



## 충전재와 수축저감제가 MMA개질 폴리머 페이스트의 경화수축 및 강도특성에 미치는 영향

연구석<sup>1)\*</sup>·백종만<sup>1)</sup>·김성기<sup>1)</sup>·이지원<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>강원대학교 지역기반공학과

(2005년 7월 18일 원고접수, 2006년 1월 31일 심사완료)

### Effect of Filler and Shrinkage Reducing Agent Influencing on Setting Shrinkage and Strength Properties of MMA-Modified Polymer Paste

Kyu-Seok Yeon<sup>1)\*</sup>, Jong-Man Beck<sup>1)</sup>, Xing-Qi Jin<sup>1)</sup>, and Chi-Won Lee<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Program of Regional Infrastructure Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received July 18, 2005, Accepted January 31, 2006)

#### ABSTRACT

This article presents the results of experimental study that investigates the effect of filler and shrinkage reducing agent influencing on the strength properties of MMA-modified polymer paste that was produced to develop the surface-repair and coating materials of the concrete structures. Results show that the flexural and compressive strengths of the polymer paste increased 29 and 27%, respectively, when the aluminum hydroxide completely replaced the calcium carbonate as the filler. Furthermore, when the shrinkage reducing agent was used 30%, both strengths decreased about 29% comparing to when the agent was not used. As in the cases of flexural and compressive strengths, the adhesive strength increased as the content of aluminum hydroxide as the filler increased, and it decreased as the content of shrinkage reducing agent increased. The adhesive strength with a dry concrete substrate turned out to be 30~40% higher than that with a wet concrete substrate.

**Keywords :** MMA-modified polymer paste, filler, shrinkage-reducing agent, flexural strength, compressive strength

## 1. 서 론

결합재에 물을 사용하지 않고 액상수지를 사용하는 폴리머 모르타르나 콘크리트는 그동안 새로운 건설산업용 소재로서 다양하게 사용되어왔다. 즉, 콘크리트 구조물 보수재 및 프리캐스트 제품용 재료로 개발, 사용되어 온 것이다.

그동안 한국에서도 폴리머 콘크리트에 대한 연구개발이 활발히 진행되어 시멘트 콘크리트의 보수재로서는 물론 프리캐스트 제품용 소재로서도 널리 쓰이고 있다. 그러나 보수재로서의 사용에 대한 연구는 폴리머 모르타르나 콘크리트보다 폴리머-시멘트 모르타르나 콘크리트 쪽이 더 활발하게 이루어지고 있다.

실제적으로 폴리머 모르타르나 콘크리트는 기존 시멘트 콘크리트 구조물의 표면보수용으로 사용되는데 비해 폴리머 시멘트 모르타르는 구조물 설치시 콘크리트 자체의 성질을 개선하는데 유용한 것이다. 이에 따라 기존 콘크리트

구조물의 표면보수나 코팅재로써 사용하기 위한 소재를 개발할 목적으로 MMA 개질 폴리머 페이스트에 대한 실험 연구가 수행되어 왔다<sup>1,2)</sup>.

그러나 액상수지를 표면보수나 코팅재로 사용할 경우 과도한 수축으로 균열이 발생된다<sup>3)</sup>. 이 때문에 수축저감제를 사용하게 되며, 수축저감제의 사용은 강도저하의 원인이 된다<sup>4,5)</sup>. 따라서 본 연구에서는 수축저감제와 충전재로 사용되는 중질 탄산칼슘을 수산화 알루미늄으로 치환함에 따른 경화수축 및 강도특성에 대하여 실험 연구를 수행하였던 바, 그 결과를 여기에 보고한다.

## 2. 사용 재료

### 2.1 불포화 폴리에스터 수지

본 실험에 사용한 결합재로 사용한 수지는 코발트계 경화촉진제가 첨가되어 있는 올소타입(ortho type) 불포화 폴리에스터 수지로서 그 성질은 다음의 Table 1과 같다.

\* Corresponding author

E-mail : ksyoon@kangwon.ac.kr

©2006 by Korea Concrete Institute

**Table 1** Properties of unsaturated polyester resin

Density (25 °C, g/cc)	Viscosity (25 °C, mPa · s)	Acid value	Styrene content (%)
1.12 ± 0.02	300	20 ± 4	40

**Table 2** Properties of MMA monomer

Density (20 °C, g/cc)	Viscosity (20 °C, mPa · s)	Molecular weight (g/mol)	Appearance
0.9420	0.56	100	Transparent

**Table 3** Properties of initiator

Component	Density (25 °C, g/cc)	Active oxygen
MEKPO 55 % DMP 45 %	1.12	10.0

**Table 4** Properties of shrinkage-reducing agent

Density (25 °C, g/cc)	Nonvolatile matter (%)	Viscosity (20 °C, mPa · s)	Appearance
1.1	34~38	3,100~4,100	Transparent

## 2.2 MMA

개질제로서 메타크릴산 에스터(methacrylic acid ester)의 한 종류인 MMA(methyl methacrylate)모노머를 사용하였으며, 그 성질은 다음의 Table 2와 같다.

## 2.3 개시제

본 실험에서는 개시제로 MEKPO(methyl ethyl ketone peroxide) 55 % DMP용액을 사용하였으며, 그 성질은 다음의 Table 3과 같다.

## 2.4 수축저감제

본 실험에서는 열가소성인 폴리스티렌을 스티렌 모노머에 용해시킨 수축저감제를 사용하였으며, 그 성질은 Table 4와 같다.

## 2.5 수산화 알루미늄

수산화 알루미늄은 충전재의 한 종류로 사용되었으며, 물리적 성질 및 화학적 조성<sup>5)</sup>은 Tables 5 및 6과 같다.

## 2.6 탄산칼슘

탄산칼슘 역시 충전재의 한 종류이며, 본 연구에서는 중질탄산칼슘이 사용되었다. 이에 대한 물리적 성질 및 화학적 조성<sup>5)</sup>은 Tables 7 및 8과 같다.

**Table 5** Physical properties of aluminum hydroxide

Density (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Absorption (%)	Water content (%)	pH	Mean grain size(μm)	Retained percentage of 325 mesh sieve
2.423	0.95	0.40	≤0.3	9.1	15	0.03

**Table 6** Chemical component of aluminum hydroxide

Al(OH) <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
99 %	0.03 %	0.015 %	0.3 %

**Table 7** Physical properties of ground calcium carbonate

Density (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Absorption (%)	Water content (%)	pH	Mean grain size(μm)	Retained percentage of 325 mesh sieve
2.934	0.75	0.20	≤0.3	8.8	13	0.03

**Table 8** Chemical component of ground calcium carbonate

CaO	Al(OH) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Ignition loss
53.7 %	0.25 %	0.09 %	2.23 %	0.66 %	42.4 %

## 3. 시험 방법

### 3.1 건조수축 시험

폴리머 페이스트의 건조수축은 70×70×320 mm 인 각 주형 시험체에 대하여, Ohama-Demura 방법에 의해 시험하였다. 변위는 정밀도 0.005 mm인 변위측정계(LVDT)를 시험체 양 끝에 각각 설치하여 폴리머 페이스트가 굳기 시작하였을 때 부터 시간별로 변위를 측정하였다. 변위값은 타설 후 초기 3 시간은 10 분에 한번씩, 나머지 21 시간은 30 분에 한번씩 총 24 시간동안 Data logger에 연속적으로 기록하였다. 시험에 사용된 폴리머 페이스트의 배합비는 Table 9와 같다. 여기서 결합재와 충전재의 중량 배합비를 35 : 65 로 한 것은 예비시험을 통해 작업성을 고려하여 결정된 적정배합비이다. Photo 1은 Ohama-Demura 방법에 따른 경화수축 시험 광경이다.

### 3.2 강도시험용 공시체 제작

폴리머 페이스트 강도시험용 공시체는 KS F 2419(폴리 에스테르 레진 콘크리트의 강도 시험용 공시체 제작방법)에 의하여 제작하였으며, 사용된 배합비는 Table 9와 같다.

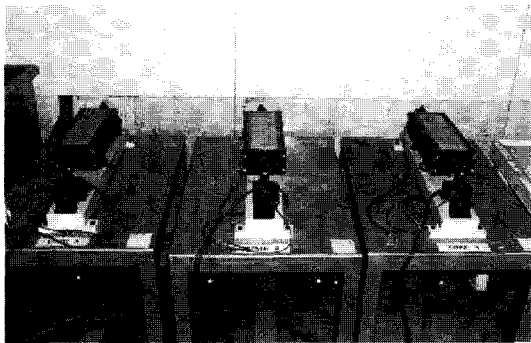
### 3.3 휨강도

휨강도 시험은 KS F 2476(폴리머 시멘트 모르타르의 시험 방법)에 따라 실시하였으며, 공시체는 40×40×160 mm 크기의 각주형 공시체이다. 재하에는 25 ton 용량의 Instron 만능

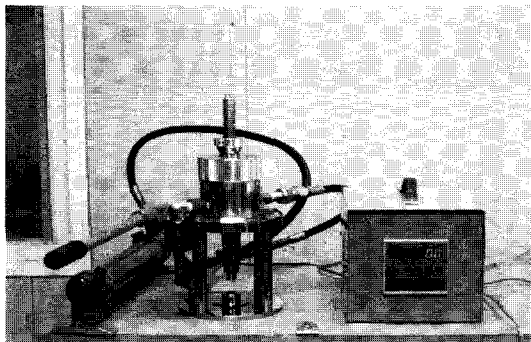
**Table 9** Binder formulation and mix proportions

Binder formulation				Mix proportions			
UP (wt.%)	MMA (wt.%)	SRA (wt.%)	Initiator (phr*)	Binder (wt.%)	Filler (wt.%)	Component of filler (crf**)	
						CaCO <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
80	20	0	0.8	35	65	100	0
72	18	10				80	20
64	16	20				60	40
						40	60
56	14	30				20	80
					0	100	

Note : phr\* = parts per hundred parts of resin (UP+MMA+SRA)  
 crf\*\* = component ratio of filler



**Photo 1** View of hardening shrinkage test



**Photo 2** Digital type pull-out tester

능시험기가 사용되었으며, 재하속도는 50 N/s로 하였다.

### 3.4 압축강도

압축강도 시험도 KS F 2476 (폴리머 시멘트 모르타르의 시험 방법)에 규정된 방법에 따랐으며, 공시체는 휨강도 시험 후 얻어진 각주형 공시체의 절편을 이용하였다. 재하에는 25 ton 용량의 Instron 만능시험기가 사용되었으며, 재하속도는 800 N/s로 하였다.

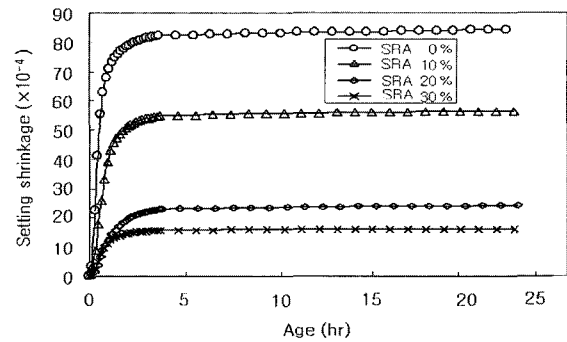
### 3.5 부착강도

부착강도 시험은 KS F 4715(얇은 마무리용 벽 바름재)

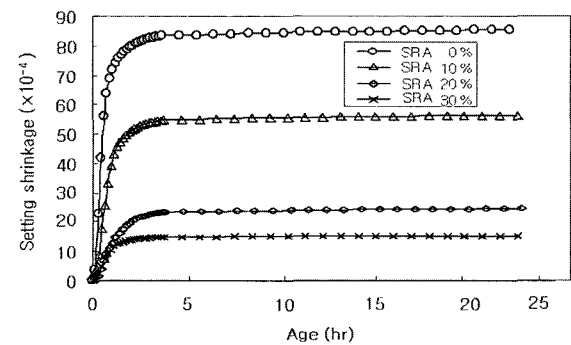
**Table 10** Setting shrinkage at age of 24 hours

( $\times 10^{-4}$ )

SRA content	Aluminum hydroxid (crf)					
	0	20	40	60	80	100
SRA 0 %	81.42	81.83	82.15	82.59	82.81	83.21
SRA 10 %	52.45	52.86	53.11	53.54	53.88	54.16
SRA 20 %	21.67	21.80	21.91	21.99	22.10	22.15
SRA 30 %	14.52	14.63	14.86	15.09	15.18	15.24



**Fig. 1** Age versus setting shrinkage without aluminum hydroxide as a filler



**Fig. 2** Age versus setting shrinkage with aluminum hydroxide as a filler

에 따라 수행하였다. 시험체는 폴리머 페이스트를 2mm 도포하여 경화시킨 후 그 위에 단면크기가 40×40mm 인 접착지그를 에폭시 수지로 접착시켜 제작하였다. 시험에는 Photo 2와 같은 Digital type의 Pull-out tester를 사용하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 경화수축

Figs. 1 및 2는 충전재인 수산화 알루미늄을 사용하지 않았을 경우와 사용하였을 경우 재령 24 시간까지의 경화수축 변화를 나타낸 것이다. 그리고 Table 10은 재령 24 시간일 때 충전재인 수산화 알루미늄의 치환율과 수축저감제의 첨가율 변화 따른 경화수축 시험 결과를 나타낸 것이다.

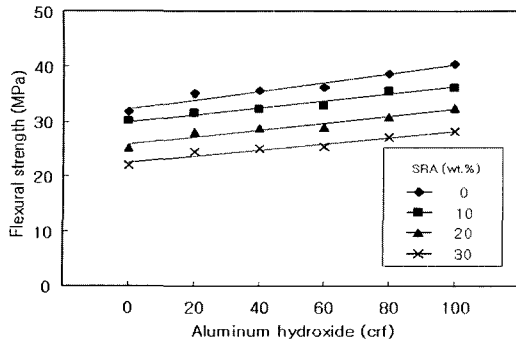


Fig. 3 Influence of aluminum hydroxide on flexural strength

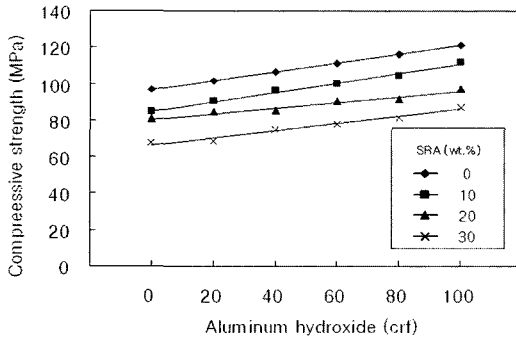


Fig. 4 Influence of shrinkage reducing agent on flexural strength

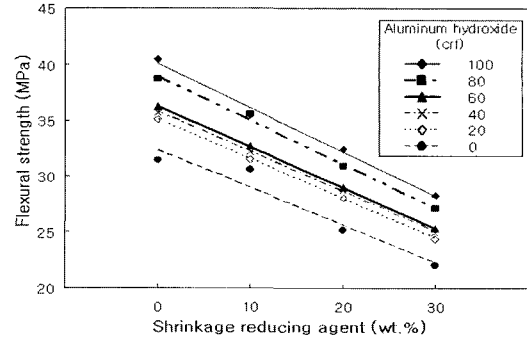


Fig. 5 Influence of aluminum hydroxide on compressive strength

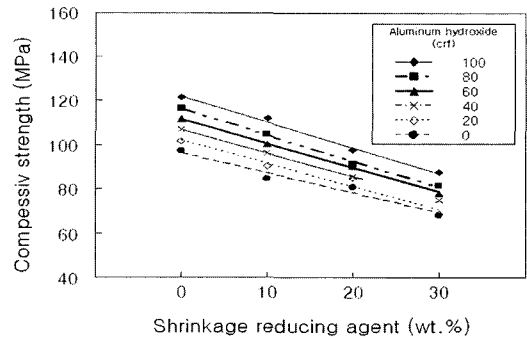


Fig. 6 Influence of aluminum hydroxide on compressive strength

이 결과에서 볼 때 경화수축에는 충전재인 수산화 알루미늄의 치환율보다도 수축저감제 첨가율의 영향이 더 큼을 알 수 있다. 즉 24 시간 재령일 때의 경화수축은 수축저감제를 첨가하지 않았을 경우(0 wt.%)  $81.42 \sim 83.21 \times 10^{-4}$ 에서 30 wt. %를 첨가하였을 경우  $14.52 \sim 15.24 \times 10^{-4}$ 으로 평균 82%의 매우 큰 수축저감효과를 보였다. 그리고 수축저감제 첨가율 20 wt. %까지는 현저한 저감효과를 보였으나 그 이상에서는 저감효과가 작게 나타났다. 한편 충전재인 수산화 알루미늄의 치환율이 커짐에 따라 경화수축은 오히려 커졌으나, 그 값의 차이는 매우 작게 나타났다.

이상의 결과로부터 경화수축은 수축저감제의 첨가율에 큰 영향을 받는 것으로 나타났는데, 이러한 효과는 수축저감제가 높은 열팽창계수와 낮은 유리전이온도를 갖고 있어 불포화 폴리에스터 수지 경화시 발생하는 열에 의해 수축저감제의 역할이 활성화되기 때문이다<sup>4,6)</sup>.

## 4.2 휨 강도

Figs. 3 및 4는 휨강도에 미치는 충전재인 수산화 알루미늄과 수축저감제의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 보면 충전제로 탄산칼슘만 사용하였을 경우(0 crf. %) 휨강도가 22 ~ 32 MPa이었으나 이를 완전히 수산화 알루미늄으로 치환하였을 경우 29 ~ 41 MPa로 증가

하였다. 이것은 약 29% 증가한 것이며, 수산화 알루미늄의 구성비가 증가함에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 4에서 보면, 수축저감제를 사용하지 않았을 경우(0 wt. %)에는 휨강도가 32 ~ 41 MPa이었으나, 30 wt. %를 사용했을 경우는 22 ~ 29 MPa로 저하하였다. 이것의 약 29%의 휨 강도 저하율을 보인 것으로 수축저감제 함량에 따라 비례적으로 저하하는 경향을 보였다.

이러한 결과로부터 높은 휨강도를 얻기 위해서는 충전제를 탄산칼슘보다 수산화 알루미늄의 치환율을 최대화하고, 수축저감제의 사용량을 최소화하는 것이 유리함을 알 수 있다.

## 4.3 압축강도

Figs. 5 및 6은 압축강도에 미치는 충전재인 수산화 알루미늄과 수축저감제의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. 5에서 보면 충전제를 탄산칼슘만 사용했을 경우(0 crf. %)는 압축강도가 69 ~ 99 MPa이었으나 충전제로 탄산칼슘을 사용하지 않고 모두 수산화 알루미늄으로 치환하였을 경우 89 ~ 124 MPa로 약 27%의 증가를 보였다. Fig. 6에서 보면 수축저감제를 사용하지 않았을 경우(0 wt. %)의 압축강도는 99 ~ 124 MPa이었으나 수축저감제를 30 wt. % 사용하였을 경우는 69 ~ 89 MPa로서 약 29%의 압축

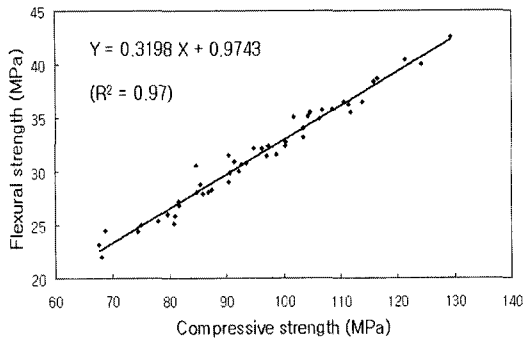
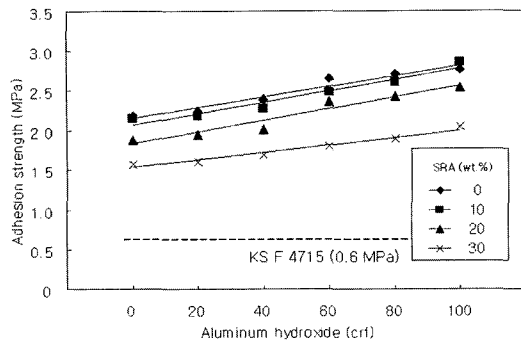
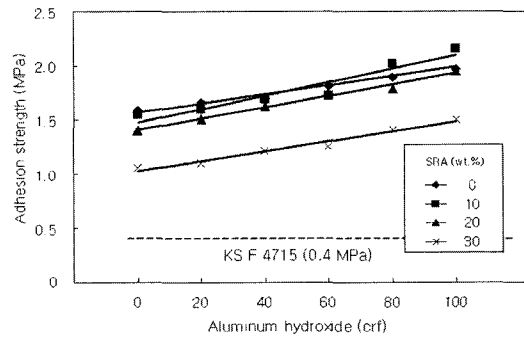


Fig. 7 Correlation between compressive strength and flexural strength



(a) Dry substrate



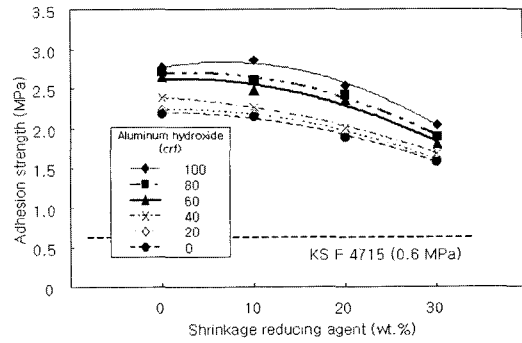
(b) Wet substrate

Fig. 8 Influence of aluminum hydroxide on adhesion strength

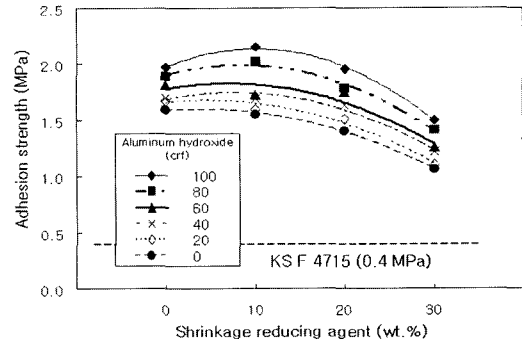
강도 감소를 보였다.

한편 휨강도와 압축강도의 상관관계를 분석해 본 바 Fig. 7과 같다. 이들 두 강도 사이의 상관계수는 0.97로 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 압축강도에 대한 휨강도의 비율( $\sigma_t/\sigma_c$ )은 32%로 고강도 시멘트 콘크리트(약 11%), 일반 폴리머 콘크리트(약 20%)에 비해 폴리머 페이스트의 휨 강도가 매우 높은 것을 알 수 있다. 이는 조골재와 세골재가 사용되지 않고 충전재와 결합재만으로 치밀한 조직을 구성하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4.4 부착강도



(a) Dry substrate



(b) Wet substrate

Fig. 9 Influence of shrinkage reducing agent on adhesion strength

Fig. 8은 충전재 중 수산화 알루미늄의 치환율이 부착강도에 미치는 영향을 바탕 콘크리트의 건조상태에 따라 나타낸 것이다. 바탕 콘크리트가 건조상태일 경우와 습윤상태일 경우 모두 수산화 알루미늄의 사용량이 증가함에 따라 부착강도가 비례적으로 증가함을 알 수 있다.

건조상태인 바탕 콘크리트의 경우는 탄산칼슘만 사용하였을 경우(0crf.%)의 1.6 ~ 2.2MPa에서 수산화 알루미늄만 사용하였을 경우(100crf.%) 2.0 ~ 2.8MPa로 평균 26% 증가하였다. 습윤상태인 바탕 콘크리트의 경우는 각각 1.0 ~ 1.6MPa 및 1.5 ~ 2.2MPa로 평균 38%의 부착강도 증가를 보였다. 이 결과로부터 부착강도는 습윤상태의 바탕 콘크리트에서 더 높은 증가율을 보였으나, 습윤상태의 바탕 콘크리트에 비해 건조상태의 바탕 콘크리트에서 33 ~ 46% 높게 나타났다.

Fig. 9는 수축저감제의 첨가량이 부착강도에 미치는 영향을 바탕 콘크리트의 건조상태에 따라 나타낸 것이다. 바탕 콘크리트의 건조상태에 상관없이 수축저감제의 증가에 따라 부착강도는 감소하였다. 특히 수축저감제 첨가량이 10%를 넘으면 급격히 부착강도가 감소하는 양상을 보였다<sup>3,5)</sup>.

건조한 바탕 콘크리트인 경우 수축저감제를 사용하지 않았을 경우(0 wt.%)의 2.2 ~ 2.8MPa에서 최대 사용하였을 경우(30 wt.%) 1.6 ~ 2.0MPa로서 평균 28% 감소하였다. 습윤상태인 경우는 수축저감제를 사용하지 않았을 경우의 1.6 ~ 2.0MPa에서, 최대 사용하였을 경우 1.0 ~

1.5MPa로서 평균 27% 감소하여, 감소율은 바탕 콘크리트의 건조에 따라 차이를 보이지 않았다. 그러나 부착강도는 Fig. 8에서의 마찬가지로 습윤한 바탕 콘크리트를 기준으로 했을 때 건조한 바탕 콘크리트에서는 28~38% 높게 나타났다. 부착강도시험 결과를 종합해 볼 때 KS F 4715에 규정된 부착강도(습윤바탕 0.4MPa 및 건조바탕 0.6MPa)를 훨씬 상회함으로써 MMA 개질 폴리머 페이스트의 부착강도가 매우 우수함을 알 수 있다<sup>35)</sup>.

이상에서 논의된 휨강도, 압축강도 및 부착강도 시험결과로부터 충전재로서 수산화 알루미늄을 사용할 경우 강도값이 증가되는 이유는 탄산칼슘의 Mohs 경도가 3 정도인데 비해 수산화 알루미늄의 Mohs 경도는 약 3.5 정도로 높을 뿐만 아니라 탄산칼슘을 사용했을 경우보다 수산화 알루미늄을 사용했을 경우가 훨씬 균일하게 배합되기 때문이라고 사료된다. 그리고 수축저감제의 함량이 증가함에 따라 휨강도, 압축강도 및 부착강도가 현저히 저하되는 것은 수축저감제의 주성분인 폴리스틸렌이 연성일 뿐만 아니라 혼합시 불포화 폴리에스터 수지의 비중과 점성 차이로 재료분리현상이 일어나기 때문이라고 사료된다<sup>35)</sup>.

## 5. 결 론

본 연구는 콘크리트 구조물 표면보수재 및 코팅재를 개발할 목적으로 충전재 및 수축저감제가 MMA 개질 폴리머 페이스트의 강도특성에 미치는 영향을 실험적으로 구명한 것으로서 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) 충전재로 탄산칼슘만 사용한 경우보다 이를 수산화알루미늄으로 완전히 대체하였을 때 휨강도는 약 29%, 압축강도는 약 27%의 증가효과가 있었다.
- 2) 수축저감제를 사용하지 않았을 경우를 기준으로 할 때 수축저감제 30%를 사용하였을 경우는 휨강도와 압축강도 모두 약 29% 저하하였다.
- 3) 휨 및 압축강도는 충전재인 수산화알루미늄의 비율이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였으며, 수축저감제의 함량이 증가함에 따라 비례적으로 감소하였다.
- 4) 휨 강도와 압축강도의 상관관계를 분석해본 바, 상관계수  $r^2=0.97$ 로 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 나타

났으며, 압축강도에 대한 휨강도의 비율( $\sigma_t/\sigma_c$ )은 32%로 매우 높게 나타났다.

- 5) 부착강도 역시 충전재로 수산화알루미늄의 사용량이 증가함에 따라 증가했으며, 수축저감제의 사용량이 증가함에 따라 현저히 감소 하였으나 KS F 4715에 정해진 부착강도(습윤바탕 0.4MPa 및 건조바탕 0.6MPa)의 기준값보다 훨씬 높게 나타났다.
- 6) 건조바탕 콘크리트일 때가 습윤바탕 콘크리트일 때에 비해 부착강도가 약 30~40% 높게 나타나 부착강도 증진을 위해서는 바탕 콘크리트를 건조시키는 것이 유리함을 알 수 있다.

## 감사의 글

이 연구는 건설교통부 지원 “건설핵심연구개발사업”으로 수행된 연구결과와 일부이며, 재정지원을 해준 당국에 깊은 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Kwon, Y. H., “Fundamental Properties of MMA-Modified Polymer Mortar”, *Proceedings of the 4th Asia Symposium on Polymers in Concrete*, 2003, pp.99~104.
2. Yeon, K. S., Jin, N. J., Kwon, Y. H., and Ryu, K. W., “Workability and Strength Properties of MMA-Modified UP Polymer Concrete”, *Journal of Polymer Engineering*, Vol.23, No.5, 2003, pp.385~398.
3. 백종만, “콘크리트 구조물 보호용 MMA개질 폴리머 페이스트의 기초적 성질”, 강원대학교 석사학위 논문, 2004.
4. 이기중, “가교 폴리스티렌 입자가 불포화 폴리에스테르 수지의 수축저감에 미치는 효과”, 강원대학교 석사학위 논문, 2000.
5. 연구석, 백종만, 권택정, 주명기, “세라믹분말을 혼입한 MMA개질 폴리머 페이스트의 강도특성에 미치는 수축저감제의 영향”, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집, 2004, 16권 2호, pp.300~303.
6. 연구석, 김동준, 권윤환, 김남길, 주명기, 이운수, “MMA개질 폴리머 모르타르의 굳기전 성질”, 한국콘크리트학회 가을 학술발표회 논문집, 2002, 14권 2호, pp.763~768.

## 요 약

본 연구는 콘크리트 구조물의 표면보수 및 코팅재를 개발할 목적으로 충전재 및 수축저감제가 MMA 개질 폴리머 페이스트의 경화수축 및 강도특성에 미치는 영향을 구명한 것이다. 그 결과 수축저감제를 30% 첨가하였을 경우 경화수축이 평균  $14.9 \times 10^{-4}$ 으로 수축저감제를 사용하지 않았을 경우에 비해 약 82%의 수축저감효과를 나타냈으며, 충전재로서 탄산칼슘만 사용했을 경우보다 이를 수산화 알루미늄으로 완전히 대체하였을 때, 휨 및 압축강도는 각각 29%, 27% 증가하였다. 그리고 수축저감제를 30% 사용하면 수축저감제를 사용하지 않은것에 비해 휨 및 압축강도는 약 29% 감소하였다. 한편, 부착강도는 휨 및 압축강도와 마찬가지로 충전재로서 수산화 알루미늄의 비율이 클수록 증가하였으며, 수축저감제를 많이 사용할수록 감소 하였다. 그리고 건조한 바탕 콘크리트를 기준으로 할 때, 습윤한 바탕콘크리트에서의 부착강도는 약 30~40% 높게 나타났다.

**핵심용어** : MMA 개질 폴리머 페이스트, 충전재, 수축저감제, 휨강도, 압축강도