

폴리스티렌 모르타르의 경화특성

Setting Properties of Polystyrene Mortars

최 낙 운* 오하마 요시히코** 소 양 섭*** 김 완 영***
Choi, Nak Woon Ohama, Yoshihiko So, Yang Seob Kim, Wan Young

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the setting properties of polystyrene mortars using waste expanded polystyrene(EPS) solution-based binders. The binders for polystyrene mortars are made by mixing crosslinking agent with waste EPS solutions which prepared by dissolving EPS in styrene. Polystyrene mortars are prepared with various EPS concentrations of EPS solutions and crosslinking agent contents, subjected to a dry curing, and tested for working life, peak exotherm temperature and 10h-length change. From the test results, the working lives of polystyrene mortars are shortened with raising EPS concentration of EPS solution and crosslinking agent content. Low-shrinkage or non-shrinkage of polystyrene mortars should be accomplished by adjusting EPS concentration of EPS solution and crosslinking agent content.

1. 서 론

폴리머 모르타르 및 콘크리트는 결합재로서 폴리머만을 이용해 층전재 및 끌재를 혼합한 모르타르 및 콘크리트를 말하며 래진 모르타르 및 레진 콘크리트라고도 불리어진다. 폴리머 모르타르 및 콘크리트는 사용하는 결합재에 의해 약간 다르나 일반적으로 시멘트 모르타르 및 콘크리트에 비교해 경화시간의 조절이 용이하며 조기에 고강도를 발현하고 접착성, 내마모성, 내동결용해성, 내약품성 등이 뛰어난 특성을 가지고 있다. 폴리머 모르타르 및 콘크리트는 보수재료, 방식라이닝, 포장재료, 프리캐스트제품 등의 고기능 및 다기능성 건설재료로 사용되어지고 있으며 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 폴리머 모르타르용 결합재는 불포화폴리에스테르 수지, 에폭시 수지 및 메타크릴산메틸 모노머이다. 그러나 폴리머 모르타르의 제작 시에 재료비의 70% 이상을 차지하는 액상레진의 높은 가격은 폴리머 모르타르 보급의 병목으로 작용하고 있다. 본 연구에서는 폐 불포화폴리스티렌을 중합성 모노머인 스티렌에 용해한 고분자 용액에 가교제, 개시제, 촉진제 등을 첨가하여 상온중합성 결합재를 제조하였다. 또한 그 결합재를 이용한 새로운 폴리머모르타르(결합재의 이름을 따서 명명하는 폴리머 모르타르의

* 정회원, 전북대학교 공업기술연구센터 포스트 닥터, 공박

** 비회원, 니혼대학 공학부 건축학과 교수, 공박

*** 정회원, 전북대학교 건축·도시 공학부 교수, 공박

**** 비회원, 전북대학교 환경화학공학부 교수, 공박

관례에 따라 폴리스티렌 모르타르라 칭함)를 개발하였으며 폴리스티렌 모르타르의 중요한 경화특성인 사용가능시간, 발열온도 및 길이변화에 미치는 폐 발포폴리스티렌 용액농도 및 가교제 첨가량의 영향에 대해서 검토하였다. 폴리스티렌 모르타르는 폐 발포폴리스티렌 용액을 결합재로 이용하기 때문에 염가의 폴리머 모르타르로써 보급될 수 있으리라 기대된다.

2. 사용재료

2.1 결합재용 재료

2.1.1 폐 발포폴리스티렌

폐 발포폴리스티렌(이하 EPS)은 그 모형으로써 JIS A 9511(발포플라스틱 보온재)에 규정된 비즈법 발포 폴리스티렌의 [보온판 4호]를 사용하였다. 이때 EPS는 60°C에서 48h 동안 건조해 그 함수율을 0.1%이하로 해서 사용하였다. Table 1에 EPS의 성질을 나타낸다.

2.1.2 감용제 겸 결합재용 모노머

감용제 겸 결합재용 모노머로서는 JIS K 6727(스티렌)에 규정된 공업용 스티렌(이하 ST)을 사용하였다. Table 2에 ST의 성질을 나타낸다.

2.1.3 가교제

가교제로서는 삼관능성모노머인 트리메타크릴산 트리메틸로프로판(이하 TMPTMA)를 사용하였다. Table 2에 TMPTMA의 성질을 나타낸다.

2.1.4 개시제 및 촉진제

개시제로서는 과산화벤조일을 50% 포함한 프탈산 디시클로헥실(이하 BPO)을, 또한 촉진제로서는 N,N-디메틸파라톨루이딘(이하 DMA)을 사용하였다.

2.1.5 커플링제

커플링제로서는 v-메타크릴록시프로필트리메톡시실란(이하 silane)을 사용하였다.

2.2 충전재 및 잔골재

충전재로서는 중질탄산칼슘을, 잔골재로서는 JIS G 5901(주형용규사)에 규정하는 50호 규사를 사용하였다. 또한 충전재 및 잔골재는 105°C에서 48h 동안 건조해 그것들의 함수율을 0.1% 이하로 해서 사용하였다. Table 3에 충전재 및 잔골재의 성질을 나타낸다.

3. 시험방법

3.1 EPS용액의 제조

작업의 간편성을 고려해 적당한 크기로 절단한 EPS를 그 농도가 20, 30 및 40%가 되도록 감용제 겸 결합재용 모노머인 ST에 용해하였다. 이때 EPS가 용해되기 쉽도록 ST를 용기채로 70°C의 항온수

Table 1 Physical Properties of EPS

Molecular Weight (g)	Density (kg/m ³)	Thermal Conductivity [20°C, W/(mK)]	Flexural Strength (N/cm ²)	Compressive Strength (N/cm ²)
ca. 300000	17	0.040	24	10

Table 2 Properties of Monomers for Binders.

Type of Monomer	Molecular Weight	Density (20°C, g/cm ³)	Viscosity (20°C, mPa · s)
ST	104.1	0.91	0.75
TMPTMA	338.4	1.06	13.0

Table 3 Properties of Filler and Fine Aggregate.

Type of Filler or Fine Aggregate	Size (μm)	Density (20°C, g/cm ³)	Water Content (%)
Ground Calcium Carbonate	<2.5	2.70	<0.1
Silica Sand No.50	212~425	2.62	<0.1

조에 침적해서 가온하고 유리봉으로 저어가면서 EPS를 용해시켰다. 이 경우 가온에 의해 증발한 ST를 보충 해 소정 농도의 EPS용액을 제조하였다.

3.2 액상레진 및 결합재의 제조

소정농도의 EPS용액에 가교제인 TMPTMA를 첨가해 혼합하고 액상레진을 조제하였다. Table 4에 나타낸 결합재의 배합에 따라서 액상레진에 silane, BPO 및 DMT를 첨가하고 잘 혼합해서 결합재를 제조하였다.

3.3 폴리머 모르타르의 제조

JIS 1181(폴리에스테르 레진콘크리트의 강도시험용 공시체의 제조법)에 준해서 Table 5에 나타낸 배합의 폴리머 모르타르를 비빔하였다. 이때 폴리머 모르타르의 결합재량은 예비실험의 결과에 기초해서 그 작업성을 고려한 18.0%로 하였다.

3.4 사용가능시간의 측정

JIS K 6833(접착제의 일반시험 방법)에 따라서 결합재의 사용가능시간을, JIS A 1186(폴리에스테르 레진콘크리트의 가사시간 측정방법)의 측감법에 따라서 폴리머 모르타르의 사용가능시간을 20°C, 60%(RH)의 조건하에서 측정하였다.

3.5 길이변화 및 발열온도 측정

본 연구에서는 폴리스티렌 모르타르의 길이변화를 측정하기 위해서 비접촉형 레이저 광변위계를 채용하였다. 이 방법은 거의 무구속 상태에서 경화과정 중의 팽창 및 수축을 함께 측정하는 것이 가능하다라고 평가되고 있다. Fig.1은 비접촉형 레이저 광변위계를 이용한 폴리머 모르타르의 길이변화 측정장치의 다이어그램이다.

형틀의 내부는 테프론으로 가공되어 있어 폴리머 모르타르와 형틀과의 마찰을 절연시키고 있다. 폴리머 모르타르의 양단에는 폴리머 모르타르에의 부착용 스크류볼트를 갖는 L자형 접촉판이 설치되

Table 4 Formulations of Binders for Polystyrene Mortars.

Mix No.	EPS Concentration (%) of EPS Solution*	Formulations				
		Liquid Resin (%)		silane (phr**)	BPO (phr)	DMT (phr)
EPS	ST	TMP	TMA			
1	20	18	72	10	1.00	2.00
2		16	64	20		
3		14	56	30		
4		12	48	40		
5		10	40	50		
6	30	27	63	10	0.50	
7		24	56	20		
8		21	49	30		
9		18	42	40		
10		15	35	50		
11	40	36	54	10		
12		32	48	20		
13		28	42	30		
14		24	36	40		
15		20	30	50		

Notes,*: [EPS/(EPS+ST)]×100.

**: parts per hundred parts of resin (by mass)

Table 5 Mix Proportions of Polymer Mortar

Binder	Mix Proportions (%)		Filler: Silica Sand No.50 (by mass)
	Ground Calcium Carbonate	Silica Sand No.	
18.0	20.5	61.5	1:3

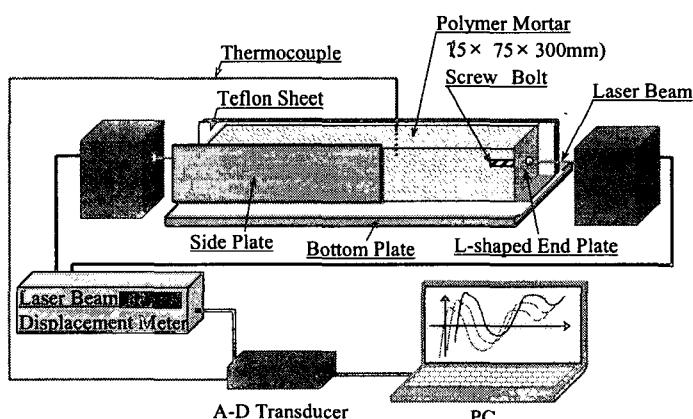


Fig.1 Noncontact-Type Automatic Length Change Measuring System for Polymer Mortar.

어 폴리머 모르타르의 팽창 또는 수축에 따라서 연동하도록 되어있다. 폴리머 모르타르의 경화수축에 따른 변위는 폴리머 모르타르를 형틀에 타설 한 후 L자형 접촉판에 레이저 광을 조사해 반사광의 위치로부터 삼각측량법(triangular method)에 의한 거리의 측정에 의해 검출된다. 또한 그 변위는 폴리머 모르타르의 기장(300mm)으로 나누어 10^{-6} 오더의 길이변화치로 환산되어 실시간으로 그래프화 하는 컴퓨터 프로그램에 의해 기록된다. 이때 폴리머 모르타르의 중앙부에는 피복열전대(Model, VT3)를 매설해서 20°C, 60%(RH)의 조건하에서 폴리머 모르타르의 경화반응에 따른 발열온도를 길이변화와 동시에 측정하였다. 폴리머 모르타르의 길이변화 및 발열온도는 모두 개시제 및 촉진제의 첨가 후 10min에서 600min(10h)까지 5분 간격으로 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 사용가능시간

Fig.2는 EPS용액을 이용한 결합재 및 폴리스티렌 모르타르의 사용가능시간에 미치는 TMPTMA 첨가율 및 EPS용액 농도의 영향을 나타낸다. EPS용액을 이용한 결합재 및 폴리스티렌 모르타르의 사용가능시간은 모두 TMPTMA 첨가율 및 EPS용액농도의 증가에 따라서 짧아지는 경향에 있다. 일반적으로 ST는 단독으로는 레독스중합(redox polymerization)에 의한 상온경화속도가 느리기 때문에 폴리머 모르타르용 결합재로써 사용하기는 어렵다. 그러나 ST에 반응성이 높은 삼관능성 모노머인 TMPTMA를 조합하면 그 상온경화가 가능하게 된다. 이때 TMPTMA 첨가율의 증가는 반드시 그 중합도나 폴리머의 분자량 증가로 이어지는 것은 아니나 모노머의 경화속도를 증가시키기 때문에 그 경화속도가 빨라지는 것으로 생각된다.

다. 모노머나 고분자용액계의 괴상증합에 있어서는 반응이 진행됨에 따라서 중합속도가 증가하는 소위 “자기촉진효과(autoacceleration effect)” 또는 “겔효과(gell effect)”라 불리는 현상이 일어난다는 것이 이전부터 알려져 왔다¹⁾. 중합률이 증가함에 따라 반응계의 점도가 상승하고 성장 중의 폴리머 라디칼(radical)의 확산속도가 저하한다. 그러나 모노머의 확산속도는 반응계의 점도가 증가해도 별 영향을 받지 않기 때문에 성장반응의 속도는 거의 감소하지 않으며 모노머의 전증합속도(overall polymerization rate)는 증대하게 된다. 또 성장 폴리머 라디칼의 점도의존성으로 인해 계의 점도를 증가시키는 불활성 물질이나 고분자량 폴리머의 존재는 중합반응의 보다 초기단계에서 자기촉진효과(겔효과)를 현저케 하기 때문에 결합재의 사용가능시간이 짧아지는 것으로 생각된다. 한편 여기서는 개시제 및 촉진제의 첨가율을 액상 레진에 대해서 일정하게 하고 있으나 개시제 및 촉진제의 첨가율이나 그 종류를 변화시킴으로써 넓은 범위의 사용가능시간 조절이 가능하다.

Fig.3은 폴리스티렌 모르타르의 사용가능시간과 EPS를 이용한 결합재의 사용가능시간의 관계를 나타낸다. 결합재의 사용가능시간과 비교하면 폴리스티렌 모르타르의 가사시간은 지연되는 경향에 있다.

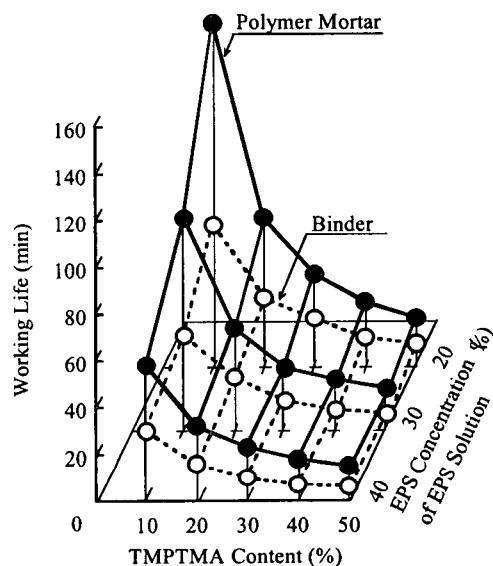


Fig.2 Effects of TMPTMA Content and EPS Concentration (of EPS Solutions) on Working Lives of EPS Solution-Based Binders and Polymer Mortars.

이것은 결합재의 경화시에 발생하는 중합열이 층전재 및 찬골재에 빼앗기게 되는 소위 heat sink 효과 때문인 것으로 사료된다. 또 폴리머 모르타르의 사용가능시간과 결합재의 사용가능시간과의 사이에는 높은 상관성이 인정되며 그 실험식을 Fig.3에 나타낸다.

4.2 발열온도

Fig.4 및 Fig.5는 폴리스티렌 모르타르의 최고발열온도와 TMPTMA 첨가율 또는 EPS용액 농도의 관계를 나타낸다. 폴리스티렌 모르타르의 최고발열온도는 EPS용액 농도에 관계없이 TMPTMA 첨가율의 증가에 따라 현저하게 증가한다. TMPTMA 첨가율 10 및 20%의 폴리스티렌 모르타르의 최고발열온도는 EPS용액 농도의 증가에 따라서 증가하는 경향에 있으나 TMPTMA 첨가율 30%의 경우는 EPS용액 농도에 관계없이 거의 동일한 최고발열온도를 나타내고 TMPTMA 첨가율 40% 이상의 경우에 있어서는 EPS용액 농도의 증가에 따라서 약간 저하하는 경향에 있다. 이것은 고점도 결합재의 라디칼 중합에 있어서는 과잉의 가교제를 첨가하면 중합속도가 너무도 빨라져 중합의 정지반응이 조기에 일어나 버리기 때문인 것으로 판단된다.

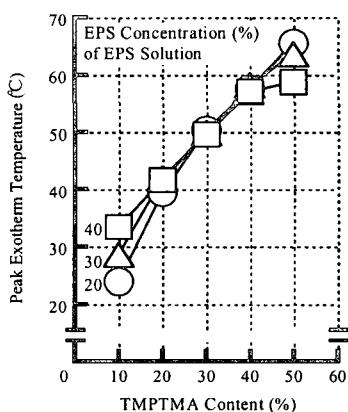


Fig.4 TMPTMA Content vs. Peak Exotherm Temperature of Polymer Mortars with Various EPS Concentrations of EPS Solution.

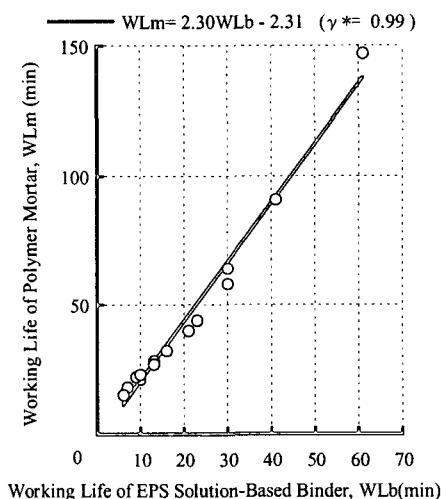


Fig.3 Working Life of EPS Solution-Based Binders vs. Working Life of Polymer Mortars.
Note, γ^* : correlation coefficient.

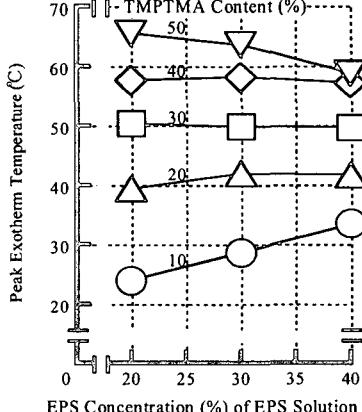


Fig.5 EPS Concentration of EPS Solution vs. Peak Exotherm Temperature of Polymer Mortars with Various TMPTMA Contents.

4.3 길이변화

Fig.6은 건조양생재령 10h에 있어서의 폴리스티렌 모르타르의 길이변화와 TMPTMA 첨가율의 관계를 나타낸다. EPS용액 농도 20 및 30%의 폴리스티렌 모르타르는 TMPTMA 첨가율의 증가에 따라 팽창하고 각각 TMPTMA 첨가율 30 및 20%에 있어서 최대팽창을 나타내며, 그 이후부터는 TMPTMA 첨가율의 증가에 따라 그 팽창은 감소하고 무수축으로 향하게 된다. EPS용액 농도 40%의 폴리스티렌 모르타르에 있어서는 TMPTMA 첨가율의 증가에 따라서 그 수축이 현저하게 증가하는 경향에 있다. Fig.7은 건조양생재령 10h에 있어서의 폴리스티렌 모르타르의 길이변화와 EPS용액 농도

의 관계를 나타낸다. TMPTMA 첨가율 10%의 폴리스티렌 모르타르는 EPS용액 농도의 증가에 따라 수축이 증가한다. TMPTMA 첨가율 20% 이상의 폴리스티렌 모르타르는 EPS용액 농도 20%에서는 큰 팽창을 보이나 EPS용액 농도의 증가에 따라서 팽창은 감소하고 EPS용액 농도 28-33%의 범위에서 무변위에 이르게 되며 그 이후부터는 EPS용액 농도의 증가에 따라서 수축이 증가하는 경향에 있다. 폴리스티렌 모르타르의 경화에 따른 길이변화 또는 체적변화는 결합재 중의 모노머의 자유체적감소에 의한 수축과 열가소성 폴리머인 EPS의 흡열에 의한 팽창에 기인하는 것으로 사료된다. 일반적으로 모노머의 자유체적감소는 가교밀도와 관계가 있으며 가교체 첨가율이 클수록 증가하지만 EPS용액 농도 (약30%이하)가 낮은 폴리머 모르타르에 있어서는 가교체 첨가율의 증가에 의해 오히려 초기발열온도가 상승해서 EPS의 팽창을 상승시키는 것으로 판단된다. 또한 EPS의 팽창은 발열온도, 경화속도 (또는 정지반응속도), EPS용액 농도등의 요인이 복합적으로 영향을 미치나 특히 EPS용액 농도는 폴리스티렌 모르타르의 길이변화 또는 체적변화를 좌우하는 결정적 요인이라고 생각된다. EPS용액 농도가 낮은 결합재의 경우는 도상(島相)의 EPS가 해상의 ST 및 TMPTMA의 경화에 따른 발열온도 상승에 의해서 팽창하여 경화수축을 상쇄한다고 하는 해도이론(海島理論)을 적용 할 수 있다. 그러나 EPS용액 농도가 높은 결합재의 경우는 EPS의 팽창에 의한 경화수축의 저감효과는 기대 할 수 없는 것으로 판단된다²⁾.

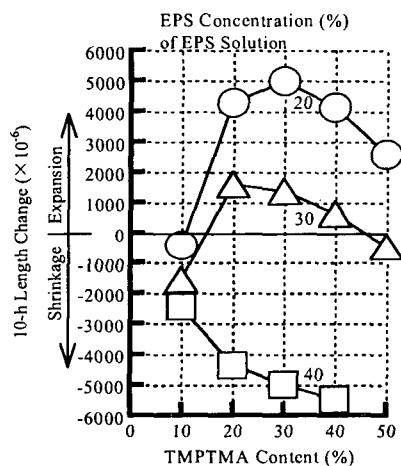


Fig.6 TMPTMA Content vs. 10-h Length Change of Polymer Mortars Using EPS Solution-Based Binders with Various EPS Concentrations of EPS Solution.

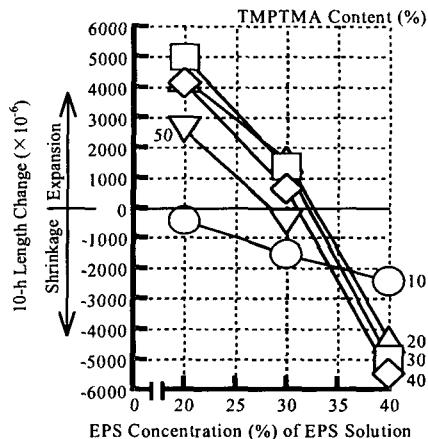


Fig.7 EPS Concentration of EPS Solution vs. 10-h Length Change of Polymer Mortars Using EPS Solution-Based Binders with Various TMPTMA Contents.

5. 결 론

이상으로부터 EPS용액 농도 및 TMPTMA 첨가율 조절에 의한 경화특성을 제어함으로써 저수축 혹은 무수축 폴리스티렌 모르타르의 제조가 가능함을 알 수 있다.

참고문헌

1. Billmeyer, F.W., "Textbook of Polymer Science-Second Edition", John Wiley & Sons, New York, 1971.
2. Okada, T. and Konaka, T., "Low Shrinkage Mechanisms in Single-Phase and Two-Phase Unsaturated Polyester Resin Mortar Systems" Proceedings of the 3rd International Congress on Polymers in Concrete" Volume 1, College of Engineering, Nihon University, Koriyama, Japan, Feb.1982, pp.447-461.