

MMA 개질 폴리머 모르타르의 굳기전 성질

Flexible Properties of MMA Modified Polymer Mortar

연규석* 김동준 ** 권윤환** 김남길** 주명기*** 이윤수****

Kyu-Seok Yeon Dong-Jun Kim Yoon-Hwan Kwon Nan-Ji Jin Myung-Ki Joo Youn-Su Lee

ABSTRACT

In this study, methyl methacrylate (MMA) - modified polymer mortar(MMPM) was developed and its setting shrinkage and working life properties were surveyed.

In order to study the setting shrinkage, setting shrinkage test for the 24 batches were also conducted with taking the MMA monomer content to the UP resin and the mixed content of shrinkage reducing agent(SRA) as variables. Furthermore, in order to study the working life measured gel time, working time, setting time of MMPM and binder.

Experimental results show that the workability remarkably improved as the mixed MMA content increased. The working life was proportional to MEKPO content and was shorted. also, showed high interrelationship of binder gel time and MMPM working life. Setting shrinkage markedly reduced as the content of MMA and the SRA increased.

1. 서론

콘크리트-폴리머 복합체는 압축, 휨 및 인장강도 등 역학적 성질 및 내구성이 우수하여 보통 시멘트 콘크리트를 대신하여 지하, 해양 등 열악한 환경조건하에서의 이용이 증가하고 있다. 특히, 콘크리트-폴리머 복합체 중의 하나인 폴리머 모르타르는 바닥재, 포장재, 방식재, 접착재, 방수재, 프리캐스트제품 등으로 사용되고 있다.¹⁾

불포화 폴리에스터 수지(UP)는 가격에 비해 우수한 성능으로 폴리머 모르타르의 결합재로서 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 불포화 폴리에스터 수지는 상온에서 점성이 높아 소요의 작업성을 얻기 위해서는 고가인 결합재량을 많이 필요로 하며, 특히 저온에서는 점도가 급격히 떨어져 작업이 거의 불가능한 단점이 있다. 또한 결합재의 점도를 낮추어 작업성을 개선할 목적으로 스틸렌 모노머를 첨가하여 사용하기도 하나 이는 강도저하의 원인이 되기도 한다.

한편, 폴리머 모르타르를 이용한 프리캐스트제품 제조시 가사시간 및 경화수축은 폴리머 모르타르의 타설가능시간, 거푸집 회전율 및 부재의 치수안정성에 매우 중요한 요소로 작용하고 있어 이에 대한 실험적 구명은 필수적이다.

본 연구에서는 작업성개선의 목적으로 불포화 폴리에스터 수지에 저점도의 MMA(methyl methacrylate)를 첨가하여 MMA개질 불포화 폴리에스터 수지 및 이를 이용한 MMA개질 폴리머 모르타르(MMPM; MMA modified polymer mortar)를 제조하고 이에 대한 작업성 및 경화수축을 실험적으로 구명하였다.

* 정회원, 강원대학교 농업공학부 교수

** 정회원, 강원대학교 농업공학부 대학원

*** 정회원, 강원대학교 석재복합신소재제품연구센터 전임연구원

**** 정회원, 주성대학교 토목공학과 교수

2. 사용재료

2.1 결합재

본 연구에서 결합재로는 불포화 폴리에스테르 수지(unsaturated polyester resin)를 사용하였으며, 물리적 성질은 표 1과 같다.

표 1 불포화 폴리에스터 수지의 성질

Specific gravity (25 °C)	Viscosity (20 °C, mPa · s)	Acid value	Styrene content (%)
1.13	300~400	20.0	40

2.2 수축저감제

본 연구에서는 수축량을 감소시키기 위하여 열가소성인 폴리스티렌을 스틸렌 모노머에 용해시킨 수축저감제(shrinkage reducing agent)를 사용하였고, 물리적 성질은 표 2와 같다.

표 2 수축저감제의 성질

Specific gravity (25 °C)	Viscosity (20 °C, mPa · s)	Nonvolatile matter (%)	Appearance
31~41	3100~4100	34~38	Transparent

2.3 MMA(Methyl Methacrylate)

국내 H사의 MMA를 사용하였고, 물리적 성질은 표 3과 같다.

표 3 MMA의 성질

Specific gravity (20 °C)	Viscosity (20 °C, mPa · s)	Nonvolatile matter(g/100ml)	Appearance
0.9420	0.56	1.5	Transparent

2.4 개시제

촉진제로서는 옥탄산 코발트 8 %인 mineral turpentine 용액(CoOc)이 주로 이용되며, 촉매제로서는 메틸에틸케톤 프록사이드(MEKPO) 55 %인 DMP 용액을 이용하고 있다. 본 연구에 사용된 불포화 폴리에스테르 수지에는 공장에서 생산될 때 이미 경화 촉진제가 첨가되어 있으므로 촉매제만 첨가시키면 경화 반응을 일으키게 되어 있다. 물리적 성질은 표 4와 같다.

표 4 개시제의 성질

Component	Specific gravity (25 °C)	Active oxygen
MEKPO 55 % DMP 45 %	1.12	10.0

2.5 충진재

본 실험에서는 입자크기가 1~30 μm , 분말도 2,500~3,000 cm^3/g , 수분함량 0.1 %미만인 중질 탄산칼슘을 사용하였다.

2.6 잔골재

골재는 춘천 인근에서 생산되는 입경 5 mm 이하 규사를 사용하였고, 수분 함수량이 0.1 %이하가 되도록 110 ± 5 °C에서 24시간 건조시킨 후 냉각하여 사용하였다.

3. 시험방법

3.1 공시체 제작

공시체 제작은 KS F 2419(폴리에스테르 레진 콘크리트의 강도 시험용 공시체 제작방법)에 의하여 제작하였다. 가사시간 및 경조수축에 사용한 결합재 조성 및 폴리머 모르타르의 배합비는 표 5 및 표 6와 같다.

표 5 폴리머 모르타르의 배합비

Binder formulations by mass				Mix proportions by mass (%)			
%		phr*		Binder	Filler	Fine aggregate	
MMA	UP	SRA	Initiator contents			No.1 (1~5mm)	No.6 (0.08~0.6mm)
0	90	10	1.0	10	20	46.7	23.3
10	80						
20	70						
30	60						
40	50						
50	40						

Note : Binder content 10 % fix ; MMA = methyl methacrylate ; UP = Unsaturated polyester resin ; SRA = Shrinkage reducing agent ; phr* = parts per hundred parts of resin

3.2 작업성

MMA 개질 폴리머 모르타르의 작업성은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)의 플로우 시험에 의해서 측정하였다.

3.3 점도

점도 측정은 KS M 3331(액상 불포화 폴리에스테르수지 시험 방법)에 준하여 결합재 MMA 첨가량을 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60 및 70 %로 변화시켜 이때의 점도를 측정하였다. 사진 1에 점도측정 광경을 나타내었다.

3.4 가사시간

시험방법은 KS F 2484(폴리에스테르 레진 콘크리트의 사용가능시간 측정방법)에 제시된 3가지 방법, 즉 관입법, 인발저항법, 감촉법 중에서 감촉법을 이용하여 측정하였으며, 가사시간은 액상수지에 경화제를 첨가했을 때의 시작부터 측정하였다.

3.5 경화수축

경화수축은 Ohama-Demura 방법에 의해 시험하였다. 실험체의 크기는 $7 \times 7 \times 32$ cm이고 정밀도 0.005mm인 LVDT를 제작된 실험체 양 끝에 각각 설치하였으며, 변위값은 data logger로 측정하였다. 타설 후 초기 2시간에는 5분에 한번씩 나머지 10시간은 30분에 한번씩 총 12시간의 경화수축을 데이터로그에 의해 연속적으로 측정하였다. 경화수축 시험광경은 사진 2와 같다.

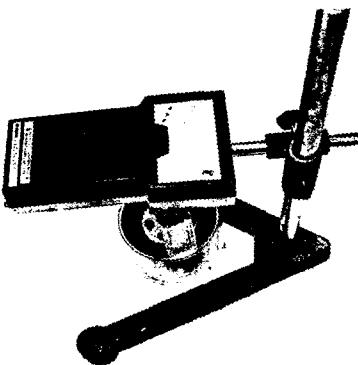


사진 1 결합재 점도시험 광경

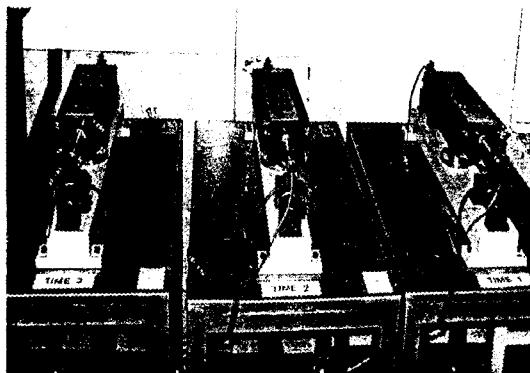


사진 2 경화수축 시험광경

4. 결과 및 고찰

4.1 MMA 개질 폴리머 모르타르의 작업성

그림 1은 MMA 첨가량에 따른 결합재의 점도특성을, 그림 2는 MMA 첨가량에 따른 폴리머 모르타르의 플로우 값을 나타낸 것이다. 결합재의 점도는 MMA 첨가량이 증가함에 따라 현저히 감소하였으며, MMA 첨가량 40 % 이상에서는 감소폭이 작게 나타났다. 또한 MMA 개질 폴리머 모르타르의 플로우 값은 MMA 첨가량의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

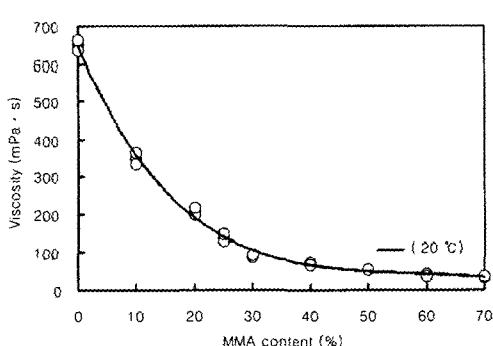


그림 1 MMA첨가량에 따른 결합재의 점도특성

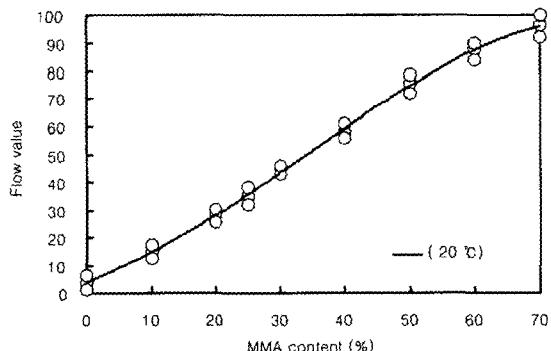


그림 2 MMA첨가량에 따른 MMA개질 폴리머 모르타르의 플로우

4.2 가사시간

그림 3(a)는 MMA 개질 불포화 폴리에스테르 수지의 젤타임과 이를 결합재로 한 MMA개질 폴리머 모르타르의 가사시간 및 경화시간을 개시제(MEKPO) 첨가율에 따라 나타낸 것이다. MMA 첨가량에 관계없이 MEKPO의 증가에 따라 젤타임과 가사시간 및 경화시간은 감소하는 경향을 보였다. 또한, 그림 3(b)는 MMA 첨가율과 MEKPO에 대한 가사시간에 대한 상관관계를 구명하기 위해 변수변환을 통한 회귀분석결과를 나타낸 것으로서 이들 사이에는 매우 높은 상관관계가 존재함을 확인할 수 있었다. 그림 3(c)는 MEKPO 첨가량 1 %로 고정하여 MMA 첨가량에 따른 가사시간을 측정한 결과 MMA 첨가량의 증가에 따라 가사시간이 느려지는 경향을 보였다. 그림 3(d)는 MMA 개질 불포화 폴리에스터 수지의 젤타임에 따른 폴리머 모르타르의 가사시간 및 경화시간을 나타낸 것으로 결합재 젤타임과 폴리머 모르타르의 가사시간에 높은 상관성이 존재함을 확인할 수 있었다.

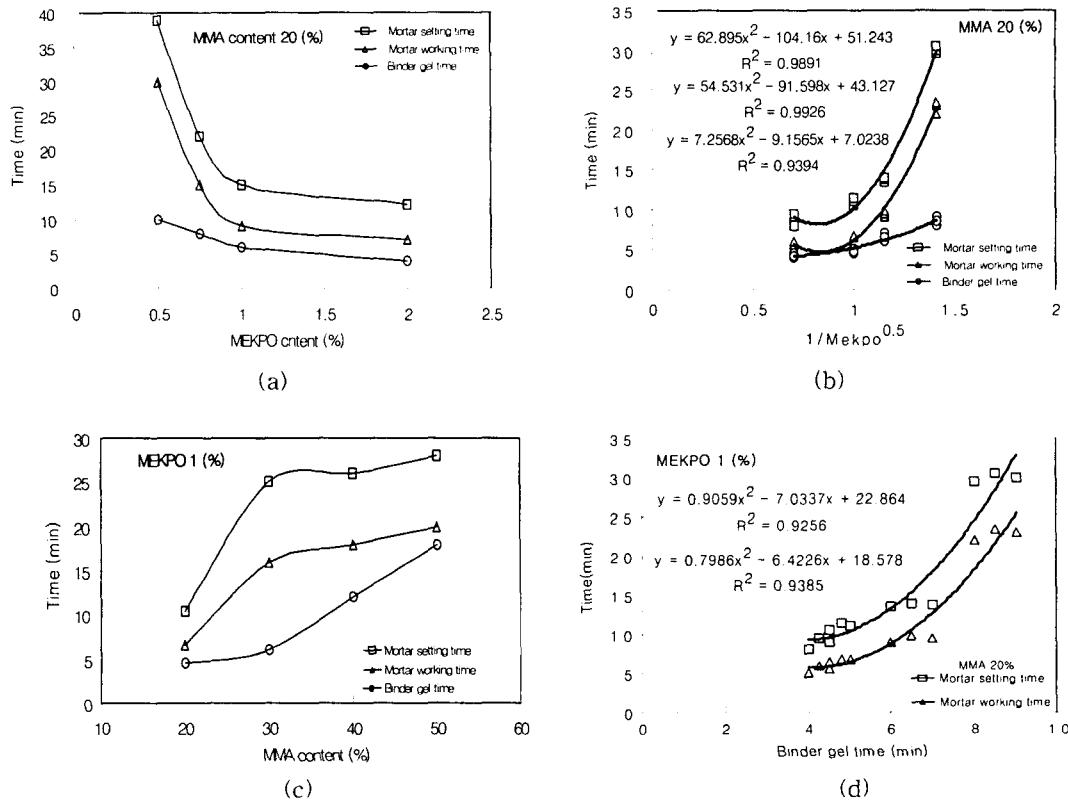
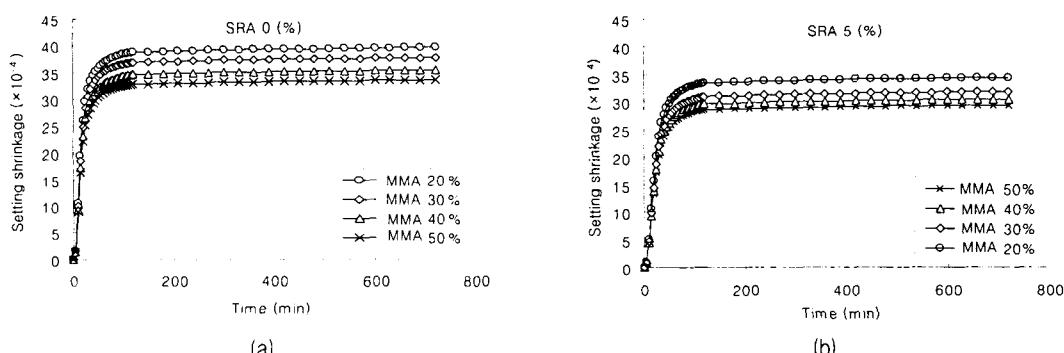
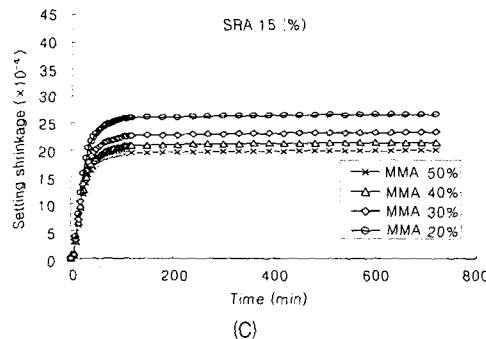


그림 3 MMPM 및 MEKPO 함량에 따른 절타임, 가사시간, 경화시간 (a,b,c,d)

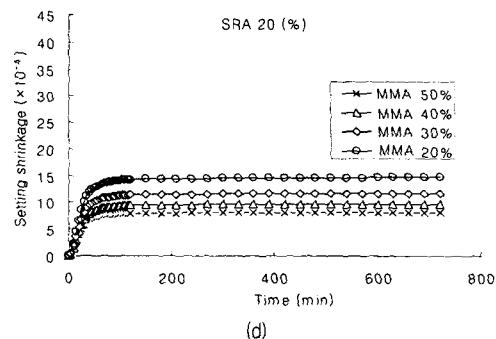
4.3 경화수축

그림. 4은 수축저감제 첨가율 및 MMA 첨가율 별 경화수축을 나타낸 것이다. 절타임 시작부터 폴리머 모르타르의 경화수축은 MMA첨가율 및 수축저감제 첨가율에 관계없이 초기 45분 정도에 급격히 발생하여 약 120분 정도에 모든 경화수축이 이루어지고 120분 이후부터는 거의 경화수축이 발생되지 않음을 알 수 있었다. 그림. 5는 수축저감제에 따른 MMA첨가율별 경화수축을, 그림 6은 MMA첨가율에 따른 수축저감제 첨가별 경화수축을 나타낸 것이다. MMA 첨가율에 관계없이 수축저감제 첨가율의 증가에 따라 경화수축은 감소하는 경향을 나타내었고, 수축저감제 첨가율에 관계없이도 MMA 첨가율의 증가에 따라 경화수축이 감소하는 경향을 나타냈다.





(C)



(d)

그림 4 양생시간에 따른 경화수축

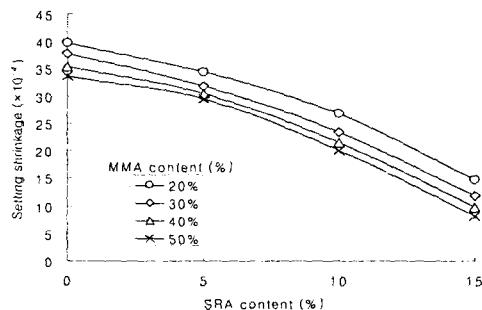


그림 5 수축저감제 첨가량에 따른 경화수축

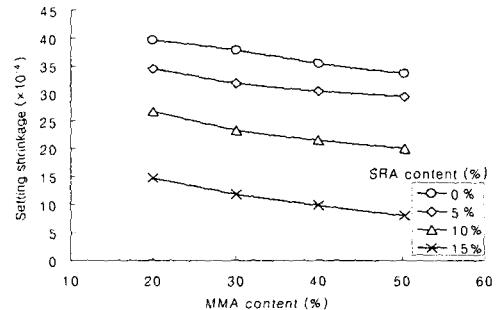


그림 6 MMA 첨가량에 따른 경화수축

5. 결 론

- 불포화 폴리에스터 수지의 점도는 MMA첨가량의 증가에 따라 감소하는데, MMA첨가율 40%까지는 현저히 감소하고 그 이상에서는 감소폭이 완만함을 확인할 수 있었다.
- MMA개질 불포화 폴리에스터 폴리머 모르타르의 가사시간 및 경화시간은 MMA첨가량에 관계없이 MEKPO 첨가량의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였고, 이들 사이에는 매우 높은 상관관계가 존재함을 확인할 수 있었다.
- MMA개질 폴리머 모르타르의 경화수축은 MMA의 첨가량에 관계없이 수축저감제의 증가에 따라 감소하였고, 수축저감제 첨가량에 관계없이 MMA첨가량의 증가에 따라 감소하였는데 수축저감제에 의한 수축저감효과가 더욱 큼을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부(차세대 핵심환경기술개발사업)의 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Chandra, S. and Ohama, Y., "Polymer in Concrete", CRC press, Tokyo, 1994, pp.183~190.
- Butta, M. R., "Process Technology of Polymethyl Methacrylate Mortars and Concretes for Underwater Construction Work" Nihon Univ, 1995, pp.155~168.
- 出村克宣, “建築用レゾンコンクリートの開発に関する研究”, 日本大學博士論文, 1983, pp.20~38.