

실란화 몬모릴로나이트 캡슐과 기능성 소재를 충전한 하이브리드 고분자개질 방수아스팔트

이은주 · 윤용근* · 임광희[†]

대구대학교 화학공학과, *주폐트로 기술연구소

(2020년 5월 11일 접수, 2020년 6월 4일 수정, 2020년 6월 20일 채택)

Silanized Montmorillonite Capsule and Functional Materials Filled Hybrid Polymer-modified Waterproofing Asphalt

Eun Ju Lee, Yong Keun Yoon*, and Kwang-Hee Lim[†]

Department of Chemical Engineering, Daegu University, 201, Daegudae-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk 38453, Korea

*Technical Research Institute, Petro Industry Co., Ltd, 99, Gongdan2-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk 38460, Korea

(Received May 11, 2020; Revised June 4, 2020; Accepted June 20, 2020)

초록: 본 연구에서는 Na⁺로 양이온 교환시킨 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)를 응집시키고, 이러한 응집체의 표면을 고분자개질 아스팔트와 상용성이 있도록 실란커플링제인 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)로 표면을 개질시킨 실란화 MMT 캡슐을 기능성 소재로서 제조하였다. 또한 실란화 MMT 캡슐 내부에서 캡슐 외부표면보다 실란화가 적게 수행되는 실란화 MMT 캡슐 효과를 원소분석, FTIR, SEM, XRD 및 TGA 분석을 통하여 관찰하였다. 탄소섬유(2.5%)와 스테아릭산-코팅 탄산칼슘(2.5%)의 적정조성비를 가진 하이브리드 충전제가 첨가된 하이브리드 방수개질아스팔트(a), 및 탄소섬유(2.5%)와 실란화 MMT 캡슐(2.5%)의 하이브리드 충전제가 첨가된 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 경우에 모두, 기존 방수개질아스팔트와 다르게, 규격 KS F 3211의 인장강도, 파단신장률 및 인열강도의 요구조건을 모두 만족하였다. 한편, 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편의 경우에는 투수저항의 한계수압은 0.5 N/mm² 이상으로, 기존 방수개질아스팔트와 반대로 KS F 4935의 투수저항성 요구기준(i.e., 0.3 N/mm² 이상)을 만족시켰을 뿐 아니라, 0.4 N/mm²의 수압에서 투수가 된 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 시편보다 우수한 자가보수(self-repair) 능력을 보였다.

Abstract: In this study, Na⁺-exchanged montmorillonite (MMT) was aggregated and subsequently the surface of the aggregates was modified by 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) in order to be compatible with a polymer-modified asphalt. Thus, the modified MMT-aggregates were prepared, and silanized to be silanized MMT capsules. In addition, it was observed by elementary analysis, FTIR, SEM, XRD, and TGA that the degree of silanization inside the prepared silanized MMT capsules turned out to be remarkably less than that on the surface of the silanized MMT capsules. Both of hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (a) filled with carbon fiber (2.5%) and stearic acid-coated CaCO₃ (2.5%) and hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (b) filled with carbon fiber (2.5%) and the silanized MMT capsules (2.5%), satisfied all the requirements of tensile strength, elongation at break and tearing strength of KS F 3211 unlike a conventional waterproofing polymer-modified asphalt. In addition, in case of the specimen of hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (b), its limiting water pressure of water penetration resistance was more than 0.5 N/mm² to show a very superb self-repairing ability and to satisfy the requirement of water pressure of water penetration resistance (i.e., 0.3 N/mm²) according to KS F 4935 unlike the conventional waterproofing polymer-modified asphalt, compared to that of hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (a) which water penetrates even at the water pressure of 0.4 N/mm².

Keywords: hybrid waterproofing polymer-modified asphalt, montmorillonite, silanized MMT capsule, 3-aminopropyltriethoxysilane, carbon fiber.

[†]To whom correspondence should be addressed.

khlim@daegu.ac.kr, ORCID[®]0000-0001-7768-1797

©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

고분자 매트릭스 내에서 벤토나이트 또는 몬모릴로나이트 (montmorillonite, MMT)의 완전한 분산을 시키려면 점토무기질이 유기적으로 개질되어 층간간격(interlayer spacing)이 커져야 한다.¹ 그러나 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)의 실란화 반응으로 소수성 표면개질을 한 벤토나이트 또는 MMT 입자는 개질된 MMT가 소수성 범위(90° 이상)에 미달하여 아스팔트를 고분자로 개질한 방수개질아스팔트 도막의 크랙 발생 및 수분침투 후의 부피팽창에 의한 자가치유성(self-repair)이 아직 존재함에도² 불구하고, 소수성 표면개질로 인하여 수팽윤성이 매우 저하되므로, 이러한 개질 벤토나이트입자 또는 개질 MMT 입자를 충전한 개질아스팔트는 크랙으로 인한 개질아스팔트 파손 및 누수 시에 우수한 자가보수 효과를 기대하기 어렵다.

방수 개질아스팔트에서 충전재를 포함한 방수개질아스팔트 복합체에 대한 연구는 고분자복합체 경우처럼 많지 않다. 4급 암모늄을 포함한 폴리실록산 개질 MMT, 유기개질 MMT 및 유기개질 벤토나이트를 충전한 액상실리코그무는 수분침투성이 20% 감소한 반면에 인열 및 압축강도가 각각 24 및 40% 만큼 증가하는 것으로 보고되었다.³ Abdelrahman 등은⁴ 아스팔트 개질을 위해서 디메틸 디(하이드로지네이티드 텔로) 암모늄(dimethyl di(hydro-generated tallow) ammonium)으로 표면개질된 MMT를 도입한 결과로써, 개질아스팔트의 유동학적 특성이 매우 개선되었다고 보고하였다. Zare-Shahabadi 등과⁵ Ganesh 등은⁶ 벤토나이트와 유기개질 벤토나이트를 아스팔트 강화 및 개질을 위해 첨가한 개질아스팔트를 초음파와 전단응력 분위기에서 용융공정에 의하여 제조하였다. 제조된 개질아스팔트는 소성변형(rutting) 저항이 더 커졌으며, 벤토나이트와 유기개질 벤토나이트를 첨가하였을 때에 아스팔트의 저온굴곡성과 크랙 저항성이 개선되었다고 보고되었다. 한편, styrene-butadiene-styrene(SBS)는 높은 성능을 가진 개질아스팔트를 제조하기 위하여 개질재로 사용되어 왔다.^{7,8} Porto 등은⁹ 고분자와 첨가제가 아스팔트(bitumen)의 특성을 개선할 수 있는 반면에 저장과 생산의 상호 양립성 문제가 존재하는데, 왁스가 아스팔트와 고분자의 상용성을 개선하였다고 보고하였다.

한편, Yu 등은¹⁰ 아스팔트의 소성 변형 저항(rutting resistance)과 수명 등을 개선한 아스팔트와 페타이어 분말의 혼합물인 아스팔트 고무를 나노점토로 개질하여서 아스팔트 고무의 저장 안정성을 제고하였다고 하였다. 또한 SBS-개질아스팔트에 나노점토가 두 번째 개질체로서 첨가되어서, SBS-개질아스팔트의 여러 물성을 개선하였다고 보고되었다.¹¹⁻¹³ 그러나 SBS와 아스팔트는 상용성이 적어서 SBS-개질아스팔트는 고온에서 저장안정성(storage stability)이 없으므로 SBS와 아스팔트 간의 상용성을 부여하기 위하여, Galooyak 등은¹⁴ MMT

의 층간 무기이온들을 알킬 암모늄 이온으로 치환시킨 유기개질 MMT와 SBS-개질아스팔트의 혼합물을 제조하고, SBS-개질아스팔트와 기계적 및 유동학적 특성을 비교하였는데, 그 결과로써 첨가된 유기개질 MMT가 SBS에 고르게 분포하여 다른 특성의 저하 없이 저장안정성이 개선되었다고 보고하였다. You 등은¹⁵ 아스팔트시스템에서 실란으로 표면개질된 MMT를 분산시켰고, 표면개질 MMT가 아스팔트시스템에 잘 결합하는 것을 관찰하였다. Lee 등은² 자가치유성을 갖는 고분자개질 방수아스팔트-MMT 복합체 제조를 위하여, Na⁺로 양이온 교환시킨 MMT(Na-MMT)에 대한 3-aminopropyltriethoxysilane(APS) 개질의 특성을 규명하고 경제적인 적정개질 조건을 XRD 분석에서 제시된 기준(criterion)을 통하여 도출하였다. APS 개질에 대한 반응 전 APS 적정용해시간, 적정반응시간, APS 적정농도 및 적정반응온도는 각각 20분, 2~3시간, 7.5% w/v 및 50 °C가 도출되었다. Lee 등은¹⁶ 자가치유성을 갖는 고분자개질 방수아스팔트-MMT 복합체 제조를 위하여 Na-MMT에 대한 APS 개질의 적정개질 조건을 FTIR, NMR 및 TGA 등의 분석을 통하여 제시하였다. 도출된 적정개질 조건들은 Lee 등의² XRD 분석에서 제시된 기준에 의해 도출된 적정반응시간, 적정교반시간, 적정 APS 농도 및 적정반응온도와 거의 일치하였다. 한편, Lee 등은¹⁷ 하이브리드 방수개질아스팔트(a)의 기본구성요소인 아스팔트, 파라핀 가소제, 선형 SBS 및 C5계 석유수지의 기본조성을 각각 75.0, 6.8, 13.6 및 4.6%(합 100%)로 하고, 충전재로서 탄소섬유, 탄산칼슘, 스테아릭산코팅 탄산칼슘, 또는 동량의 탄소섬유와 스테아릭산코팅 탄산칼슘을 충전재로 하여서 기계적 강도실험을 수행하고 적정조성의 충전재(A)가 동량의 탄소섬유(2.5%)와 스테아릭산코팅 탄산칼슘(2.5%)이라고 보고하였다.

본 연구에서는 지금까지 타 연구자들에 의하여 보고되지 않은, Na-MMT를 응집시키고, 이러한 응집체의 표면을 SBS-개질아스팔트에서 SBS와 아스팔트 간의 상용성을 부여하기 위하여 실란커플링제인 APS로 소수성 개질시킨 실란화 MMT 캡슐을 제조하였다. 이러한 실란화 MMT 캡슐은 Figure 1과 같이 크랙으로 인한 개질아스팔트 파손 및 누수 시에 크랙으로 갈라진 실란화 MMT 캡슐 사이의 노출된 Na-MMT 층간으로 물이 침투하고 캡슐 내부의 소수성 개질되지 않은 Na-MMT 입자가 수팽창하여 자가보수가 되도록 하였다. 또한 실란화 MMT 캡슐과 개질아스팔트 간에 상용성을 가져서 실란화 MMT 캡슐이 개질아스팔트 내에서 잘 분산되게 하고, 동시에 크랙으로 인한 개질아스팔트 파손 및 누수 시에 실란화 MMT 캡슐의 수팽윤성을 유지하게 하였다. 이러한 실란화 MMT 캡슐로서, Lee 등이¹⁷ 도출한 하이브리드 방수개질 아스팔트(a)의 적정의 충전재(A) 조합(탄소섬유와 스테아릭산 코팅 탄산칼슘)과 적정 충전재(A) 조성에서 스테아릭산 코팅 탄산칼슘을 치환하여 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편을 제조하고, 제조된 시편들의 물성시험 및 투수저항시험

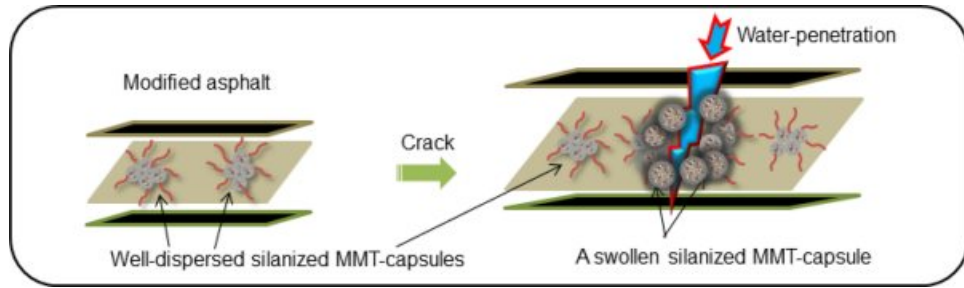


Figure 1. Schematic diagram of self-repairing waterproofing polymer-modified asphalt filled with silanized MMT-capsules.

을 통하여 본 연구에서의 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 기계적 특성 및 자가보수 능력을 분석하였다. 또한 본 연구의 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편의 기계적 특성 및 자가보수능력을 Lee 등이¹⁷ 보고한 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 시편의 기계적 특성 및 자가보수 능력과 비교 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. MMT(K-10, Sigma Aldrich, surface area of 250 m²/g), sodium carbonate(Sigma Aldrich, anhydrous powder, 99.999% trace metals basis), 에탄올(99.9%, DUKSAN) 및 3-aminepropyltriethoxysilane(APS, 99%, Sigma Aldrich)의 시약급을 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 아스팔트(AP-3)를 SK에너지에서 공급받았고, 파라핀계 가스제(P-31, S-Oil, 0.8666 g/mL, 101 viscosity index(ASTM D 2270)), 선형 SBS(LG 501, LG Chemical, 0.94 g/mL, 13.4 cP (5% toluene, ASTM D445)), 31% styrene content), C5계 석유수지(HIKOREZ® A-1100, Kolon Industries Inc.)를 구입하여 하이브리드 방수개질아스팔트의 기본구성요소로 사용하고, 탄소섬유(CA.BEN Composites(HK) Co. Ltd., 7 μm(Φ) × 74 μm(L), 10 aspect ratio, 200 mesh, 1.76 g/cm³)를 구입하여 충전재로 사용하였다.

MMT의 양이온교환에 따른 Na-MMT 제조. MMT 및 Na₂CO₃를 증류수 100 mL 당 각각 9.4 및 0.6 g 씩 투입하였다. 80 °C에서 4시간 동안 천천히 교반하여 합침을 수행하고, 5000 rpm에서 15분 동안 원심분리하였다. 원심분리 후에 잉여이온의 제거를 위해 증류수로 가볍게 흔들어 세척한 후에, 고품분(Na-MMT)을 105 °C에서 건조하였다.

Na-MMT의 응집실험. 40 mL 에탄올수용액(80%)에 Na-MMT(5% w/v)를 투입하고 전해질의 이온강도를 증가시키는 순으로 0, 0.05, 0.1 및 0.3 M NaCl의 각 농도를 첨가하였다. 상온에서 200 rpm으로 Na-MMT(5% w/v)를 교반하여 Na-MMT suspension을 생성하고, 10, 60 및 180분의 교반시간에 따른 응집-Na-MMT(aggregated Na-MMT)의 크기 분포를 눈금자(scale)를 장착한 광학현미경(Olympus, Bx-60)으로 관찰

(×50)하였다. 또한 각각의 교반시간 후에 응집-Na-MMT를 falcon tube에 옮겨 담고 원심분리(5000 rpm, 15분)한 후에 105 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 응집-Na-MMT를 입도분석기(LS Particle Size Analyzer, Beckman Coulter)로 건식 입도분석을 수행하고, 측정된 응집-Na-MMT의 크기 분포를 기준으로 Na-MMT의 적정응집조건 A를 도출하였다.

실란화된 Na-MMT 및 응집-Na-MMT의 실란화개질을 통한 실란화 MMT 캡슐의 제조와 입도 및 원소분석. Na-MMT를 도출된 적정응집조건 A로 상온에서 200 rpm으로 교반 및 응집하였다. 응집 후에 응집된 Na-MMT를 원심분리(5000 rpm, 15분)하여 용매를 제거하고, 응집 시료들을, APS 농도를 제외한 Lee 등의^{2,16} 방법에 따라서 Table 1과 같은 5.0-A-3-20의 조건으로 다음과 같이 APS로 개질하여 실란화 MMT 캡슐을 제조하였다. 요약하면, 80% v/v 에탄올수용액 40 mL에 APS 2.0 g(5.0% w/v)을 투입 후 50 °C에서 20분 동안 용해 및 교반시킨 후에, 용해된 APS 용액에 응집된 Na-MMT를 투입하고 50 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후에, 실란화 개질된 응집-Na-MMT(실란화 MMT 캡슐)를 5000 rpm으로 15분 동안 원심분리하여 추출하였다. 남아있는 용매 및 미반응 또는 물리적 흡착된 APS의 제거를 위해 80% 에탄올수용액 30 mL를 투입하고 15분 동안 200 rpm으로 교반 세척 후에 원심분리하고 상층액을 버리고 원심분리된 실란화 MMT 캡슐을 105 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 이와 같이 제조된 실란화 MMT 캡슐의 입도, 양이온교환능력, 수팽윤성 및 수분흡수 특성 등을 MMT 및 Na-MMT의 경우와 같은 방법으로 분석하였다. 또한 제조된 실란화 MMT 캡슐에 대한 원소분석을 수행하였다. 한편, 대조구로서 응집공정 없이 Na-MMT를 같은 5.0-A-3-20의 조건에서 실란화된 Na-MMT의 입도 및 원소분석을 하였다. 또한 응집-Na-MMT의 실란화 반응에서, APS의 Na-MMT의 APS 층간삽입(intercalation) 및 실란화 반응때문에 발생하는 Na-MMT의 층간간격 증가에 따른 응집력 저하 또는 층 박리(exfoliation) 등에 의한 실란화 MMT 캡슐의 파괴를 감소하기 위하여, 같은 APS 실란화 조건 중에서 실란화 반응 전에 APS를 용해 및 교반시키는 시간을 60분으로 연장하고, 실란화 반응시간을 2시간으로 단축한 Table 1과 같은 5.0-A-2-60의 조건 하에서 APS 개질한 실란

Table 1. Experimental Condition of APS Silanization for the Modification Process of Na-MMT or Aggregated Na-MMT at 50 °C in This Study

Experiment identification	APS-stirring period prior to APS-MMT reaction (min)	APS concentration (% w/v)	APS-MMT reaction period at 50 °C (h)	MMT concentration (% w/v)
5.0-A-3-20	20	5.0	3.0	5.0
5.0-A-2-60	60		2.0	

*Each experimental identification is composed of APS concentration(% w/v), symbol of APS, reaction period (h), stirring period (min) in order.

화 MMT 캡슐 및 대조구인 응집공정 없이 실란화된 Na-MMT를 각각 제조하고, 각각의 입도 및 원소분석을 하였다.

입도분석. MMT, Na-MMT & 실란화 Na-MMT, 및 응집 Na-MMT & 실란화 MMT 캡슐의 건식 입도분석을 각각 입도분석기(PS Particle Size Analyzer 13 320, Beckman Coulter)를 사용하여 구하였다.

양이온교환능력(CEC) 분석. MMT, Na-MMT 및 실란화 MMT 캡슐의 양이온교환능력(cation exchange capacity)을 측정하기 위하여 암모늄 침출법을 사용하였다. 100 mL 삼각 플라스크에 시료 5 g을 넣고 1 N NH₄OAc 용액 50 mL를 가한 후 30분 동안 진탕하였다. 그 후에 진탕이 끝난 시료를 100 mL 비이커에 옮겨 pH를 소수점 둘째 자리까지 정확히 측정하고, 측정된 pH를 식 (1)에 대입하여 시료의 양이온교환능력을 구하였다.

$$\text{CEC}(\text{meq}/100\text{g}) = (\text{measured pH} - \text{Base pH}) \times 22 \quad (1)$$

where $\text{CEC}(\text{meq}/100\text{g}) = \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+} + \text{H}^{+}$

수팽윤성 특성분석. MMT, Na-MMT 및 실란화 MMT 캡슐의 수팽윤성 특성을 확인하기 위해서 수팽윤실험을 다음과 같이 수행하였다. 시료를 105 °C에서 24시간 동안 건조한 후에 100 mL 메스실린더에 시료 2.0 g을 투입하였다. 뷰렛에 25 mL의 증류수를 담고 메스실린더의 부피가 25 mL가 될 때까지 증류수를 투입하여 뷰렛에 남은 증류수의 부피(V_1)를 측정하고, 충분히 수화될 때까지 약 1시간 정치 후 충분한 양의 증류수를 투입하고 밀봉 후 5일간 상온 정치하였다. 정치 후에 상층액을 버리고 약 1시간 상온 정치 후에 팽윤된 시료에 대해 팽윤 전과 동일하게, 25 mL 증류수를 담은 뷰렛으로 메스실린더 부피의 25 mL까지 증류수를 투입하고 뷰렛에 남은 증류수의 부피(V_2)를 측정한 후에 입자의 부피팽창률($(V_2 - V_1)/V_1 \times 100(\%)$)을 계산하였다.

수분흡수성 분석. MMT, Na-MMT 및 실란화 MMT 캡슐의 수팽윤성 특성을 확인하기 위해서, 시료를 105 °C에서 24시간 동안 건조시키고 50 mL의 메스실린더에 시료 2.0 g을 투입하였다. 60 °C의 건조조건에서 24시간 동안 건조 후에 시료의 무게(W_1)를 측정하였다. 한편, 건조 후 측정된 시료에 대해 증류수를 5:1 비율로 투입하고 60 °C에서 24시간 동안 습윤조건에서 건조시킨 후에 습윤조건에서의 건조입자의 무

게(W_2)를 측정하고, 시료의 수분흡수율($(W_2 - W_1)/W_1 \times 100(\%)$)을 산출하였다.

원소 분석. 실란화 MMT 캡슐과 실란화된 Na-MMT의 질소, 탄소, 수소, 황(NCHS) 및 산소(O)에 대한 원소분석을 원소분석기(Flash 2000, ThermoFisher)를 사용하여 수행하였다.

FTIR 분석. 실란화 MMT 캡슐과 실란화된 Na-MMT의 화학적 특성을 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR, Perkin-Elmer Frontier)를 이용하여 Na-MMT와 비교 분석하였다.

XRD 분석. 여러 조건에서 각각 실란화된 실란화 MMT 캡슐들과 Na-MMT 경우와 비교하는 X-Ray diffractometer(XRD) 분석(Rigaku/D Max-2500)을 40 KV 및 200 mA의 조건에서 Cu-K α 선(파장 1.54059 Å)으로 수행하였다.

TGA/DTA 분석. 실란화 MMT 캡슐의 APS 실란화반응에 의하여 도입된 APS 함량을 thermogravimetric analysis(TGA) (TA instrument, Q500)와 그 미분값인 derivative thermograms(DTG)을 이용하여 Na-MMT 경우를 기준으로 정량적으로 분석하였다. TGA 분석 조건은 질소조건에서 상온에서부터 800 °C까지 10 °C/min으로 승온하였다.

SEM 분석. Na-MMT, 실란화된 Na-MMT, 실란화 MMT 캡슐, 하이브리드 방수개질아스팔트(a)¹⁷ 및 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 SEM 분석(SU8220, Hitachi)을 수행하여, Na-MMT의 실란화에 의한 형태적 특성과 실란화 MMT 캡슐, 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 및 (b)의 형태적 특성을 관찰하였다.

하이브리드 충전재(B)가 첨가된 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 제조. Lee 등과¹⁷ 같이, 150 °C에서 녹인 아스팔트, 파라핀 가소제 및 개질고분자로서 선형 SBS를 개질아스팔트의 필수구성 요소로 하고, 기타 개질제로서 C5계 석유수지를 추가하여 하이브리드 방수개질아스팔트의 기본구성요소로 하였다. 또한 하이브리드 방수개질아스팔트의 기본구성요소인 아스팔트, 파라핀 가소제, 선형 SBS 및 C5계 석유수지의 기본조성을 각각 75.0, 6.8, 13.6 및 4.6% 중량부(합 100%)로 하였다.¹⁷ 이러한 조성물에, Lee 등이¹⁷ 도출한 하이브리드 방수아스팔트(a)의 적정조성의 충전재(A)(i.e., carbon fiber (2.5%) & stearic acid-coated CaCO₃(2.5%))에서 스테아릭산-코팅 탄산칼슘 대신에, 적정응집조건 A로 응집하고 5.0-A-3-20의 조건에서 실란화한 동량의 MMT 캡슐로 치환한 충전재(B)를

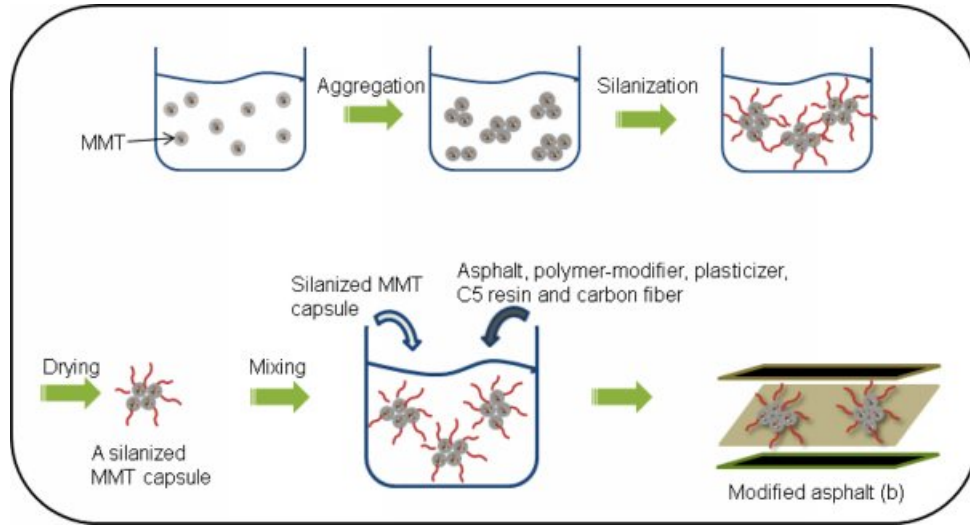


Figure 2. Schematic diagram of preparation procedure of self-repairing hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (b) filled with various fillers including silanized MMT-capsule.

투입한 후에 180 °C에서 2시간 동안 1200 rpm으로 교반하여서 하이브리드 방수개질아스팔트(b)를 Figure 2와 같은 공정으로 제조하고, 건설용 도막방수재에 대한 국가표준인 KS F 3211¹⁸ 규격에 따른 하이브리드 방수개질아스팔트(b)를 사용한 시편제조 및 시편의 인장강도, 파단신장률 및 인열성능 실험을 수행하였다.

투수저항성능. 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 시편제조 및 투수저항성능 실험을 Lee 등에서의¹⁷ 같은 방법으로 점착 유연형 고무 아스팔트계 누수보수용 주입형 실링재에 대한 국가표준인 KS F 4935¹⁹ 규격에 따라서 수행하였다. 24시간 이상 정치 후에 실리콘실링이 완전히 굳어졌을 때 투수용 시험기에 체결하고 물 1 L를 투입하여 0.3~0.5 N/mm²의 수압을 3시간 동안 가한 후에, 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편의 투수유무 등의 양상을 관찰하였다.

결과 및 토론

MMT 및 Na-MMT의 특성. MMT 및 Na-MMT의 Figure 3과 같은 비교적 넓은 입도분포를 보이고, 평균 입도크기는 각각 26.44(±35.74) μm 및 18.64(±23.71) μm이었다. 따라서 MMT를 양이온(Na⁺)교환한 Na-MMT는 Table 2와 같이 30% 정도 입도가 작아졌다. 한편, MMT와 Na-MMT의 CEC 값은 각각 84 meq/100 g 및 103.4 meq/100 g, 수팽윤성 값은 각각 104.5% 및 472.2%과, 수분흡수성은 각각 4.63% 및 13.10%로 Table 2에 나타내었다.

Na-MMT의 응집. NaCl 농도 및 교반시간에 따른 응집-Na-MMT의 크기 분포를 Table 3과 같이 나타내었다. NaCl 농도가 0 M의 경우에는 MMT의 음전하와 edge의 양전하가 서로 당겨서 결합한 house of cards 현상에 따른 정전기적 응집

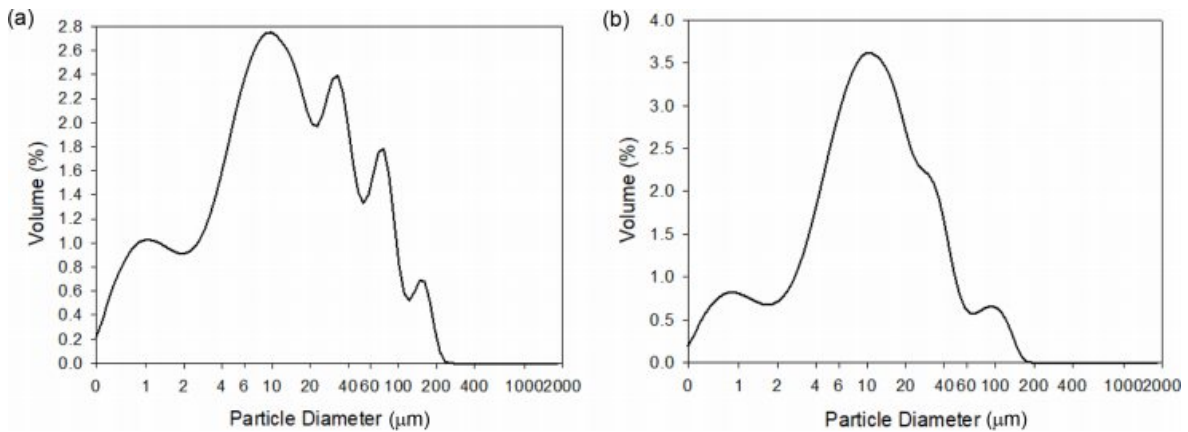


Figure 3. Size distribution of MMT measured by particle size analyzer (LS particle size analyzer, Beckman Coulter): (a) MMT; (b) Na-MMT.

Table 2. Characterization of MMT and Na-MMT

Description	MMT	Na-MMT
Average size (μm)	26.44(±35.74)	18.64(±23.71)
Cation exchange capacity (meq/100 g)	84.0	103.4
Water-swelling property (%)	104.5	472.2
Water-absorbing property (%)	4.63	13.10

때문에 이온강도가 큰 경우보다 큰 응집-Na-MMT가 관찰되었다. 응집-Na-MMT의 크기는 교반시간이 증가함에 따라서 지속적인 교반으로 인한 shear force에 의하여 응집 클러스터의 크기가 감소하였다가, 교반시간이 180분에서는 다시 Figure 4와 같이 32.59(±45.02) μm로 커짐이 관찰되었다. 그러나 NaCl 농도가 0.05, 0.1 및 0.3 M인 경우에는 응집-Na-MMT의 크기가 20~25 μm 정도로 관찰되었다. 이러한 현상은, 콜로이드 경우에 벤토나이트의 제타포텐셜 값은 pH 7에서 NaCl 농도가 커짐에도 불구하고 -15 mV의 크기보다 더 큰 음의 값을 유지하였다는 보고와²⁰ 같이, NaCl 농도가 0.05, 0.1 및 0.3 M과 같이 커져서 이온강도가 커지고 Debye length가 작아짐에도 불구하고 이온강도와 제타포텐셜의 상관관계가 낮음에 기인하였다. 따라서 본 연구에서의 Na-MMT의 적정응집조건 A로 NaCl 농도와 교반시간을 각각 0 M 및 180분으로 설정하였다.

실란화 MMT 캡슐 특성. 5.0-A-3-20의 조건으로 제조된 실란화 Na-MMT와, 적정응집조건 A로 응집되고 같은 조건으로 실란화하여 제조된 실란화 MMT 캡슐의 평균입도는 건식방법에 의한 입도분석 결과로 Table 4와 같이 각각 17.03(±15.29) μm 및 17.18(±20.49) μm이었다. 한편, 또 다른 APS 실란화 조건(i.e., 5.0-A-2-60)으로 제조된 실란화 Na-MMT와 실란화 MMT 캡슐의 평균입도는 건식방법에 의한 입도분석 결과로 Table 4와 같이 각각 29.09(±31.09) μm 및 25.80(±28.05) μm이었다. 이와 같이 실란화 Na-MMT의 평균입도가, 5.0-A-3-20의 조건 경우에는 실란화 반응 전 Na-MMT의 평균입도인 18.64(±23.71) μm와 평균입도크기가 거의 비슷하였으나, 5.0-A-2-60의 조건 경우에는 실란화 Na-MMT의 평균입도크기가 더 커졌다. 이러한 APS 실란화 조건(i.e., 5.0-A-2-60)의 경우에 실란화 Na-MMT의 평균입도크기가 더 커진 이유로, APS 실란화 반응 전의 용해시간이 커짐에 따른 APS 올리고머 생성이 더 많아지고, APS 실란화 반응시간이 짧아짐에 따른 APS의 Na-MMT 층간침투에 의한 층 박리보다는 Na-MMT 표면에서 APS 올리고머의 흡착 및 실란화가 발생하여 실란화된 Na-MMT 입자의 응집이 더 발생하였기 때문이라고 해석되었다. Lee 등은² 본 연구의 Na-MMT가, 본 연구에서 사용된 MMT의 XRD 피크특성과, 자연유래 Na-MMT 또는 자연유래 Ca-MMT에서 개질된 Na-MMT의 피크 특성을 동시에 가지고, 본 연구에 사용된 MMT

Table 3. Size Distribution of Aggregated Na-MMT Stirred for Various Time at 200 rpm in 80% Ethanol-aqueous Solution Added with Various Concentration of NaCl

Stirring time	NaCl concentration	(unit: μm)			
	0 M	0.05 M	0.1 M	0.3 M	
10 min	32.92(±35.74)	23.37(±40.21)	19.77(±24.45)	13.98(±18.22)	
60 min	23.84(±27.74)	18.07(±17.20)	16.60(±15.89)	26.52(±30.15)	
180 min	32.59(±45.02)	18.34(±22.95)	16.26(±16.01)	25.24(±28.80)	

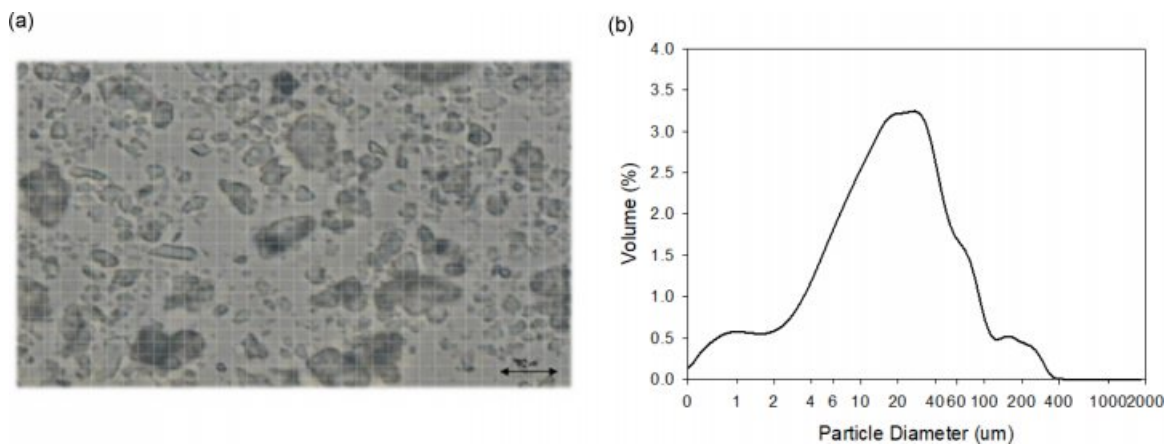


Figure 4. Aggregates of Na-MMT stirred at 200 rpm for 180 min without any dissolved electrolyte such as NaCl: (a) observation by light microscopy (×50); (b) size distribution measured by particle size analyzer (LS particle size analyzer, Beckman Coulter).

Table 4. Average Size of Silanized MMT-capsule and Silanized Na-MMT Prepared under the Experimental Conditions of 5.0-A-3-20 and 5.0-A-2-60

(unit: μm)			
Silanized MMT-capsule		Silanized Na-MMT	
5.0-A-3-20	5.0-A-2-60	5.0-A-3-20	5.0-A-2-60
17.18(\pm 20.49)	25.80(\pm 28.05)	17.03(\pm 15.29)	29.09(\pm 31.09)

와 자연유래 또는 자연유래 Ca-MMT로부터 개질된 Na-MMT의 피크위치인 2 θ 값들에서 각각 주피크와 부피크를 가진다고 보고하였다. 한편, APS 개질된 자연유래 MMT 피크의 2 θ 값은 virgin-자연유래 MMT 피크의 2 θ 값보다 왼쪽으로 움직여서 작아짐에 따라서 저면간격(d_{001})이 증가함을 보였다.²¹ 마찬가지로 APS 개질된 Na-MMT도 Reshimi and Sugunan의²² 보고와 같이 강도가 감소한 주피크 및 APS 개질에 의해 왼쪽으로 움직여서 생성된 부피크를 가진다고 보고되었다.² Lee 등은² APS 개질된 Na-MMT의 XRD 분석을 통하여, 실란화 개질에 의하여 생성된 부피크의 2 θ 값에 따른 저면간격(d_{001})과 부피크 강도는 1) 실란화 반응시간이 2시간에서는 각각 최소 및 최대이었으나, 실란화 반응시간이 커지면서 각각 증가 및 감소하였고; 2) APS 실란화 반응 전의 용해시간이 20분에서도 각각 최소 및 최대이었으나, 용해시간이 60분일 때에 각각 최대 및 감소하였다고 보고하였다. 따라서 Na-MMT의 APS 실란화에서, 실란화 반응시간이 2시간보다 커질수록 또는 APS 실란화 반응 전의 용해시간이 20분보다 커질수록 APS의 Na-MMT 층간침투에 의한 APS 개질된 Na-MMT의 저면간격(d_{001})이 커졌고, 부피크 강도의 감소가 나타내듯이 층 박리 등에 의한 결정물의 감소를 초래하였다.

한편, 응집-Na-MMT를 실란화한 실란화 MMT 캡슐의 평균입도는 실란화 반응 전 응집-Na-MMT의 평균입도인 32.59(\pm 45.02) μm 보다 작아졌는데, 5.0-A-2-60의 조건보다 특히 5.0-A-3-20의 조건에서 더 작아졌음이 관찰되었다. 그 이유로는 5.0-A-3-20의 조건이 5.0-A-2-60의 조건보다 더 짧은 APS 용해시간과 더 긴 APS 실란화 반응으로 인하여, 1) APS 용해과정에서 생성된 APS 올리고머 농도가 더 적어서 APS의 응집-Na-MMT 층간의 더 활발한 침투에 이어서; 2) 더 긴 실란화 반응에 의한 층간간격이 더 커짐에 따른 실란화 MMT 캡슐의 응집력 저하 또는 층 박리 등이 발생 후에 수행된 에탄올 교반세척과 건식입도분석을 위한 분산 압력 때문에 실란화 MMT 캡슐의 파괴가 더 많이 발생하였기 때문이다(본 연구가 아닌 실제로 현장에서 적용되는 실란화 MMT 캡슐의 제조 시에는 이러한 교반세척과 건식입도분석은 제외된다.).

이러한 이유는 Lim 등의² 보고와 같이 Na-MMT의 APS 실란화에서, 실란화 반응시간이 2시간보다 커질수록 또는 APS 실란화 반응 전의 용해시간이 20분보다 커질수록 APS의 층

Table 5. Element Analysis (N, C, H, S and O) of Silanized MMT-capsule and Silanized Na-MMT(control) Prepared under the Experimental Conditions of 5.0-A-3-20 and 5.0-A-2-60

Element	Silanized MMT-capsule		Silanized Na-MMT (control)	
	5.0-A-3-20	5.0-A-2-60	5.0-A-3-20	5.0-A-2-60
N(%)	1.346	1.575	1.527	1.718
C(%)	3.911	4.619	4.331	4.929
H(%)	1.389	1.546	1.457	1.568
S(%)	0.000	0.000	0.000	0.000
O(%)	3.734	3.939	3.982	3.886

간침투가 활성화되었음에도 불구하고, 5.0-A-3-20과 5.0-A-2-60의 조건에서는 실란화 반응시간이 APS 실란화 반응 전의 용해시간보다 APS의 Na-MMT 층간침투로 인한 실란화 MMT 캡슐의 응집력 저하 또는 층 박리 등의 발생에 있어서 더 영향이 큰 APS 개질변수라고 판단되었다. 이러한 실란화 MMT 캡슐의 파괴에도 불구하고, 실란화 MMT 캡슐의 효과는 질소와 탄소의 원소분석에서 Table 5에서 다음과 같이 확인되었다. 5.0-A-3-20의 조건에서, 실란화 Na-MMT와 실란화 MMT 캡슐의 질소(%) 비는 약 1.135이고 탄소(%) 비인 1.107과 비슷한 값으로 실란화 Na-MMT의 경우가 실란화 MMT 캡슐의 경우보다 약 11~13% 만큼 더 APS 실란화되었다고 간주되었다. 또한 5.0-A-2-60의 조건에서 실란화 Na-MMT와 실란화 MMT 캡슐의 질소(%) 비는 1.091이고, 탄소(%) 비인 1.067과 비슷한 값으로 실란화 Na-MMT의 경우가 실란화 MMT 캡슐의 경우보다 약 7~9% 만큼 더 APS 실란화되었다고 간주되었다. 따라서 5.0-A-3-20의 조건에서도 대부분의 실란화 반응시간 동안에는 실란화 MMT 캡슐은 5.0-A-2-60의 조건의 경우만큼 또는 보다 더 쪼개지지 않고 잘 유지되었고, 그 결과로 5.0-A-2-60의 조건의 경우보다 실란화 MMT 캡슐 내부에서 캡슐 외부표면보다 실란화가 더 적게 수행되었다고 사료된다. 이와 같이 본 연구의 5.0-A-3-20의 조건과 5.0-A-2-60의 조건에서, 실란화 MMT 캡슐 내부에서 캡슐 외부표면보다 실란화가 적게 수행되는 실란화 MMT 캡슐 효과를 현저히 나타내었다.

한편, 원소분석에서 5.0-A-2-60의 APS 실란화 조건에서의 실란화 Na-MMT 및 실란화 MMT 캡슐 경우 모두가 5.0-A-3-20의 APS 실란화 조건의 경우보다 질소(%) 또는 탄소(%)가 더 컸다. 이러한 질소(%) 또는 탄소(%)의 크기순서는 5.0-A-2-60의 APS 실란화 조건에서 반응시간이 5.0-A-3-20의 APS 실란화 조건보다 더 짧아서 Figure 5와 같은 FTIR 분석에서 나타나듯이, 실란화의 APS 중합에 의한 실록산 결합(Si-O-Si-)의 농도는 상대적으로 더 낮아서 실란화도는 더 낮음에도 불구하고 전술한 바와 같이 실란화 MMT 캡슐 또는 Na-MMT-K의 표면에 상대적으로 더 많이 흡착되고 잔류한

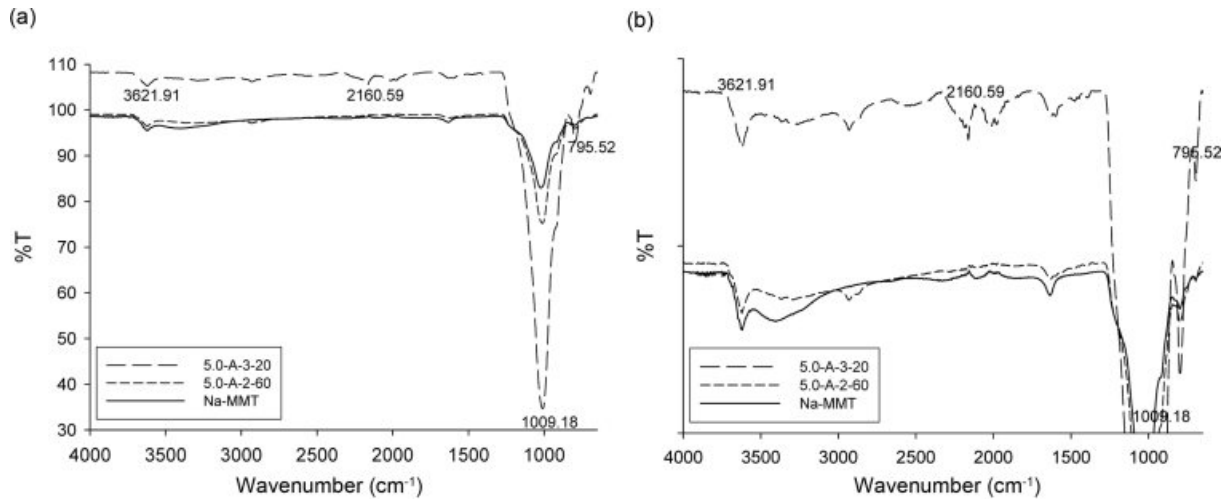


Figure 5. FTIR spectra of Na-MMT (solid line), silanized MMT capsules (dashed line) and silanized Na-MMT (dotted line) at the experimental conditions of 5.0-A-3-20 and 5.0-A-2-60, respectively: (a) full spectra; (b) locally magnified spectra.

APS 올리고머에 기인한다고 판단되었다.

한편, 적정응집조건 A로 응집되고 5.0-A-3-20의 조건으로 제조된 실란화 MMT 캡슐의 양이온 교환능력(CEC)은 Table 6과 같이 103.4 meq/100 g으로 Table 2의 Na-MMT의 경우와 같았다. 그러나 실란화 MMT 캡슐의 수팽창률 및 수분흡수율은 각각 118.5 및 6.24%로, Na-MMT 경우의 1/4~1/2 정도로 적었고 MMT 경우보다는 약간 컸다. 그 이유는 APS 실란화에 의하여 실란화 MMT 캡슐 표면을 포함한 캡슐 외부가 비교적 소수성으로 표면 개질되어 캡슐표면에서 캡슐 내부로 수분 침투가 실란화 전보다 제한되었기 때문이다. 그럼에도 불구하고 실란화 MMT 캡슐이 MMT 경우보다는 큰 수팽창률 및 수분흡수율을 보인 이유로는 APS 자기조립 단일층(self-assembled monolayer)의 표면 젖음(wetting)특성인 전진접촉각(advancing contact angle)이 약 43°로²³ 친수성 범위(30° 이하)를 초과하는 한편, 실란화 MMT 캡슐 표면을 포함한 실란화된 캡슐 외부가 큰 소수성 범위(90° 이상)에 미달하여 부피팽창에 의한 자가치유성을 아직 가지기 때문이다. 이와 같은 표면을 포함한 캡슐 외부가 소수성으로 표면개질된 실란화 MMT 캡슐이 충전재로서 충전된 방수소재에서 Figure 1에서와 같이 크랙이 발생한 경우에는, 소수성인 방수소재와 상용성이 있는 실란화 MMT 캡슐 표면이 쪼개져서 캡슐 내부에 존재하는 실란화되지 않은 Na-MMT가 외부환

경에 노출되어 침투된 수분과 접촉에 기인한 부피팽창에 의하여 방수소재의 크랙에 대한 자가치유성 효과가 최대로 발현된다. 이러한 방수소재의 크랙에 대한 자가치유성 효과가 방수소재 충전재로서 실란화된 Na-MMT가 아닌 이 연구의 실란화 MMT 캡슐을 적용하는 이유이다. 이와 같은 크랙에 대한 자가치유성 효과는 실란화 MMT 캡슐이 충전된 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 투수저항성능을 분석하여 정량화하였다. 한편, 제조된 실란화 MMT 캡슐, 실란화 Na-MMT 및 Na-MMT에 대한 FTIR, XRD 및 TGA/DTA 분석 결과는 각각 Figures 5, 6 및 7과 같으며, Na-MMT로부터 제조된 실란화 MMT 캡슐의 물리화학적 변화를 아래와 같은 분석으로 보여주었다.

FTIR 분석. 본 연구의 실란화 MMT 캡슐과 실란화된 Na-MMT의 화학적 조성 차이를 규명하기 위하여, APS 개질에 있어서 5.0-A-3-20 및 5.0-A-2-60의 조건으로 각각 실란화된 실란화 MMT 캡슐과 실란화 Na-MMT 및 Na-MMT의 FTIR 스펙트럼을 Figure 5와 같이 상호 비교하였다. 실란화 MMT 캡슐의 FTIR 스펙트럼 분석결과는 실란화 Na-MMT와 같이 1009, 1550, 2900 및 3622 cm⁻¹에서 각각 실록산 결합(Si-O), 아민기, -CH₂- 및 -OH기의 피크가 발견되었다. 실록산 결합(Si-O), 아민기, -CH₂- 및 -OH기의 피크는 실란화 반응(가수분해 및 응축) 또는 층간 삽입된 APS에서 유래하고, 그 중에서 실록산 결합(Si-O-Si)과 -OH기의 피크는 Na-MMT에서도 유래한다. 또한 Na-MMT의 2100 cm⁻¹의 피크 및 2300과 3430 cm⁻¹의 넓은 피크가 실란화된 Na-MMT의 FTIR 스펙트럼 분석결과에서는 관찰되지 않았으나, 실란화 MMT 캡슐의 FTIR 스펙트럼 분석결과에서는 각각 2160과 2400 cm⁻¹으로 이동(shift) 및 3300 cm⁻¹에서 약한 잔류피크로 나타났다. 따라서 실란화 MMT 캡슐은 표면에서 APS 개질이 되지만 캡

Table 6. Characterization of Silanized MMT-capsule

Description	Silanized MMT capsule
Cation exchange capacity (meq/100g)	103.4
Water-swelling property (%)	118.5
Water-absorbing property (%)	6.24

술 내부에서는 개질되지 않은 Na-MMT가 존재함이 관찰되었다. 그럼에도 불구하고 실록산 결합(Si-O-Si)은 5.0-A-3-20의 실란화 조건에서 실란화 MMT 캡슐에서 가장 강하게 나타났고, 5.0-A-2-60의 실란화 조건에서 실란화된 Na-MMT 및 Na-MMT의 순서로 실록산 결합 피크의 강도가 약해졌다. 이러한 현상은 APS 개질도에서 실란화 반응시간이 용해시간보다 더 영향이 큰 변수라는 해석과 일치하였다.

APS 개질된 실란화 MMT 캡슐의, APS에서 유래한 2900 cm^{-1} 근처에서의 $-\text{CH}_2-$ 피크는 두 개의 피크로 2860 및 2930 cm^{-1} 에서 각각 신축 비대칭진동 및 대칭진동을 나타낸다. 또한 Na-MMT에서는 3430 및 1630 cm^{-1} 근처에서 각각 흡착된 수분의 $-\text{OH}$ 의 신축 및 굽힘진동 피크가 나타났다. 점토무기질 표면에 존재하는 수분은 실란개질재의 가수분해에 의한 실라놀(silanol)을 형성하게 하며, 점토무기질 구조에 있는 실리콘 원자가 표면에 흡착된 하이드록실(hydroxyl)기와 화학적 결합을 하게 한다.^{24,26} 한편, APS 개질된 Na-MMT의 FTIR 스펙트럼에서는 3430 및 1630 cm^{-1} 근처에서 흡착된 수분관련 피크들은 APS 개질과 관련한 건조공정으로 인하여 각각 사라지거나 미미하였다. 그럼에도 불구하고 APS 개질된 Na-MMT와 실란화 MMT 캡슐의 FTIR 스펙트럼에서 수분의 굽힘진동 피크는 1630 cm^{-1} 근처에서 아민피크(1550 cm^{-1})와 부분적으로 겹치게 나타났다.

XRD 분석. Na-MMT와 5.0-A-3-20과 5.0-A-2-60의 조건에서 개질된 실란화 MMT 캡슐들의 물리적 특성변화를 XRD 스펙트럼 분석을 통하여 각각 관찰하였다. 관찰된 XRD 스펙트럼은 Figure 6과 같다. Na-MMT-K의 주피크의 2θ 값은 8.84° 가 되어서 Bragg's law에 의하여 저면간격은 10 \AA 로 산출되었다. 또한 양이온(Na^+) 교환처리에 의하여 생성된 Na-MMT의 부 피크의 2θ 값은 6.96° 로서 Bragg's law에 의하여 저면간격은 12.7 \AA 로 산출되었다.

본 연구의 실란화 MMT 캡슐의 XRD 스펙트럼에 의하면 실란화 MMT 캡슐에 두 개의 다른 저면간격(d_{001})이 존재하였다. 따라서 Lee 등의² 보고에서의 실란화 Na-MMT와 마찬가지로 두 개의 저면간격을 가지는 실란화 MMT 캡슐의 특성을 보였다. 본 연구의 5.0-A-3-20과 5.0-A-2-60의 조건에서 개질된 실란화 MMT 캡슐들의 XRD 스펙트럼에서 Figure 6과 같이 2θ 값이 각각 8.84° 및 8.85° 에서 강도(intensity)가 감소하는 주피크들과 2θ 값이 각각 4.02° 및 4.26° 에서 생성된 부피크들을 나타내었다. 따라서 5.0-A-3-20과 5.0-A-2-60의 조건에서 개질된 실란화 MMT 캡슐의 주피크의 저면간격은 Bragg's law에 의하여 같은 10 \AA 이었고, 부피크의 저면간격은 각각 21.96 과 20.73 \AA 로 산출되었다. 이와 같이 5.0-A-3-20의 조건에서 생성된 부피크의 저면간격이 5.0-A-2-60의 조건에서 생성된 부피크의 저면간격보다 더 크게 산출되었다. 따라서 '실란화 MMT 캡슐 특성'에서 전술된 "5.0-A-3-20과 5.0-A-2-60의 조건에서는 실란화 반응시간이 APS 실

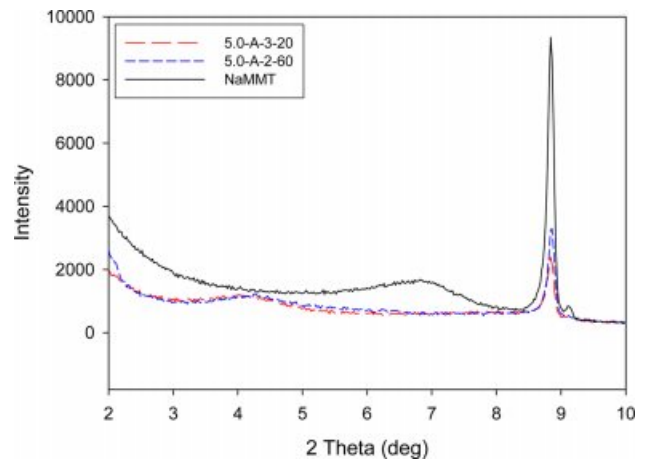


Figure 6. XRD spectra of Na-MMT (solid line) and MMT capsules silanized at the experimental conditions of 5.0-A-3-20 (dashed line) and 5.0-A-2-60 (dotted line) respectively.

란화 반응 전의 용해시간보다 APS의 Na-MMT 층간침투에 있어서 영향이 더 큰 APS 개질변수"임이 전술된 FTIR 분석 결과에 따른 일치된 해석뿐만 아니라 XRD 분석결과에 의하여 재입증되었다.

TGA/DTA 분석. Na-MMT와 A-5-3-20 조건에서 개질한 실란화 MMT 캡슐의 Figure 7(a)와 같은 TGA 분석에서 $200-300^\circ\text{C}$ (1단계), $300-450^\circ\text{C}$ (2단계) 및 $450-600^\circ\text{C}$ (3단계)로 TGA 온도구간을 구분하여 각 온도구간에서의 질량감소율(%)을 관찰하였다. 이와 같은 1, 2 및 3단계의 각 온도구간에서 관찰된 질량감소율(%)은 각각 MMT의 가장자리에 수소결합되거나 또는 깨진 가장자리(broken edge)에 공유결합되는 실란화 반응함량, MMT 층간에 삽입된 실란화 반응함량 및 MMT 층간 표면과 화학결합한 실란화 반응함량에 해당한다고 보고되었다.^{21,27} A-5-3-20의 조건에서 실란화 MMT 캡슐의 1, 2 및 3단계 별 질량감소율(%)은 각각 1.355, 2.534 및 3.637%이어서 1~3단계 총 온도구간에서 총 7.504%의 총질량감소율(%)을 관찰하였고, 각 온도구간에서 질량감소율(%)의 총질량감소율(%)에 대한 기여도 분포는 각각 18.0, 33.7 및 48.3%로 분석되었다. 이러한 총 7.504%의 총질량감소율(%)을 원소분석으로부터 도출한 APS의 열분해로 인한 질량감소율(%)과 비교하였다. A-5-3-20의 조건에서 실란화 MMT 캡슐의 질소(N)%는 Table 5와 같이 1.346%이고 시료 1g의 TGA 분석에서 $200-600^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 열분해 시에 실란화 MMT 캡슐에 담지되고 가수분해된 APS 질량이 모두 열분해되었을 때 잔존되는 SiO_2 를 제외한 질량감소량을 도출하였다. 가수분해된 APS의 1몰 기준으로 전부 열분해 후에 남겨진 1몰의 SiO_2 를 제외한 질량감소량은 77이고 0.01346/14를 곱하여 시료 1g에서의 질량감소량 0.074g을 도출하였다. 따라서 A-5-3-20의 조건에서 실란화 MMT 캡슐의 총질량감소율로 7.403%가 도출되었다. 이와 같이 원소분석으로

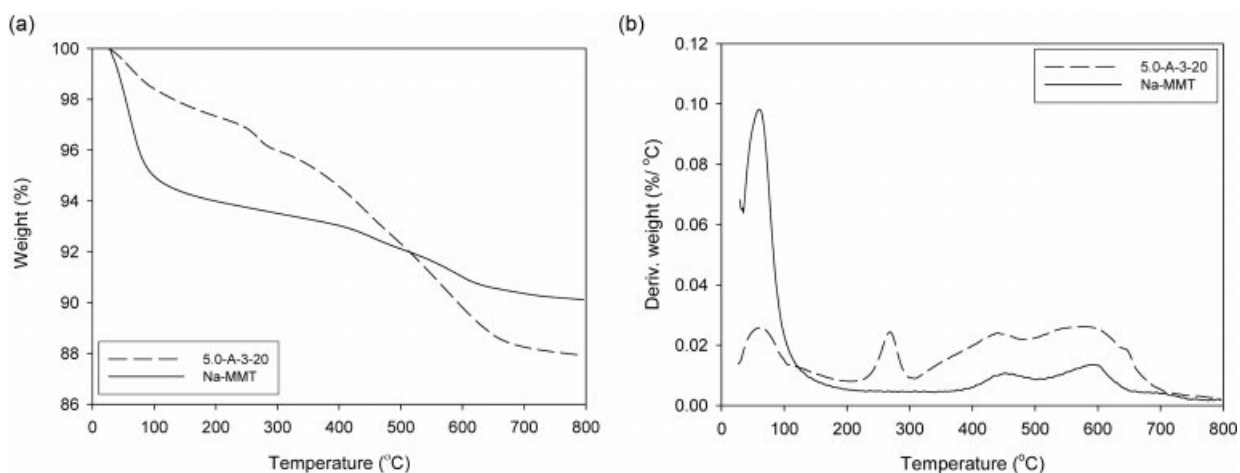


Figure 7. (a) TGA; (b) DTA of Na-MMT (solid line) and MMT capsules silanized at the experimental conditions of 5.0-A-3-20 (dashed line).

부터 도출한 실란화 MMT 캡슐의 총질량감소율(i.e., 7.403%)은 TGA 분석에서 관찰된 1~3단계 총 온도구간에서 총질량감소율(i.e., 7.504%)과 거의 일치하였다. 한편, Na-MMT의 경우는 1~3단계 총 온도구간에서 총 2.750%의 총질량감소율(%)이 관찰되었다.

DTA 분석(Figure 7(b))에서 A-5-3-20 조건에서의 실란화 MMT 캡슐의 경우에 67, 275, 450 및 575 °C에서 피크가 발견되었다. 그 중에서 67 °C에 있는 피크는 실란화 MMT 캡슐의 가장자리를 포함한 표면 또는 교환성 양이온을 포함하는 층간에 물리적으로 흡착된 수분 손실인데, 실란화 MMT 캡슐보다 Na-MMT에서 피크가 훨씬 강하였다. 그 이유는 실란화 MMT 캡슐의 경우는 Na-MMT 경우보다 응집공정 및 실란화 MMT 캡슐 과정에서 건조과정을 2회 더 수행하기 때문에 수분 함량이 상대적으로 더 적기 때문이다. 한편, 275 °C의 피크는 MMT의 가장자리에 수소결합되거나 또는 깨진 가장자리에 공유결합되는 실란화 반응함량에 기인하였다. APS의 비등점인 217 °C의 근처에서는 피크가 발생하지 않았기 때문에 APS의 물리적 흡착이 매우 적었다고 해석되고 이것은 수행된 에탄올 세척에 기인하였다. 한편, 450 °C의 피크는 층간삽입된 APS의 손실을 나타내었다. 또한 575 °C의 피크는 층간삽입하여 화학결합한 APS 분해와 점토의 디하이드록실화(dehydroxylation)를 나타내었다.

SEM 분석. Figure 8(a)와 같은 Na-MMT를 A-5-3-20의 조건에서 실란화한 실란화 Na-MMT의 SEM 이미지를 Figure 8(b)와 같이 나타내었다. 대부분의 실란화 Na-MMT 표면에서 Na-MMT 표면보다 APS 실란화에 따른 더 많은 작은 Na-MMT 입자의 응집이 관찰되었다. 한편, 같은 조건의 실란화 MMT 캡슐의 SEM 이미지를 Figure 8(c)와 같이 나타내었는데 SEM 처리과정에서 실란화 MMT 캡슐의 응집된 Na-MMT 입자들이 분산되어서 바탕이 짙은 이미지를 나타내었다. Figure 8(c)의 점선으로 원형으로 둘러싼 부분을 확대하여

Figure 8(d)와 같이 나타내었다. 몬모릴로나이트 입자의 최소 두께는 1 nm로 입자길이에 두께 비가 200~500으로 높은 aspect ratio를 가질 수 있는데,²⁸ 실란화 MMT 캡슐 내부의 APS 실란화에 따른 나노 크기의 박리된 층들이 Figure 8(d)에서 많이 관찰되었다.

또한 본 연구에서 사용된 탄소섬유와, Lee 등이¹⁷ 도출한 하이브리드 방수아스팔트(a)의 적정조성의 충전재(A)에서 사용된 스테아릭산-코팅 탄산칼슘의 SEM 이미지를 각각 Figure 8(e)와 Figure 8(f)와 같이 나타내었다. 한편, Lee 등이¹⁷ 도출한 적정조성의 충전재(A)(i.e., 탄소섬유와 스테아릭산-코팅 탄산칼슘)를 충전한 하이브리드 방수아스팔트(a)와 적정조성의 충전재(A)(i.e., carbon fiber(2.5%) & stearic acid-coated CaCO₃(2.5%))의 스테아릭산-코팅 탄산칼슘 대신에 적정응집 조건 A로 응집하고, 5.0-A-3-20의 조건에서 실란화한 동량의 MMT 캡슐로 치환한 충전재(B)를 투입하여 제조한 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 SEM 이미지를 각각 Figure 8(g)와 Figure 8(h)와 같이 나타내었다. Lee 등이¹⁷ 도출한 하이브리드 방수아스팔트(a)와 본 연구의 하이브리드 방수개질아스팔트(b)에서 공통으로 사용된 충전재인 탄소섬유를 제외한 나머지 충전재 중에서 본 연구의 하이브리드 방수개질아스팔트(b)에서의 충전재인 실란화 MMT 캡슐이 하이브리드 방수아스팔트(a)에서 사용된 충전재인 스테아릭산-코팅 탄산칼슘보다 aspect ratio가 더 큰 특징이 Figure 8(g)와 Figure 8(h)에서 나타났다.

하이브리드 방수개질아스팔트(a)와¹⁷ 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 물성 및 투수저항성능 비교. 탄소섬유(2.5%)와 스테아릭산-코팅 탄산칼슘(2.5%)의 적정조성비를 가진 하이브리드 충전재가 첨가된 하이브리드 방수개질아스팔트(a),¹⁷ 및 탄소섬유(2.5%)와 적정응집조건 A로 응집되고 A-5-3-20 조건으로 실란화된 MMT 캡슐(2.5%)의 하이브리드 충전재가 첨가된 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 경우에 모두,

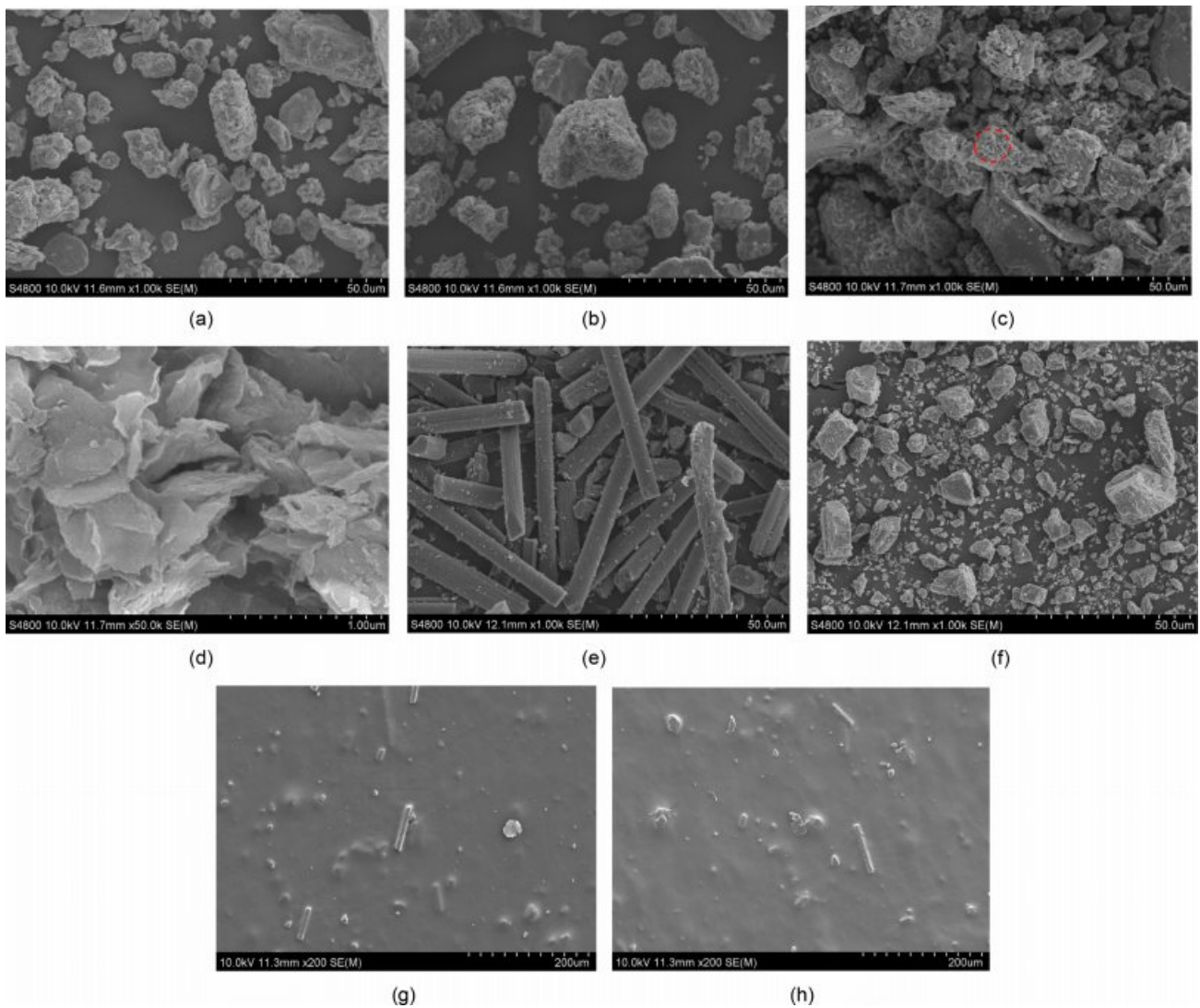


Figure 8. SEM image of various fillers, hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (a) and (b): (a) Na-MMT; (b) Na-MMT silanized by the condition of 5.0-A-3-20; (c) MMT capsule silanized by the condition of 5.0-A-3-20; (d) magnified image of dotted circle of silanized MMT-capsule in (c); (e) carbon fiber; (f) stearic acid-coated CaCO_3 ; (g) hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (a); (h) hybrid waterproofing polymer-modified asphalt (b).

Table 7. Characterization of Modified Water-proof Asphalt Property

Modified water-proof asphalt	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation at break (%)	Tearing strength (N/mm)	Remarks
Basic composition	0.46 (± 0.0274)	2642 (± 15.81)	1.95 (± 0.0707)	Tearing strength was so insufficient as to satisfy KS F 3211. ¹⁸
Hybrid filler modified water-proof asphalt(a) ¹⁷	0.60 (± 0.0487)	2532 (± 88.76)	3.07 (± 0.1922)	Requirements of KS F 3211 ¹⁸ were satisfactorily met.
Hybrid filler modified water-proof asphalt(b)	0.58 (± 0.0455)	2413 (± 24.56)	2.91 (± 0.1580)	Requirements of KS F 3211 ¹⁸ were satisfactorily met.

*Hybrid filler modified water-proof asphalt (a) and (b) contain hybrid fillers of 2.5% carbon fiber and 2.5% stearic acid-coated CaCO_3 , and hybrid fillers of 2.5% carbon fiber and MMT capsule silanized by the condition of 5.0-A-3-20, respectively.

*KS F 3211¹⁸ requires that tensile strength, elongation at break and tearing strength exceed 0.3 N/mm², 600% and 2.9 N/mm, respectively.

기본조성의 방수개질아스팔트와 다르게, 규격 KS F 3211¹⁸ (인장강도: 0.3 N/mm² 이상, 파단신장률: 600% 이상, 인열성능: 2.9 N/mm 이상)의 요구조건을 Table 7과 같이 만족하였다. 한편, 하이브리드 방수개질아스팔트(a)¹⁷ 및 (b) 시편에 대한 투수저항성능 시험(KS F 4935¹⁹)에서, 수압이 0.3 N/mm² 경우에 모두 투수되지 않아서 투수저항성에서 KS F 4935를¹⁹ 만족시켰다. 한편, 수압이 0.4 N/mm² 경우에는 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 시편은 투수가 되었음에도¹⁷ 불구하고 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편은 투수되지 않았다. 또한 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편은 수압이 0.5 N/mm² 경우에도 투수되지 않았다. 따라서 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편의 경우에 투수저항의 한계수압은 0.5 N/mm² 이상으로 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 시편에 비하여 상대적으로 매우 우수한 자가보수 능력을 보였다.

결 론

MMT의 양이온교환에 따른 Na-MMT를 제조하고, Na-MMT를 80% v/v 에탄올수용액에 첨가하고 교반 및 응집된 Na-MMT를 APS로 개질하여 실란화 MMT 캡슐을 제조하였다. 원소분석 및 FTIR 분석을 통해서 5.0-A-3-20의 APS 실란화 조건과 5.0-A-2-60의 APS 실란화 조건에서 실란화 MMT 캡슐 내부가 캡슐 외부표면보다 실란화가 적게 수행되는 실란화 MMT 캡슐의 현저한 효과가 입증되었다. 또한 FTIR과 XRD 분석으로, APS의 충전침투 및 실란화를 위해서 반응시간이 용해시간보다 영향이 더 큰 변수라고 일치되게 입증되었다. 탄소섬유(2.5%)와 스테아릭산-코팅 탄산칼슘(2.5%)의 적정조성비를 가진 하이브리드 충전재가 첨가된 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 및 탄소섬유(2.5%)와 실란화 MMT 캡슐(2.5%)의 하이브리드 충전재가 첨가된 하이브리드 방수개질아스팔트(b)의 경우에 모두, 충전재가 첨가되지 않은 기본조성의 방수개질아스팔트와 다르게 규격 KS F 3211(인장강도: 0.3 N/mm² 이상, 파단신장률: 600% 이상, 인열성능: 2.9 N/mm 이상)의¹⁸ 요구조건을 만족하였다. 한편, 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 및 (b) 시편에 대한 투수저항성능 시험(KS F 4935¹⁹)에서 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 시편은 0.4 N/mm²의 수압에서 투수가 되었음에도 불구하고 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편은 0.5 N/mm²의 더 높은 수압에도 투수되지 않았다. 따라서 하이브리드 방수개질아스팔트(b) 시편의 경우에 투수저항의 한계수압은 0.5 N/mm² 이상으로 하이브리드 방수개질아스팔트(a) 시편에 비하여 상대적으로 매우 우수한 자가보수 능력을 보였다.

참 고 문 헌

1. F. Guo, S. Aryana, Y. Han, and Y. Jiao, *Appl. Sci.*, **8**, 1696 (2018).

- E. J. Lee, J. H. Lee, Y. J. Park, Y. K. Yoon, and K.-H. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 401 (2017).
- M. W. Simon, K. T. Stafford, and D. L. Ou, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **18**, 364 (2008).
- M. Abdelrahman, D. R. Katti, A. Ghavibazoo, H. B. Upadhyay, and K. S. Katti, *J. Mater. Civ. Eng.*, **26**, 04014099 (2014).
- A. Zare-Shahabadi, A. Shokuhfar, and S. Ebrahimi-Nejad, *Constr. Build. Mater.*, **24**, 1239 (2010).
- V. K. Ganesh, *Eur. Sci. J.*, **8**, 96 (2010).
- S. J. Chen and X. N. Zhang, "Mechanics and Pavement Properties Research of Nanomaterial Modified Asphalt", in *Advanced Engineering Forum*, D. Feng, Editor, Vol **5**, p 259 (2012).
- Y. Yildirim, *Constr. Build. Mater.*, **21**, 66 (2007).
- M. Porto, P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, and C. O. Rossi, *Appl. Sci.*, **9**, 742 (2019).
- J. Yu, Z. Ren, H. Yu, D. Wang, S. Svetlana, E. Korolev, Z. Gao, and F. Guo, *Materials*, **11**, 2093 (2018).
- J. Yu, L. Wang, X. Zeng, S. Wu, and B. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1289 (2007).
- G. Polacco, P. Kriz, S. Filippi, J. Stastna, D. Biondi, and L. Zanzotto, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3512 (2008).
- H. Yao, Z. You, L. Li, X. Shi, S. W. Goh, J. Mills-Beale, and D. Wingard, *Constr. Build. Mater.*, **35**, 159 (2012).
- S. S. Galooyak, B. Dabir, A. E. Nazarbeygi, and A. Moeini, *Constr. Build. Mater.*, **24**, 300 (2010).
- Z. You, J. Mills-Beale, J. M. Foley, S. Roy, G. M. Odegard, Q. Dai, and S. W. Goh, *Constr. Build. Mater.*, **25**, 1072 (2011).
- E. J. Lee, J. H. Lee, and K.-H. Lim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 409 (2017).
- E. J. Lee, J. H. Lee, and K.-H. Lim, *Polym. Korea*, **44**, 1 (2020).
- KS F 3211, Korean Standards of Waterproofing membrane coating for construction, Korean Standards Association, Korea (2015).
- KS F 4935, Korean Standards of sealer of injection type for water leakage maintenance of adhesive flexible rubber asphalt series, Korean Standards Association, Korea (2018).
- D. A. Glatstein and F. M. Francisca, *Appl. Clay Sci.*, **118**, 61 (2015).
- P. T. Bertuoli, D. Piazza, L. C. Scienza, and A. J. Zattera, *Appl. Clay Sci.*, **87**, 46 (2014).
- R. Reshimi and S. Sugunan, *J. Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **97**, 36 (2013).
- X. Zeng, G. Xu, Y. Gao, and Y. An, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 450 (2011).
- A. D. Gianni, E. Amerio, O. Monticelli, and R. Bongiovanni, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 116 (2008).
- A. M. F. Guimarães, V. S. T. Ciminelli, and W. L. Vasconcelos, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 410 (2009).
- Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 806 (2010).
- A. M. Shanmugaraj, K. Y. Rhee, and S. H. Ryu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **298**, 854 (2006).
- U. Faheem Uddin, Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77987> (2018).