 결과, 그림에서 보는 바와 같이 binder PU에 첨가제인 SEBS

를 혼합하여 제조한 방수재의 흡수능은 No. 1~3의 방수재에 비교하여 흡수능이 감소되어 binder SEBS 첨가제의 투여 효과는 없는 결과로 나타났다. 또한 No. 7~9는 No. 1~3을 기준하여 고흡수성수지인 PAAS를 2배인 2 wt%로 증가시키고, PU를 No. 1~3과 동일하게 고정시켜 제조된 자체보수성 방수재로서 Fig. 6에 이에

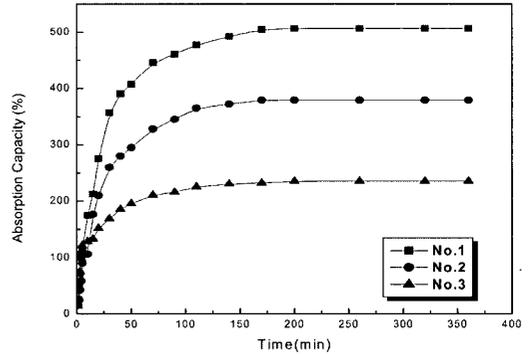


Fig. 4. Absorption capacities of water proof materials composed of GRT/PAAS/ PU.

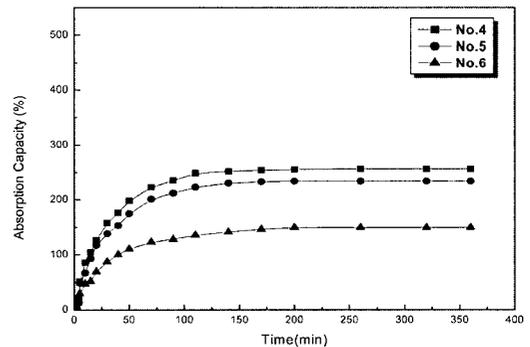


Fig. 5. Absorption capacities of water proof materials composed of GRT /PAAS/PU/SEBS.

Table 4. Mechanical properties of self-sealing waterproof materials of sheet type I.

Properties	KSM 3736	Waterproof materials								
		GRT/PAAS/PU			GRT/PAAS/PU/SEBS			GRT/PAAS/PU		
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
Tensile Strength(N/cm ²)	2452 over	2653	2857	3401	2132	2613	2757	2617	2651	2868
Elongation(%)	450 over	422.2	473.8	479.3	391.8	414.1	453.0	409.7	427.9	459.6
Absorption capacities (%)	450 over	506.6	379.0	235.5	260.5	234.0	149.5	759.5	576.5	352.5

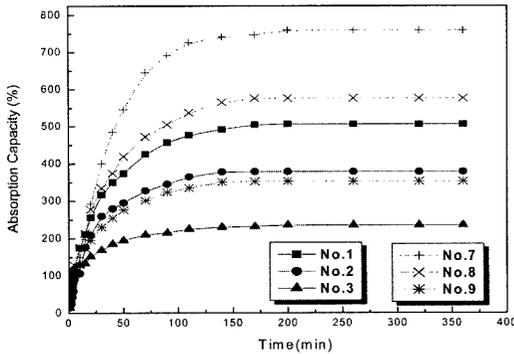


Fig. 6. Absorption capacities of water-proof materials composed of GRT/PAAS/PU.

대한 흡수능을 측정하여 도시하였다. Fig. 6으로부터 고 흡수성 수지를 증량시킴으로써 자체보수성 방수재의 흡수는 No. 1~3에 비교하여 월등하게 개선되는 결과로 나타났다.

Figs. 4~6의 실험 결과와 Table 4에 나타난 실험결과로부터 인장강도는 9개 시편 중 No. 4를 제외하고 8개가 표준규격(KSM 3736)을 상회하였으며, 신율은 No. 2, 3, 6, 9 만이 표준규격을 상회하는 결과로 나타났고, 흡수능은 No. 1, No. 7~8이 표준규격을 상회하는 결과로 나타났다. 이러한 실험결과에 의하여 방수재의 성능을 최적화시키기 위해서는 신율과 흡수능간의 최적화가 중요한 영향인자인 것으로 나타났다. 따라서 방수재의 흡수능을 증강시키기 위해서는 고흡수성 수지의 함량을 증량시켜야 되지만 신율을 증가시키기 위해서는 PU의 양을 조절해야 함을 알 수 있었다.

3.3.2. Sheet type II

Sheet type I은 실험실 수준으로 방수재의 제조가능성을 확인하기 위한 반면, sheet type II에서는 SAP으로

상용품인 GE-500F를 사용하였고, binder 가격이 저렴한 EV-600(상품명) 또는 LDPE로 PU를 대체하여 Table 3의 조성별로 자체보수성 방수재를 제조한 것으로서, 제조된 시편에 대하여 인장강도, 신율, 흡수능을 측정하여 KSM 3736 규격과 비교한 결과를 Table 5에 기존의 상용 방수재의 물성과 함께 나타내었다.

Table 5에서 보는 바와 같이 SAP으로 상용 고흡수성 수지인 GE-500F 5 wt%로 고정시키고, binder인 PU, EVA, LDPE를 각각 증가시켜 제조된 모든 자체보수성 방수재(No. 10~16)의 인장강도, 신율, 흡수능을 측정한 결과, sheet type I과 비교하여 No. 15~16을 제외하고, 인장강도는 증가하였으나 신율과 흡수능은 감소되는 경향으로 나타났다. 따라서 제조된 sheet type II의 자체보수성 방수재의 경우, 인장 강도는 LDPE(LD-61)를 binder로 사용한 No. 15~16 방수재를 제외하고 모두 표준규격기준을 만족하였고, 신율은 모두 미달하는 결과로 나타났으며, 흡수능은 No. 12만 표준규격기준을 만족하는 결과로 나타나 binder로 선택한 LDPE는 적절하지 못한 것으로 나타났다.

한편 기존 상용 방수재의 경우, HYBEN-SHEET만 인장강도와 신율 모두 표준규격을 상회하였으나 흡수능은 미달하였고, Tight Fret은 신율만 규격을 만족시키고, 인장강도와 흡수능은 모두 미달되는 결과로 나타나 본 연구에서 페타이어를 재활용하여 제조된 자체보수성 방수재와 별다른 차이가 없는 결과로 나타났다.

이러한 성능 결과를 도식적으로 고찰하기 위하여 상용 방수재와 함께 흡수능을 측정하여 각각 Fig. 7~8에 나타내었다.

Fig. 7에서 보는바와 같이 기존의 상용 방수재의 흡수능은 Tight Fret이나 HYBEN-SHEET가 KSM 3736의 표준규격 기준에는 미달되는 결과로 나타났고, Fig. 8에서 보는 바와 같이 sheet type II 방수재의 흡수능

Table 5. Comparison of mechanical properties for waterproof materials of sheet type II with commercial ones

Properties	KSM 3736	Waterproof materials							commercial waterproof materials	
		GRT/GE-500F/PU		GRT/GE-500F/EVA			GRT/GE-500F/LDPE		Tight Fret	HYBEN-SHEET
		No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16		
Tensile Strength(N/cm ²)	2452 over	3310	3743	2700	2852	3058	1527	1842	1502	3653
Elongation(%)	450 over	351	432	265	289	312	67	74	591	1300
Absorption capacities (%)	450 over	446	402	452	435	408	440	430	448	412

역시 표준규격에는 미달하였으나 Tight Fret 이나 HYBEN-SHEET에 비교하여 binder로 EVA를 사용한 No. 12의 경우 이들 상용 제품보다 향상된 흡수능을 보이고 있다.

3.3.3. Sheet type III

Sheet type III 방수재는 sheet type II 자체보수성 방수재의 미비점을 보완하기 위하여 binder로서 SBR 또는 SBR(vulcanization) 및 첨가제를 사용하여 제조되

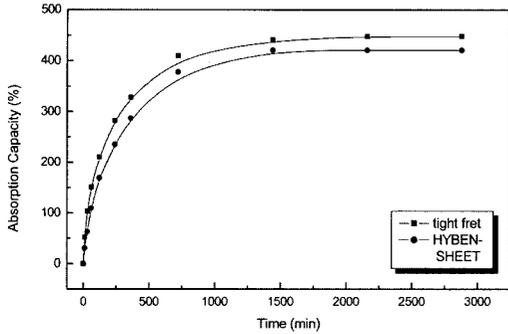


Fig. 7. Absorption capacities of commercial waterproof materials.

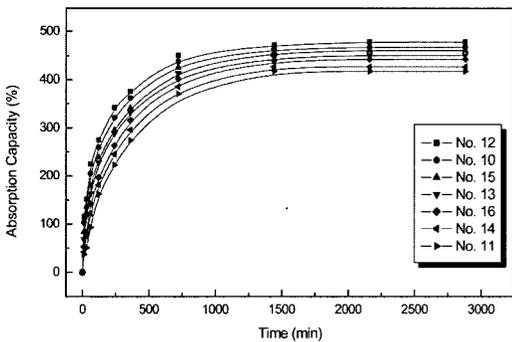


Fig. 8. Absorption capacities of water-proof materials composed of GRT/ GE-500F/Binder(PU, EVA, LDPE).

었고, 이에 대하여 인장 강도, 신율, 흡수능을 측정하여 Table 6에 나타내었다.

Table 6에서 보는 바와 같이 No. 17~20은 No. 1~3의 PU를 SBR 단독 binder로 대체하여 제조한 방수재이며 인장강도, 신율, 흡수능 모두 표준규격에 미달되었다. No. 21~24는 가황 SBR을 혼합 binder로 사용한 경우의 자체보수성 방수재로서 표준규격에 비교하여 매우 높은 인장강도를 나타내었다. 그러나 신율은 SBR 단독 binder를 사용하여 제조한 방수재와 비교하여 거의 동일하게 나타나 표준규격 기준에 미달하는 결과로 나타났다. 또한 Type III의 자체보수성 방수재에 대하여 측정한 흡수능 결과를 도식적으로 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 고흡수성 수지 GE-500F의 함량비가 5 wt%로 고정된 상태에서 SBR 단독 binder의 함량비가 낮아질수록 흡수능은 증가하는 결과로 나타났으며, binder 함량비 20 wt%인 No. 17 방수재에서 표준규격과 동등한 450%의 흡수능을 보임을 알 수 있었다. 또한 Fig. 10에서 보는 바와 같이 고흡수성 수지 GE-500F의 함량비를 5 wt%로 고정시키고 SBR

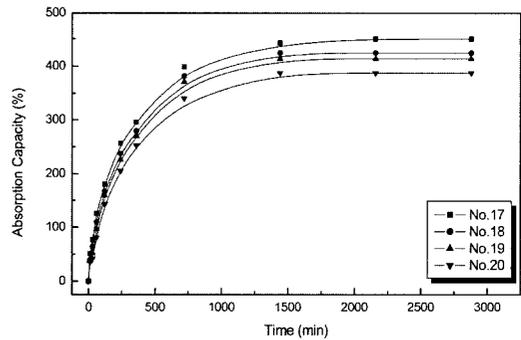


Fig. 9. Absorption capacities of waterproof materials composed of GRT/GE-500F/SBR.

Table 6. Comparison of mechanical properties for waterproof materials of sheet type III.

Properties	KSM 3736	Waterproof materials							
		GRT/GE-500F/SBR				GRT/GE-500F/SBR(vulcanization)			
		No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24
Tensile Strength(N/cm ²)	2452 over	1724	1778	1832	1922	3142	3342	3365	3370
Elongation(%)	450 over	263	287	295	298	286	295	303	305
Absorption capacities (%)	450 over	450	422	401	359	412	392	358	324

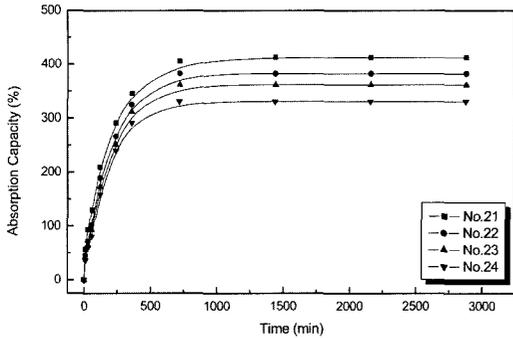


Fig. 10. Absorption capacities of water-proof materials composed of GRT/GE-500F/SBR(V).

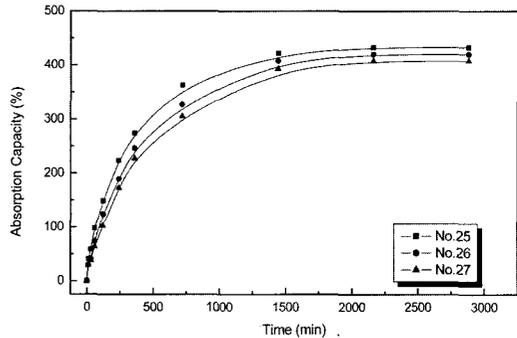


Fig. 11. Absorption capacities of water-proof materials composed of GRT/GE-500F/EV-600/PU film.

단독 binder와 같은 함량의 SBR(Vulcanization) 혼합 binder를 사용하여 제조한 방수재의 흡수능은 Fig. 9의 흡수능 보다 낮아지나 평형에 도달하는 시간은 빠른 것으로 나타났다. 따라서 binder로서 SBR 단독이나 SBR(vulcanization)과 첨가제를 혼합 이용한 모든 sheet type III의 방수재는 원하는 원하는 흡수능 규격을 만족시키지 못하는 결과로 나타났다.

3.3.4. Sheet type IV

Sheet type IV 방수재는 binder의 강도 및 경제성을 고려하여 Table 5의 EVA(EV-600)와 Table 6의 SBR(vulcanization) 및 첨가제를 사용하여 제조된 자체보수성 방수재의 강도를 보강하기 위하여 상용 방수재와 유사하게 0.15 mm PU film을 접합시켜 제조된 것이며, 이의 인장강도, 신율, 흡수능을 측정하여 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

Table 7에서 보는 바와 같이 모든 자체보수성 방수재(No. 25~30)은 인장강도 및 신율은 표준규격 기준을 만족하였으나 흡수능 면에서는 규격기준을 만족시키지 못하였다.

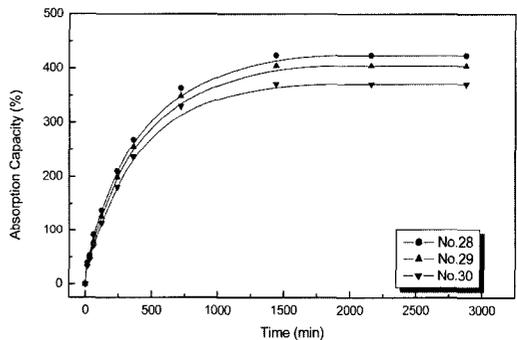


Fig. 12. Absorption capacities of water-proof materials composed of GRT/GE-500F/SBR(V)/PU film.

그러나 기존 상용품인 Tight Fret의 경우 표준규격과 비교하여 신율만 만족시키고, HYBEN-SHEET가 인장강도 및 신율만 만족시킨 것이나 Tight Fret이 신율만 만족시킨 것에 비교하여 본 연구에서 페타이어 분말을 이용하여 제조한 자체보수성 방수재는 이들보다 인장강도나 신율을 만족시키고, 흡수능도 상용품 수준에 이르렀다는 점에서 폐자원의 재활용 측면에서 페타이어를

Table 7. Mechanical properties for waterproof materials of sheet type IV.

Properties	KSM 3736	Waterproof materials					
		GRT/GE-500F/EV-600/PU film			GRT/GE-500F/SBR(vulcanization)/PU film		
		No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30
Tensile Strength (N/cm)	2452 over	2851	3112	3346	3153	3349	3374
Elongation(%)	450 over	468	498	524	457	473	513
Absorption capacities(%)	450 over	405	402	395	420	400	3622

재활용하는 장점을 가지고 있으며, 물성 측면에서도 기존의 상용제품 이상의 물성을 나타내는 결과를 얻었다.

한편 sheet type IV 방수재의 흡수능 측정 결과의 도식적 선도는 Fig. 11 및 Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 11 및 Fig. 12에서 보는 바와 같이 흡수능은 film을 접합하지 않은 type II-III 방수재와 비교하여 다소 낮고 방수재의 팽창속도 또한 완만한 결과로 나타났으나 binder로 EVA(EV-600)를 사용할 경우(No. 25~27)나 SBR(vulcanization)을 사용할 경우(No. 28~30) 상용제품에 비교하여 흡수능은 변화를 나타내지 않았다.

3.3.5. Soft Type I

페타이어를 이용한 sheet type 방수재가 기존의 상용제품과 대등한 물성을 보유하고 있으므로, 페타이어의 추가적인 활용을 위하여 soft type I 자체보수성 방수재를 제조하였다. Table 3에 나타내었듯이 soft type I의 모든 방수재는 GRT를 기본으로 하고, binder로서 본 연구에서 제조한 poly(2-EHA)를 사용하여 이를 27 wt%로 고정시켜 제조하였다. No. 31~36은 SAP로 상용제품 GE-500F 수지의 양을 1-11 wt% 까지 증량시키며 제조한 방수재이며, No. 37~42는 본 연구에서 합성한 poly(AM-SAS-AA)의 양을 1-11 wt% 까지 증량시키며 제조한 방수재이다.

Soft type 자체보수성 방수재는 거의 반죽형태이므로 인장강도나 신율의 측정이 불가능 하였고, 흡수능은 sheet type I-IV와 동일하게 측정할 수가 있었다. 본 연구에서 제조한 soft type 자체보수성 방수재와 유사한 기존의 상용방수재인 waterstop-RX와 비교하여 모든 soft type의 자체보수성 방수재의 흡수능을 측정된 결과를 Fig. 13 및 Fig. 14에 나타내었다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 기존 방수재인 waterstop-RX의 흡수능은 357%로서 표준규격 기준에 미치지 못하는 결과를 나타내었지만, binder를 poly(2-EHA)로 사용하고, 고흡수성수지를 GE-500F로 사용하여 제조한 자체보수성 방수재 No. 31~36은 기존방수재인 waterstop-RX에 비교하여 고흡수성 수지의 조성이 3 wt%이상이면 표준규격 기준을 크게 상회하는 결과로 나타났다.

또한 Fig. 14에서 보는 바와 같이 고흡수성 수지 poly(AM-SAS-AA)를 사용하여 제조한 방수재 No. 37~42의 흡수능은 No. 31~36의 경우와 마찬가지로 표준규격을 크게 상회하는 결과로 나타났다.

특히 poly(AM-SAS-AA)를 사용하여 제조한 방수재의 경우 상용 고흡수성 수지인 GE-500F를 사용하여 제조

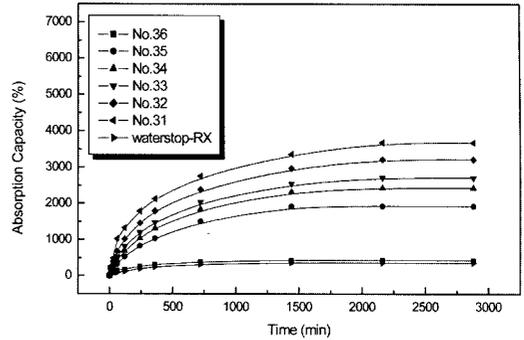


Fig. 13. Absorption capacities of water-proof materials composed of GRT/GE-500F/Poly(2-EHA) and waterstop-RX.

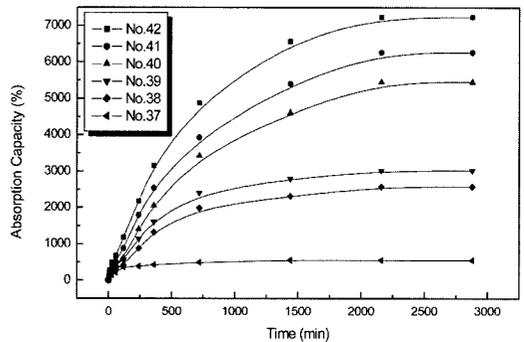


Fig. 14. Absorption capacities of water-proof materials composed of GRT/Poly(AM-SAS-AA)/Poly(2-EHA).

한 방수재와 비교하여 월등한 흡수능을 나타내었다. 이러한 점으로 미루어 페타이어의 추가적인 활용을 위하여 soft type I 방수재의 제조는 경제성과 자원재활용 면에서 커다란 장점을 지니고 있다고 판단된다.

4. 결 론

페타이어, 고흡수성 수지, binder를 이용한 자체보수성 방수재를 제조하기 위하여 GRT/SAP/Binder 로 구성된 sheet type, soft type 방수재를 제조하여 물성을 측정하고 기존의 상용 방수재와 인장강도, 신율, 흡수능을 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Sheet type I 방수재 경우는 시약용 고흡수성 수지를 이용하여 GRT/PAAS/PU로 구성된 자체보수성 방수재를 제조할 수 있다는 가능성을 제시하여 주었다.
2. 상용화를 위하여 sheet type II 경우는 고흡수성 수지로 상용화된 GE-500F를 대체 사용하고 고가인

binder PU를 EVA 및 LDPE로 대체 사용한 결과, GRT/GE-500F/EVA로 구성된 자체보수성 방수제가 상용화에 접근되는 결과를 얻었다.

3. Sheet type III 경우는 경제성 있는 binder로서 SBR이나 SBR(vulcanization)을 사용하여 자체보수성 방수제를 제조한 결과로서 binder로 SBR(vulcanization)을 사용할 경우에 sheet type II와 유사한 결과를 얻었다.

4. Sheet type IV 경우는 기존의 상용제품과 같이 개발된 방수제 GRT/GE-500F/EV-600 또는 GRT/GE-500F/SBR(vulcanization)에 0.15 mm PU film을 접합한 자체보수성 방수제로서, 기존의 상용제품보다 월등한 특성을 갖는 방수제를 제조할 수가 있었다.

5. 페타이어의 추가적인 활용을 위하여 고흡수성 수지로 GE-500F, poly(AM-SAS-AA)를 사용하여 GRT/GE-500F/poly(2-EHA)와 GRT/poly(AM-SAS-AA)/poly(2-EHA)로 구성된 soft type 방수제를 제조한 결과, 기존 상용제품에 비교하여 월등한 특성을 가진 자체보수성 방수제를 제조할 수가 있었다.

감사의 글

이 논문은 광운대학교 2003년도 교내학술연구비에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, J. L., Cho, C. H. and Lee, S. K., 1996: A Study on the GRT/HDPE Composite for Reuse of Waste Tire(I), J. Korea Solid Wastes Engineering Society, **13**(6), pp.699.
2. 이정수, 이종민, 김상돈, 1995: 유동층 반응기를 이용한 페타이어의 처리 기술, Chemical Industry and Technology, **13**(1), pp.44.
3. 김진국, 1993: 페타이어 재활용 기술, 고무학회지, **28**(3), pp.205.
4. Hong, Y. K. and Chung, K. H., 1995: Maximization on Recycling of Waste-tires, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., **6**, pp.1.
5. 김진국, 1997: 페타이어 개질 고무 아스팔트, 고분자 과학

- 과 기술, **8**(6), pp.754.
6. Jeong, O. K., Kang, T. B. and Lee, H. K., 2000: Acoustic Absorption in Re-cycled Rubber Granulate, Applied Chemistry, **4**, pp.205.
7. Kim, Y. W. and Kim, J. O., 1987: A Study on Reutilization of Waste Tires by Pyrolysis facilities, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, **4**(2), pp.105.
8. Um, J. G., Chung, K. H., Hong, Y. K. and Choo, K., 1998: Study on an Elastic and Permeable Pavement using Scrap Tire, Elastomer, **33**(4), pp.290.
9. Kim, J. M., Cho, S. D., Lee, Y. S. and Park, Y. S., 2004: Research of the Re-use of Scrap Tires as a Backfill Material for Retaining Wall, J. Korea Society of Waste Management, **21**(2), pp.117.
10. Kim, S. W., 1999: Formation of Gasified Products and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Field-scale Pyrolysis Incinerator for Waste Tires, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, **16**(3), pp.305.
11. Lee, K. Y., Kim, K. S., Moon, Y. U. and Shin, J. S., 1995: Synthesis and Characterizations of Polyacrylic Superabsorbent Polymer by Inverse Suspension Polymerization, J. of Korean Ind. & Eng. Chem., **6**(6), pp. 1181.
12. Shin, Y. S., Woo, J. W., Park, S. S. and Choi, J. S., 2002: Oil-absorption and Thermodynamic Analysis of Poly(laurylacrylate) Polymer, HWAHAK KONGHAK, **40**(1), pp.82.
13. Shin, Y. S., Chen, S. W., Park, S. S. and Choi, J. S., 2002: A Study on Preparation and Characteristics of Acrylic Superabsorbent Polymers for Magnetic Beam Gate, HWAHAK KONGHAK, **40**(5), pp.596.
14. KSM 6518, 1996: '가황 고무 물리 시험 방법', 국립기술품질원.
15. Cho, H. N. and Kim, J. K., 1996: Effect of the Curing Conditions on the Recycling of the Scrap Waste Tire, Journal of the Korea Institute of Rubber industry, **31**(2), pp.95.
16. KSM 3736, 1998: '수 팽창성 벤토나이트 방수 시트', 국립기술품질원.
17. Kim, J. H., Lee, J. H. and Yoon, S. W., 2002: Preparation and Swelling Behavior of Biodegradable Superabsorbent Gels Based on Polyaspartic Acid J. Ind. Eng. Chem., **8**(2), pp.138.

李 焜 玟

• 2005 광운대학교 대학원 공학석사

崔 重 邵

- 현재 광운대학교 화학공학과 교수
- 2001-2004 쉐넨택(주) 대표이사
- 1993 일본대 이공학부 객원교수