

MMA 개질 폴리머 콘크리트의 작업성 및 역학적 성질

Workability and Strength Properties of MMA-Modified Polyester Polymer Concrete

연구석* 주명기*** 유근우** 최종윤** 김남길**
Kyu-Seok Yeon Myung-Ki Joo Keun-Woo Ryu Jong-Yun Choi Nan-Ji Jin

ABSTRACT

In this study, methyl methacrylate (MMA)- modified polyester polymer concrete, in which the MMA was added to the unsaturated polyester resin, was developed for improving the early-age strength and the workability of the conventional polymer concrete, binder of which was the unsaturated polyester resin. Then the fundamental properties of the polymer concrete such as workability and strength were surveyed.

The experimental results showed that the workability was remarkably improved as the MMA contents increased, and the filler-binder ratio was turned out to be important factor for the workability. Slump prediction equation was derived by the regression analysis based on MMA content and filler-binder ratio.

Furthermore, early-age strength was greater when the MMA content were increased in the range of 20-40 %, but the strength rather showed a tendency of decrease when the MMA content was 50 %.

1. 서론

불포화 폴리에스터 수지(UP)는 가격 대 성능비가 우수하여 폴리머 콘크리트의 결합재로서 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 불포화 폴리에스터 수지의 높은 점도로 인해 작업성 저하가 나타나며, 요구되는 작업성을 갖기 위해서는 상대적으로 많은 양의 결합재를 필요로 한다. 결합재의 높은 점도를 저하시켜 작업성을 개선할 목적으로 스틸렌 모노머를 첨가하여 사용하기도 하나 이것은 강도 저하의 원인이 될 수 있다.

본 연구는 MMA개질 불포화 폴리에스터 폴리머 콘크리트의 기초적 특성에 관한 연구의 일환으로서 작업성과 강도에 관한 특성을 고찰하였다.

2. 사용재료

2.1 결합재

2.1.1 불포화 폴리에스터 수지 (UP)

결합재로는 액상 불포화 폴리에스터 수지(UP)를 사용했으며, 그 성질은 표 1과 같다.

* 정희원, 강원대학교 농업공학부 교수

** 정희원, 강원대학교 농업공학부 대학원

*** 정희원, 강원대학교 석재복합신소재제품연구센터 전임연구원

2.1.2 수축저감제

수축량을 감소시키기 위하여 본 실험에서는 열가소성인 폴리스티렌을 스티렌 모노머에 용해시킨 수축저감제(shrinkage-reducing agent)를 사용하였으며, 그 성질은 표 2와 같다.

2.1.3 MMA(Methyl Methacrylate)

결합재로 불포화 폴리에스터 수지를 이용하는 폴리머 콘크리트의 작업성, 저온 경화, 조기강도 발현 및 내구성을 개선을 위해 가격이 저렴하고 구매가 쉬운 MMA를 사용하였으며, 그 성질은 표 3과 같다.

2.1.4 촉진제와 개시제

촉진제로 옥탄산 코발트 8 % mineral turpentine 용액(CoOc)을 사용하였고, 개시제로서 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO)가 55 % 인 DMP 용액을 사용하였다. 본 연구에 사용된 불포화 폴리에스터 수지에는 공장에서 생산될 때 이미 경화 촉진제가 첨가되어 있으므로 개시제만 첨가시키면 경화반응을 일으키게 되어 있다. 그 성질은 표 4와 같다.

2.1.5 충전재(Filler)

본 실험에서는 입자크기가 1-30 μm , 분말도 2,500-3,000 cm^2/g , 수분함량 0.1 %미만인 중질 탄산칼슘을 사용하였으며, 그 성질은 표 5와 같다.

2.1.6 골재

잔골재와 굵은골재는 수분 함수량이 0.1 %이하가 되도록 110 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 건조시킨 후 냉각하여 사용하였으며, 골재의 물리적 특성은 표 6과 같다.

표 1. 불포화 폴리에스터 수지의 성질

Specific gravity (25 $^{\circ}\text{C}$)	Viscosity (20 $^{\circ}\text{C}$, mPa·s)	Acid value	Styrene content (%)
1.13	340	20.0	40

표 2. 수축저감제의 성질

Specific gravity (25 $^{\circ}\text{C}$)	Viscosity (20 $^{\circ}\text{C}$, mPa·s)	Nonvolatile matter (%)
1.1	3100	34

표 3. MMA의 성질

Specific gravity (20 $^{\circ}\text{C}$)	Viscosity (20 $^{\circ}\text{C}$, mPa·s)	Molecular weight
0.94	0.56	100.12

표 4. 개시제의 성질

Component	Specific gravity (25 $^{\circ}\text{C}$)	Active oxygen
MEKPO 55 %, DMP 45 %	1.12	10.0

표 5. 중질 탄산칼슘의 성질

Density (kg/ ℓ)	Absorption (cc/gr)	Water content (%)	pH	Mean grain size (μm)	Retained percentage of 325 mesh sieve
0.75	0.2s	\leq 0.3	8.8	13	0.03

표 6. 잔골재와 굵은골재의 물리적 성질

Max size (mm)	Bulk density (kg/ ℓ)	Density (g/ cm^3)	Fineness modulus	Water absorption (%)
\leq 5	1.64	2.60	2.48	0.44
\leq 10	1.50	2.61	6.42	0.70

3. 시험방법

3.1 작업성

MMA 개질 폴리머 콘크리트의 작업성을 고찰하기 위해 결합재 함량 3가지, MMA와 UP비 6가지, 충전재-결합재 비 4가지를 시험변수로 채택했으며, 본 연구에 사용된 변수는 표 7과 같다. MMA 개질 폴리머 콘크리트의 작업성 평가는 KS F 2402(포틀랜드 시멘트 콘크리트의 슬럼프 시험방법)에 준하여 실시하였으며, 결합재의 점도특성을 고려하여 슬럼프 콘을 벗기는 시간 및 슬럼프 콘에 채우기 시작해 콘을 벗길 때까지의 시간을 각각 5초에서 30초로, 2분 30초 이내에서 4분 이내로 수정 적용하였다.

표 7. 작업성 평가를 위한 배합비

Binder content (wt %)	Binder formation				Filler : Binder ratio	Aggregate ratio		
	UP	MMA	MEKPO*	CoOc**		Fine	Coarse	
8.0	100	0	0.75	0.50	1.5 : 1	1.5	1	
	90	10			2.0 : 1			
8.5	80	20			2.5 : 1			
	70	30			3.0 : 1			
9.0	60	40						

표 8. 강도시험을 위한 배합비

Binder content (wt %)	Binder formation				Filler : Binder ratio	Aggregate ratio	
	UP	MMA	MEKPO*	CoOc**		Fine	Coarse
8.5	100	0	0.75	0.50	2.0 : 1	1.5	1
	90	10					
	80	20					
	70	30					
	60	40					
	50	50					

Notes : *Percentage to binder, **Percentage to UP

3.2 강도 특성

MMA 개질 폴리머 콘크리트의 강도 구멍을 위한 실험변수는 MMA:UP비 6가지로 하였으며, 본 연구에 사용된 변수를 표 8에 나타내었다. 압축 및 휨강도는 각각 KS F 2481(폴리에스터 레진 콘크리트의 압축 강도 시험방법) 및 KS F 2482(폴리에스터 레진 콘크리트의 휨 강도 시험방법)에 의해 실시하였다. 시험체는 온도 20±2 °C, 상대습도 60±5 %에서 제작하여 동일한 조건에서 3, 6, 12, 24, 72 및 168시간 동안 양생 후 경화 시간에 따른 강도를 측정하였다.

4. 시험결과

4.1 작업성

4.1.1 결합재량과 MMA 첨가량 및 충전재-결합재 비에 따른 슬럼프

그림 1에 충전재-결합재 비에 따른 슬럼프의 변화를 MMA 첨가량별로 나타낸 것으로, MMA 첨가량 및 결합재 함량에 관계없이 충전재-결합재 비가 1.5에서 2.5로 증가함에 따라 슬럼프 값이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 충전재-결합재 비가 2.5이상이면 슬럼프 값이 다소 감소하였다. 이때 슬럼프 값의 증가는 충전재-결합재 비가 2.0~2.5 보다 1.5~2.0일 때 현저하게 증가하였다. 이러한 현

상은 충전재가 골재사이의 공극을 채워 골재물립을 덜어주는 불-베어링 역할을 하기 때문이라 판단된다. 너무 적은 양의 충전재는 골재사이의 공극을 충분히 채우지 못하여 골재의 맞물림의 원인이 되고, 너무 많은 양의 충전재는 표면적을 증가시켜 작업성을 저하시키게 된다.

그림 2는 MMA 첨가량에 따른 슬럼프의 변화를 충전재-결합재 비 별로 나타낸 것이다. 결합재의 함량이 8%일 때 결합재-충진재 비에 관계없이 MMA 첨가량이 증가 할 수록 슬럼프 값이 증가하는 경향을 나타내었고, 그 증가는 충전재-결합재 비가 1.5~2.0의 범위 보다 2.0~3.0 범위에서 현저하게 크게 나타났다. 또한 결합재 함량이 8.5 및 9.0%에서는 충전재-결합재 비가 1.5일 경우 MMA 첨가량이 증가할수록 슬럼프가 증가한다. 그러나 충전재-결합재 비가 2.0~3.0 범위에서는 MMA 첨가량이 0에서 40%로 증가함에 따라 슬럼프의 증가를 보이거나 그 이상일 때는 다소 감소하는 경향을 보였다.

4.1.2 슬럼프 추정식

그림 2에 나타낸 MMA함량과 슬럼프의 관계는 식(1)과 같은 다항식으로 표현할 수 있다.

$$Slump(cm) = ax^2 + bx + c \quad (1)$$

여기서 x는 MMA첨가량이고 a, b, c는 충전재-결합재 비에 의해 결정된 시험상수이다. 슬럼프 시험을 통해 얻어진 결과를 기초로 결합재 함량에 따른 슬럼프 추정식 (2)-(4)를 얻을 수 있다.

결합재량 8.0 (wt %) 일때

$$Slump(cm) = \begin{pmatrix} (-0.0002 R_{bf}^2 - 0.0014 R_{bf} + 0.0016)X^2 \\ + (-0.2837 R_{bf}^2 + 1.5927 R_{bf} - 1.6356)X \\ + (-2.8223 R_{bf}^2 + 14.281 R_{bf} - 16.383) \end{pmatrix} \quad (2)$$

결합재량 8.5 (wt %) 일때

$$Slump(cm) = \begin{pmatrix} (0.0101 R_{bf}^2 - 0.0513 R_{bf} + 0.0538)X^2 \\ + (-0.7865 R_{bf}^2 + 4.0168 R_{bf} - 4.1232)X \\ + (-5.0235 R_{bf}^2 + 25.603 R_{bf} - 28.382) \end{pmatrix} \quad (3)$$

결합재량 9.0 (wt %) 일때

$$Slump(cm) = \begin{pmatrix} (0.0077 R_{bf}^2 - 0.0391 R_{bf} + 0.389)X^2 \\ + (-0.4072 R_{bf}^2 + 2.0715 R_{bf} - 1.7841)X \\ + (-9.9835 R_{bf}^2 + 51.087 R_{bf} - 53.989) \end{pmatrix} \quad (4)$$

여기서, X ; MMA 첨가율, R_{bf} ; 충전재-결합재 비

4.2 강도 특성

그림 3에 MMA 개질 폴리머 콘크리트의 MMA 첨가량 및 양생시간에 따른 압축 및 휨강도를 나타내었다. 시험결과 MMA첨가량에 관계없이 압축 및 휨강도는 양생시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 MMA첨가량이 20~40% 범위에서 MMA 첨가량 증가에 따라 MMA를 첨가하지 않은 폴리머 콘크리트의 압축 및 휨 강도에 비해 우수하게 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나 MMA 첨가량이 50%일 때는 압축 및 휨강도가 저하되는 경향을 나타냈다.

또한 MMA개질 폴리머 콘크리트의 조기강도는 MMA가 첨가되지 않은 불포화 폴리에스터 레진 콘크리트에 비해 우수하였다. 특히 MMA첨가량이 40%일 때 3시간 강도는 MMA 첨가량이 0%일 때의 약 2배 정도의 강도를 나타냈다. 그러나 7일 양생 후의 강도는 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과로부터

터 적당량의 MMA 첨가는 조기강도 개선에 효과적임을 알 수 있었다.

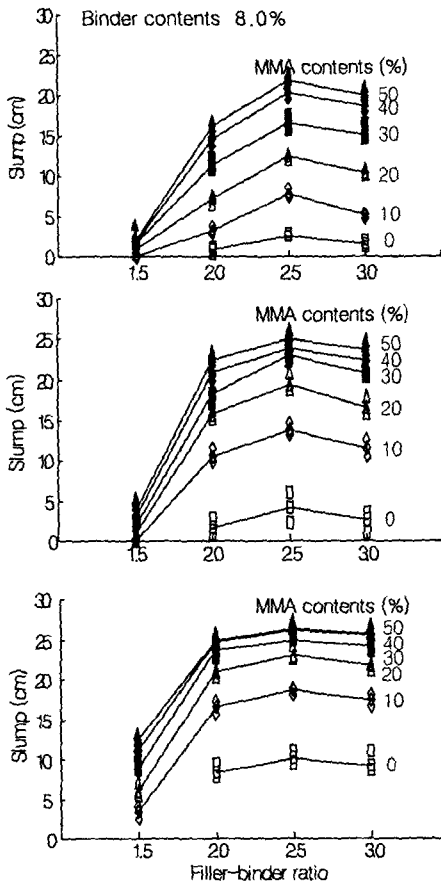


그림 1 충전재-결합재 비에 따른 슬럼프

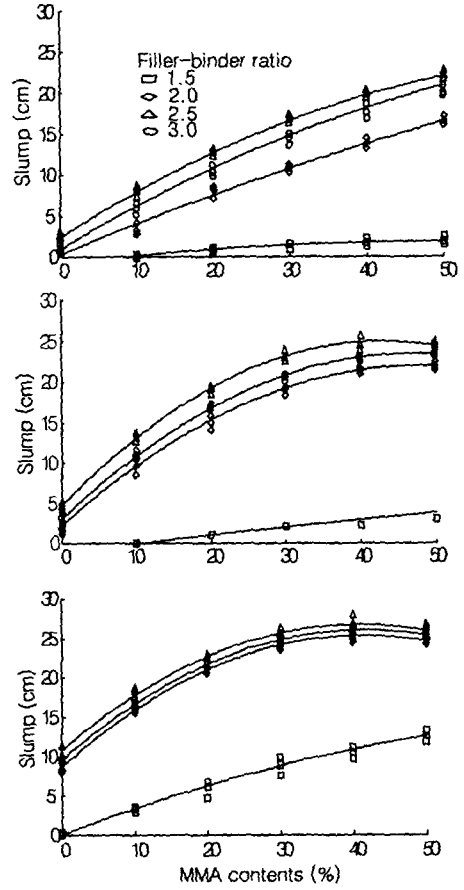


그림 2 MMA 첨가량에 따른 슬럼프

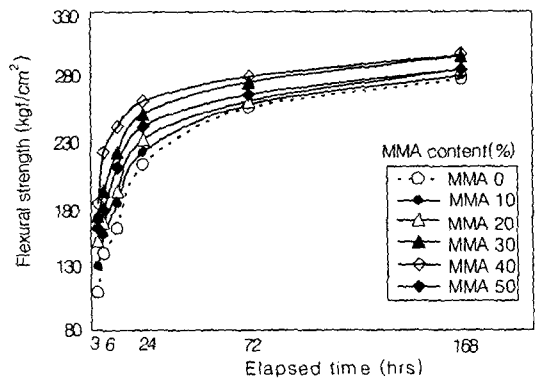
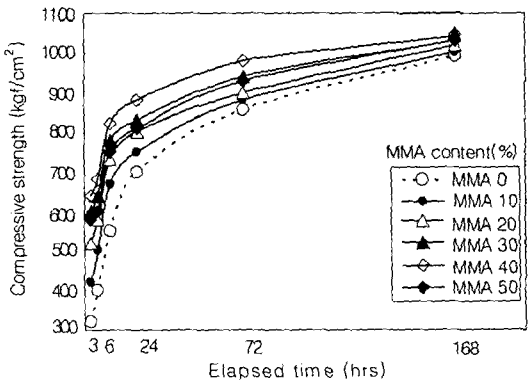


그림 3 양생시간에 따른 MMA 개질 폴리머 콘크리트의 압축 및 휨강도

5. 결론

본 연구에서 얻어진 결합재 함량, MMA첨가량 및 충전재-결합재 비에 따른 작업성 및 역학적 성질에 관한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) MMA첨가율 및 결합재량에 관계없이 충전재-결합재 비가 1.5에서 2.5로 증가함에 따라 슬럼프 값은 증가하다가 2.5이상에는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 충전재-결합재 비가 2.0에서 2.5로 증가할 때 보다 1.5에서 2.0으로 증가할 때의 슬럼프 증가가 더욱 현저하게 증가하였다.

2) 슬럼프 값은 결합재량이 8.0%일 경우에는 충전재-결합재 비에 관계없이 MMA첨가량의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었는데 충전재-결합재 비 1.5 보다는 2.0~3.0 범위일 때가 증가폭이 현저하게 나타났다.

또한 결합재량 8.5 및 9.0%에서는 충전재-결합재 비가 1.5일 경우 MMA첨가량의 증가에 따라 슬럼프 값이 증가하였다. 한편, 충전재-결합재 비가 2.0-3.0 범위에서는 MMA첨가량이 40%까지는 MMA첨가량의 증가에 따라 슬럼프 값이 증가하다가 40%이상에서는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 결합재량, MMA첨가량 및 충전재-결합재 비에 따른 폴리머 콘크리트 슬럼프 시험을 통하여 식(2)~(4)와 같은 추정식을 유도할 수 있었다.

4) MMA첨가량이 40%인 MMA개질 폴리머 콘크리트의 강도는 MMA가 첨가되지 않은 불포화 폴리에스터 폴리머 콘크리트의 약 2배 강도를 나타낸다. 더욱이 MMA첨가량이 20-40% 범위에서 MMA첨가량이 증가하는 만큼 불포화 폴리에스터 폴리머 콘크리트 보다 높은 조기강도를 보였다. 한편 MMA첨가량이 50%일 때는 오히려 감소함을 나타낸다.

감사의 글

본 연구는 환경부(차세대 핵심환경기술개발사업)와 강원대학교 석재복합 신소재제품 연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Paul, D. R., Fowler, D. W., and Houston, J. T., 1973, "Polymerization of methyl methacrylate by catalyzed peroxide decomposition without applied heat", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 17, pp.2771-2872.
2. Ohama, Y., Demura, K., and Kobayashi, T., 1981, "Mix proportions and mechanical properties of polymethyl methacrylate resin concrete", Transactions of the Japan Concrete Institute, pp.97-104.
3. Fowler, D. W., 1990, "Status of concrete-polymer materials, Polymers in concrete", Proceedings of the Sixth International Congress on Polymers in Concrete, International academic publishers, Beijing, pp.10-27.
4. JSCE Concrete Committee, 1992, "Recommendations for design and construction of anti-washout underwater concrete", Concrete Library International, pp.1-55.
5. Yeon, K. S. et al., 1994, "Mechanical properties of high strength polymer concrete using unsaturated polyester resin", Journal of the Korea Concrete Institute, Vol. 6: No3, pp 131-141.
6. Yeon, K. S. et al., 2000, "Properties of low-shrinkage polymer concretes", Proceedings of the Third Asia Symposium on Polymers in Concrete, pp.232-236.