

# Microwave Radiation을 이용하여 제조된 고분자 함침 콘크리트의 물리적 특성

구두현 · 박정순 · 박현영\* · 허명준\* · 이원목†

한밭대학교 화학공학과, \*(주)경동기술공사  
(2008년 4월 30일 접수, 2008년 5월 15일 채택)

## Physical Properties of Polymer Impregnated Concrete Prepared using Microwave Radiation

Du Hyun Ku, Jung Soon Park, Heon Young Park\*, Myung Jun Hur\*, and Won Mook Lee†

Department Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

\*Kyungdong Engineering Co. Ltd., Gyeonggi-Do 431-050, Korea

(Received April 30, 2008; accepted May 15, 2008)

고분자함침콘크리트(PIC)는 물리화학적 물성뿐만 아니라 기계적 강도가 우수한 재료로서 성형된 일반 콘크리트를 변조하여 제조한다. PIC 제조공정은 성형된 공시체의 건조, 단량체의 함침, 중합공정으로 구성된다. PIC 제조과정 중 고분자 중합공정은 지금까지 주로 열 및 수중중합방법을 사용하여 콘크리트 내부의 온도구배가 크고 라디칼 생성이 억제되어 불균일한 중합을 초래하였다. 본 연구에서는 마이크로파를 이용한 중합 반응기를 제작하여 스티렌/메틸메타아크릴레이트(MMA) 1 : 1의 혼합물을 단량체로 사용한 PIC 제조의 중합공정에 사용하였다. 그 결과 열중합보다 매우 균일한 PIC를 제조할 수 있었으며, 30% 이상 중합도가 증가하였고, 공시체보다 기계적 압축강도는 600% (800~1200 kg/cm<sup>2</sup>)까지 증가하였으며, 내산성은 20% 이상 증가하였다. 또한 개시제는 1% 이하로 사용할 수 있었고 중합의 최적 조건은 400 W, 2450 MHz의 radiation 조사로 최적 온도는 120 °C였다.

Polymer Impregnated Concrete (PIC) prepared from Ordinary Portland Cement Concrete (OPC) has excellent mechanical properties as well as physico-chemical properties. For the manufacturing of PIC, drying process of basis concrete (precast concrete), impregnation process with evacuation system and ultrasonic vibration system, polymerization process of monomers are essential. Modified microwave reactor using magnetron was used for polymerization of styrene/MMA (1 : 1) impregnated in pore volume of basis concrete. From the experimental results, the degree of polymerization increased up to 30% and more homogeneous PIC was prepared as compared to the conventional thermal method. Also the mechanical strengths increased more than 400% (800~1200 kg/cm<sup>2</sup>) and the resistance for corrosion to acids was improved up to 25%. AIBN and BPO as initiators for polymerization were used at the concentration less than 1%. Optimum conditions for polymerization were obtained at the frequency of microwave of 400 W and 2450 MHz, and optimum reaction temperature was 120 °C at an atmospheric pressure.

**Keywords:** microwave, polymerization, polymer impregnated concrete, mechanical strength, polymers in concrete

### 1. 서 론

콘크리트의 사용영역이 확대됨에 따라 콘크리트 구조물들의 고강도, 단열성, 내화화성 방수성 등 다양한 물성들이 요구되고 있다. 최근 콘크리트물성을 개선하기 위해 고분자를 이용한 콘크리트 복합체에 관한 연구가 활발하게 연구되고 있다[1,2,9]. 일반적으로 고분자 콘크리트 복합체는 제조 방법에 따라 3영역으로 나눌 수 있다[1,6,7]. 즉 골재(aggregate)를 고분자 결합제(binder)를 사용하여 복합체를 제조하는(1) polymer concrete (PC), 시멘트와 골재에 고분자를 혼합하여 성형 제조하는(2) polymer modified concrete (PMC) 그리고 성형된 콘크리트의 기공에 고분자 단량체를 침투시킨 후 중합하는(3) 고분자

함침 콘크리트(PIC) 등으로 나눌 수 있다. 콘크리트 복합체PC와 PMC는 고점도의 고분자를 활용하기 때문에 작업성이 어렵고 물성의 제어가 곤란한 단점이 있다. 반면에 단량체를 사용하는 PIC는 성형 콘크리트(precast concrete)를 사용하기 때문에 제조 조건에 따라 물성 조절이 용이하고 작업성이 수월하며 기존의 열화된 콘크리트 구조물의 보강 및 재활용기술에도 적용될 수 있다. 그러나 PIC 제조 기술은 단량체의 침투 및 중합기술이 매우 어렵기 때문에 상용화에 어려움을 갖고 있다[3,6]. 다른 콘크리트 복합체 제조 공법에 비하여 경제적이면서도 보통 시멘트콘크리트(OPC)보다 물성 및 내구성을 현저히 증진시킬 수 있는 PIC에 관한 연구와 실용화를 위한 노력은 1960년대부터 시작되었으며, 1971년부터 미국 콘크리트 협회에서는 Polymer in concrete라는 분과 위원회를 설치하여 본격적인 연구가 시작되었다.

† 교신저자(e-mail: wmllee@hanbat.ac.kr)

1975년에는 영국 런던, 1978년에는 미국 텍사스 오스틴(Austin)에서 폴리머 콘크리트에 관한 국제 학술회의가 개최된 바 있으며, 미국 Brookheaven National Laboratory (BNL)에서 주로 연구되어 왔으며 공항의 활주로 등 고강도가 요구되는 시설에 적용시킨 예가 있다. 그럼에도 불구하고 고분자 함침 콘크리트는 제조 공정이 너무 복잡하고 불균일한 물성에 의하여 상용화에 어려움을 겪고 있는 실정이다[3,4].

일반적으로 PIC는 시멘트, 모래, 자갈을 이용하여 OPC를 제조한 다음, 성형콘크리트의 건조, 단량체에 개시제를 첨가한 용액을 콘크리트에 침투시키고, 열중합 방법에 의해서 단량체를 콘크리트 내에서 직접 중합시켜서 제조한다. 그러므로 PIC의 물성은 콘크리트 기공에 침투한 단량체의 종류 및 침투량 그리고 단량체의 중합반응의 정도에 의해서 크게 영향을 받는다[6,7]. 즉, 콘크리트 구조에 존재하는 모세관 공극들을 고분자 물질들에 의해서 충전시킴으로써 콘크리트 물성을 고분자 물질과 혼합시켜 콘크리트 복합체의 우수한 물성을 갖게 된다. 그러나 콘크리트의 미세기공에 효과적인 단량체 침투기술 및 중합기술이 매우 중요하다. 특히 고분자 단량체에 열을 이용한 열중합 방법은 성형물의 크기에 따라 온도구배에 의한 불균일한 중합이 일어나는 단점이 있다[3,9]. 또한 콘크리트가 함유하고 있는 높은 알칼리성(pH 11 내외)은 고분자의 라디칼 생성 억제제로 알려지고 있다 [4]. 이뿐만 아니라 그동안 본 연구실에서 연구를 통하여 중합을 위한 열을 가할 때 단량체의 증발은 콘크리트 물성을 크게 저하하는 원인으로 밝혀졌다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 기존의 열중합 반응기의 온도 구배를 감소시키기 위하여 열원을 마이크로파에 의한 복사에너지로 대체하고 침투된 단량체의 증발을 방지하기 위하여 가압 시스템 및 수증중합 시스템을 적용하였다. 따라서 본 연구에서는 마이크로파의 파장과 세기에 따른 최적 중합 조건과 PIC물성에 미치는 영향을 측정하고 열중합에 의하여 제조된 PIC와 물성비교를 하였다.

## 2. 고분자 함침 콘크리트의 이론과 특성

고강도 콘크리트는 압축강도를 기준으로 대개 정하여지는데 미국 콘크리트학회에서는 420 kg/cm<sup>2</sup> 이상을 고강도콘크리트로 분류하고 있다. 최근에는 압축강도 1050 kg/cm<sup>2</sup> 이상을 초고강도 콘크리트 (ultra high strength concrete)로 구분하고 있다. 국내의 경우 1999년 개정된 콘크리트 표준시방서에서는 400 kg/cm<sup>2</sup> 이상을 고강도 콘크리트로 정의하고 있다[1,9]. 이와 같은 특수 콘크리트 제조를 위한 연구는 콘크리트 혼화제, 감수제, 그리고 보강제개발에 집중되고 있다. PC는 고분자 물질을 콘크리트 구조체와 복합체를 구성하게 함으로써 고강도 또는 초고강도 콘크리트로 전환되며, 방수성, 내부식성, 내화학적 등 고분자물성을 포함하는 신소재 건축 재료로서 복합체 제조방법에 따라 다양하게 분류된다[4].

고분자 함침 콘크리트의 물성을 결정하는 주요 인자는 사용된 고분자의 성분과 조성, 공시체에 침투된 단량체의 양, 그리고 균질한 중합과 평균중합도 등이다.

### 2.1. 단량체의 물성

고분자 단량체의 성분 및 조성은 고분자 함침 콘크리트 복합체가 갖는 물성의 중요한 인자이다. 콘크리트 내에서의 중합이 용이하고 압축강도, 휨강도 등 용도에 적절한 물성을 갖는 단량체의 선정이 중요하다. 지금까지의 연구에 의하면 아크릴계수지인 메틸메타아크릴레이트(MMA)가 적당한 것으로 알려졌다[1,3,4]. 아크릴계수지는 중합

조건이 비교적 온화하고 유리전이온도가 낮아서 PIC제조에 많이 활용되고 있으나 콘크리트와 같은 강알칼리성 물질에서는 중합중간체인 라디칼이 억제되어 중합이 불균일하게 일어나는 단점이 있다. 이 밖에도 콘크리트에 적용이 적합한 후보물질로는 styrene, urethane, polyol, polyester, epoxy 수지 등 유기물과 sulfur, silicon oil, silane 등 무기물이 있다. 그러나 축중합이 일어나거나, 중합온도가 높은 물질을 중합 중에 콘크리트 공시체의 물성이 열화될 수 있으므로 대부분 100 °C 전후의 중합온도를 갖는 물질을 선정한다. 선행 연구 결과로부터 스티렌은 MMA보다 중합온도가 높게 요구되지만, 비교적 용이한 중합조건을 갖고 있고 다른 성분의 단량체와 공중합이 용이하기 때문에 PIC제조를 위하여 적당할 것으로 사료된다[4]. 따라서 본 연구에서는 스티렌/MMA를 중량비 1:1로 혼합하여 사용하였다.

### 2.2. 침투량과 침투깊이

PIC 제조를 위하여 사용되는 콘크리트 공시체는 macro pore, micro pore 등 다양한 크기의 기공들이 분포되어 있다. 일반적으로 콘크리트의 공극률은 사용된 골재의 크기에 따라 10%부터 30%까지 광범위하게 분포되어 있다. 흡수되는 단량체의 양과 깊이는 함수율과 기공의 크기와 분포, 모세관 응력에 따라 결정된다.

침투되는 깊이는 다음의 capillary equation으로 표현 될 수 있다. 즉 모세관에 작용되는 힘 h보다 큰 압력이 필요하므로 가능하면 작은 표면장력과 큰 기공 크기가 요구된다.

$$h = \frac{2r}{\rho g r}$$

침투량을 산정할 수 있는 식은 Darcy와 Poiseuille's 법칙을 들 수 있다.

$$Q = \frac{KA\Delta P}{\eta L} \left( \begin{array}{l} K = \text{침투계수} \\ \eta = \text{점도} \\ L = \text{모세관의 길이} \\ A = \text{모세관의 단면적} \\ \Delta P = \text{압력차} \end{array} \right)$$

이상의 이론을 근거로 선행 연구에서 개발된 단량체를 콘크리트 표면으로부터 침투시키는 3가지 방법이 개발되었다[3,4]. 즉, (1) 단순함침법(surface-drying and simple impregnation technique: SI)은 개시제를 용해한 단량체를 넣은 수조에 공시체를 담가서 단순하게 침투시키는 방법, (2) 단량체의 운동에너지를 증가시켜 표면장력을 감소시키고, 침투계수를 증가시키는 초음파주사 함침(impregnation with ultrasonic vibration: UI), (3) 기공 내의 기체를 제거하여 기공 내외의 압력차를 증가시켜 침투량을 증가시키는 진공탈기(impregnation with degassing using vacuum pump: VI)법 등이 있다. 이 중 진공탈기법은 단량체의 기공안의 공기압에 의한 침투량의 감소가 있을 수 있기 때문에 진공탈기로 먼저 공기를 제거해 줌으로 단량체의 침투율을 최대화시킬 수 있다. 이밖에 초음파 주사법은 사용이 간편하고 현장에 적용하기 쉽기 때문에 경제성이 높을 것으로 사료된다. 더욱이 단순침지 방법은 콘크리트 기공에 존재하는 공기 등에 의해 단량체의 침투가 억제됨으로 침투율이 가장 낮게 나타난다[2-4].

### 2.3. 중합반응

선행 연구로부터 단량체의 물성 특성은 MMA/스티렌의 질량비 1:1이 비교적 우수한 것으로 밝혀졌다. 따라서 본 연구에서도 MMA/스

티렌을 1:1로 혼합하여 사용하였으며 이들의 공중합체 형성은 TPD/DSC 실험을 통하여 확인한바 있다[3,4]. 콘크리트 기공내부에서 라디칼 중합반응으로 일어난다. 라디칼의 생성은 단량체에 포함된 개시제의 열분해에 의하여 시작되는데 단량체 라디칼이 연쇄적으로 생성되는 전개반응과 긴 사슬의 고분자 라디칼들이 생성되는 사슬 전달 단계 그리고 고분자로 생성되는 종결 단계를 거치면서 반응이 종료된다. 중합반응에서의 주요 변수는 반응온도, 개시제의 종류 및 농도, 단량체의 종류 및 농도 등이 있으며, 콘크리트의 산도와 억제제의 존재여부 등 여러 가지 부수적 반응조건들이 작용한다[4].

개시제로는 benzoyl peroxide (BPO), tert-butyl hydroperoxide, di-tert-butyl peroxide, acetyl peroxide, bis-p-bromobenzoyl peroxide, Cumene hydroperoxide,  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile (AIBN),  $\alpha, \alpha'$ -azobismethyl isobutylate 등이 있으며, 선행 연구결과로부터 AIBN 1 wt%를 사용하였다[3,4,7]. 개시제의 분해와 단량체의 라디칼 생성은 60 °C 내외의 가열이 필요하며 X-ray나 마이크로파와 같은 복사에너지의 이용이 가능하다. 일반적으로 마이크로파는 적외선과(Infrared irradiation)와 라디오파(Radiowave irradiation)의 중간대역으로 300~300000 MHz의 진동수, 1 mm~100 cm의 파장을 갖는 전자기파를 마이크로파라고 한다[9].

본 연구에서 사용한 마이크로파 중합 반응기는 400~1600 W로 조절이 가능하고 2450 MHz로 복사 에너지를 방출하여 시료 및 용매 중의 극성 또는 이온성 물질에 초당  $2.45 \times 10^9$  회의 회전 혹은 진동운동을 일으키며 이때 발생하는 마찰열에 의하여 신속한 온도 상승이 이루어진다. 마이크로파 가열의 과정은 혼합물로 존재하는 분자와 직접 반응하면서 극성물질의 쌍극자 회전과 이온성 전도를 유발시켜 물질을 신속하게 국소 강열하게 한다. 쌍극자 회전은 마이크로파 전기장의 빠른 변화에 따른 극성분자들이 정렬하려고 하는 상호작용이다. 따라서 분자의 회전 운동으로 인해 에너지의 전달이 이루어지는 것이다. 또한 열을 전달하는 방법은 이온성 전도이다. 이것은 가열되는 물질에 존재하는 자유 이온 또는 이온을 가진 종이 전기장의 빠른 변화에 따라 물질들의 이온 운동을 야기 시킨다. 이때 생긴 고온을 순간적으로 시료에 전달하여 반응물의 전이 상태 비율을 높여 더 많은 반응물들이 활성화 에너지 이상의 에너지를 흡수하여 반응시간이 단축되며 지속적인 가열에 의해 수득율이 높아져 반응속도가 약 10배~1000배 빠르게 된다[5]. 마이크로파를 이용한 중합공정은 주로 무개시제 중합에 실험적으로 활용되어 왔으며, 대부분 액상 및 기상의 개시제 열중합이므로 장치의 복잡성과 경제성으로 인하여 국내에서는 거의 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이다[5,9,12].

### 3. 실험

#### 3.1. 재료 및 장치

Precast 콘크리트 공시체는  $210 \text{ kg/cm}^2$ 인 직경 10 cm, 높이 20 cm에 원통형 표준공시체를 사용하였고, 단량체로는 삼전 화학의 스티렌과 MMA를 1:1 질량비로 사용하였으며, 개시제로는 삼전 화학의 AIBN (단량체의 1 wt%)을 사용하였다. 콘크리트 공시체의 건조를 위하여 삼우과학의 적외선 대류형 건조기를 사용하였다. 건조기의 최대 온도는 300 °C이고 공시체의 건조를 위한 사용온도는 승온속도 1 °C/min 로 120 °C에서 7 h 건조 하였다. 공시체의 단량체 침투를 위한 함침 장치는 세 가지 유형으로 제작하였다. 단순 함침 장치는 30 × 30 cm 크기의 교반기가 달린 스테인리스 스틸 수조이다. 초음파 함침 장치(UI)는 단순 함침장치 크기의 수조에 J·P, SELECTA의 초음파

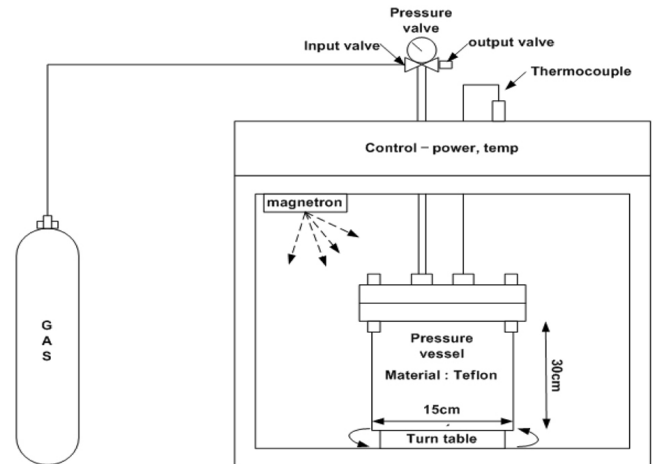
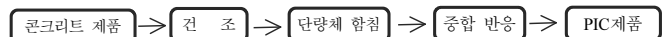


Figure 1. Microwave Reactor.

장치(20 kHz, 10~150 W)를 부착하여 사용하였고 초음파에 의한 온도 상승을 방지하기 하기 위하여 condenser를 수조 외부에 설치하여 온도 조절이 가능하도록 하였다. 또한 진공함침장치(VI)는 단순함침장치(SI) 같은 크기의 자켓형 부착식 용기에 mechanical vacuum pump를 부착하였고 한쪽 방향에서 단량체의 유입밸브를 달아서 진공 감압에 의한 공시체의 degas 후 단량체가 유입되도록 하였다. 압력계, 온도계, 유량계를 부착하여 함침조 내에서 온도 압력, 유량을 측정할 수 있도록 하였다. 기존의 열중합 반응기는 대류형 적외선 열중합 반응기를 사용하였으며, 승온속도를 1 °C/min로 조절하였다. 중합온도는 60 °C부터 120 °C 내에서 조절하였으며 반응 표준 온도는 80 °C에 고정하였다. 본 연구에서 제작한 마이크로파 중합 반응시스템은 power source로 CEM사의 microwave (MARS Synthesis, 1600 W, 2450 MHz Figure 1 참조) chamber를 사용하였다. chamber 상부에 magnetron이 부착 되었고 하부는 회전판이 부착 되었다. chamber 내부에 테프론 재질로 제작된 15 cm × 30 cm 크기의 중합조를 제작하여 설치하였으며 고압질소가스 및 액체주입용 관을 연결하여 반응기 내의 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 또한 내부에는 온도 센서를 부착하여 반응기 내부의 온도를 제어하도록 하였다. 이 반응시스템은 중합과정 중 단량체의 증발을 방지하고 균질한 중합을 위하여 반응기 내부압력을 액체인 물과 불활성 가스인 질소로 조절할 수 있도록 하였다.

#### 3.2. 제조공정

본 연구에서의 PIC 제조공정은 다음과 같다.



즉 precast 콘크리트 공시체를 표준시방서에 의거하여 일정강도로 제작한 후 120 °C에서 7 h 이내에서 건조하였다. 고온에서의 건조는 콘크리트 구조에 형성된 수화물의 이탈로 급격한 물성변화와 콘크리트 열화가 일어날 수 있으므로 조심해야 한다. 선행연구를 통하여 개발된 단량체 함침을 위한 3가지 함침공정을 조건별로 이용하여 비교하였다. 중합과정은 앞서 소개한대로 기존의 연 중합 방법과 본 연구에서 제작한 마이크로파 반응기를 사용하여 제작된 PIC의 물성을 비교하였다.

#### 3.3. 실험조건

시편은 미세 기공을 포함하고 있으며, 단량체의 침투량을 크게 하

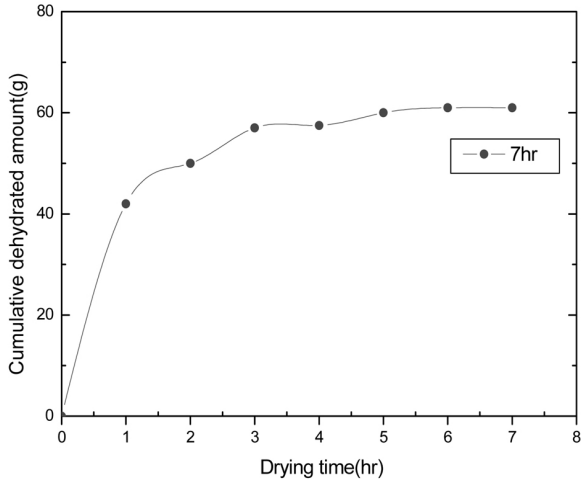


Figure 2. Dehydrated amounts in concrete on drying time (Temp : 120 °C).

기 위해 수분을 제거해 주는 방법으로 적외선 건조기를 사용하였으며 온도는 120 °C에서 7 h 건조시킨다. 또한 단량체의 침투 방법에 따른 침투량을 알아보기 위해 단순 함침 방법(SI), 초음파에 의한 함침 방법(UI), 진공 탈기 장치를 사용한 진공 탈기 방법(VI)을 사용하였다. 단량체는 스티렌 및 MMA를 1 : 1 (wt%기준)로 사용하였으며 개시제로는 AIBN (0.5, 1 wt%)을 사용하였다. 열중합과 마이크로파 중합을 비교하기 위해 열중합 반응기와 자체 제작된 마이크로파 반응기를 사용하였으며 마이크로파 반응기는 400 W에서부터 1600 W까지 변조가 가능하며 일반적인 반응조건 400 W, 2450 MHz에서 주로 사용하였다. Gel permeation chromatography (GPC)를 이용하여 중합도를 측정하였으며, 최적 반응조건을 표준제작조건으로 하여 함침량에 따른 기계적 강도를 측정 비교하였다. 공극부피는 Porosimeter를 사용하여 측정하였다. 제조된 PIC 물성평가를 위하여 만능시험기(UTM), SEM 등을 사용하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 콘크리트의 건조 특성

본 연구에서 사용된 성형 콘크리트는 모두 단량체 침투를 위하여 적외선대류 건조기에서 건조하였다. 콘크리트의 건조 특성은 콘크리트의 재령, 물/시멘트비, 양생조건, 콘크리트의 표면적, 골재물성 등에 의해서 약간 다르지만 본 실험에서는 표준 공시체(KS 210 kg/cm<sup>2</sup>)를 사용하였다. 콘크리트의 건조 특성을 알아보기 위하여 120 °C 건조기에서 7 h 동안 건조 실험을 하였다. 그 결과 Figure 2에서 보는 바와 같이 4 h 이후에는 건조량이 일정하게 유지되는 것으로 나타났다.

#### 4.2. 콘크리트에 단량체 침투 조건에 따른 영향

전술한 바와 같이 공시체의 침투조건은 압력, 표면장력, 기공크기 등에 영향을 받는다. 본 연구에서는 표준 단량체의 침투 조건을 이들의 변수를 고려하여 단량체 용액에 공시체를 함침 시킨 SI와 단량체의 확산계수 및 입자 모델링을 가속시키기 위하여 초음파 가속 시스템을 적용한 UI 그리고 공시체를 감압하여 degas한 후 함침 시킨 VI을 제안하여 실시하였다. 초음파는 500 W의 진동자에 주파수 20 kHz를 사용하였고 탈기조건은 감압 용기에 기계 확산 펌프(mechanical diffusion pump)로 30 min간 감압한 후 함침하였다.

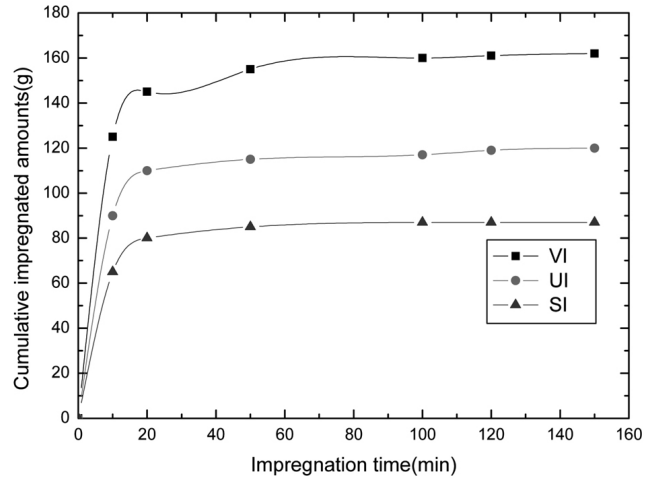


Figure 3. Effect of impregnation conditions on monomer loading in concrete.

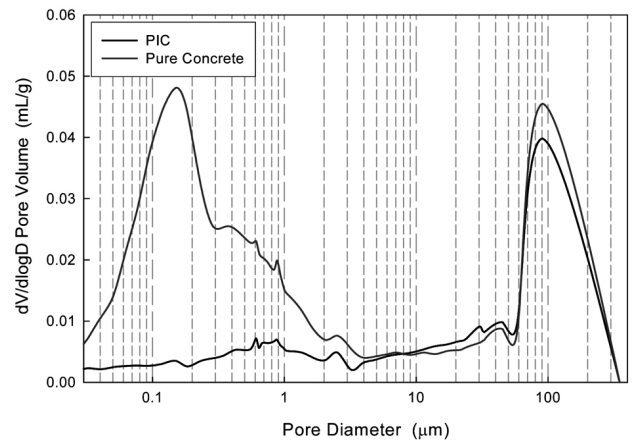


Figure 4. Pore size distribution and porosity of PIC.

Figure 3은 침투방법 즉 SI, UI와 VI 등에 따른 침투량을 측정한 결과이다. 침투는 약 120 min 안에 거의 모두 이루어지며, 전체 침투량의 95% 이상이 60 min 이내에 이루어진다. 건조한 공시체에 침투한 표준 단량체 MMA/스티렌의 최종 침투량은 VI가 161.4 g (콘크리트 중량의 8.9%), UI가 115.58 g (콘크리트 중량의 6.1%), SI가 97.41 g (콘크리트 중량의 5.2%)로 나타났다. 이 결과는 Darcy-Poiselle 식에서 나타난 바와 같이 기공에서의 압력차가 가장 큰 변수로 작용함을 알 수 있다.

#### 4.3. 콘크리트 기공분포의 특성

콘크리트 공시체와 PIC의 기공 분포의 변화는 PIC 물성해석에 매우 중요한 자료이다. 따라서 OPC와 PIC의 기공분포와 기공률을 측정하기 위하여 Porosimeter (60000 Psi)를 사용하였으며 그 결과는 Figure 4와 같다. 표준공시체의 기공들은 0.1 μm와 100 μm에 대부분 분포 되어 있으며 이들은 PIC로 제작하면 대부분 0.1 μm의 작은 기공들은 고분자에 의하여 메워지고 거대 기공분포는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이 결과에서 OPC의 기공률 17.3%에서 PIC의 기공률이 9.8%로 감소함을 나타냈고, PIC는 미세기공에 채워진 단량체들의 중합으로 이루어진다는 것을 알 수 있으며 골재 사이의 거대 기공은 그대로 남아 있다는 것을 알 수 있다. 또한 이를 확인하기 위하여 Figure 5는

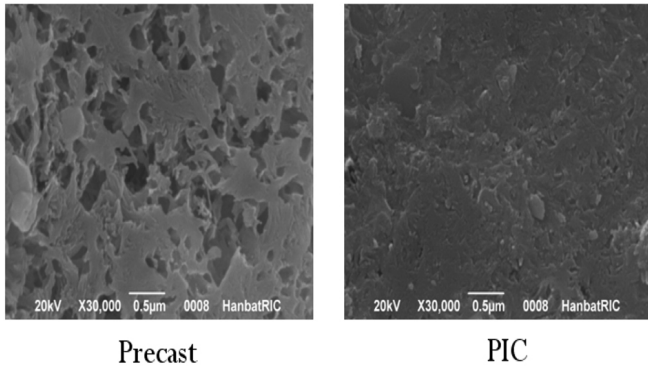


Figure 5. SEM photographs of PIC surface.

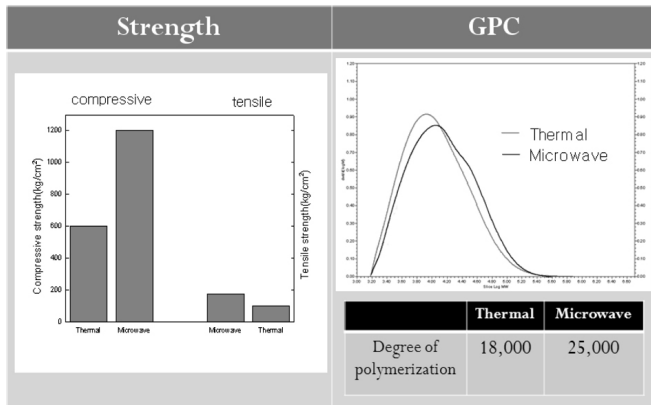


Figure 6. Effects of type of applied energy on polymerization.

SEM을 이용한 표준공시체와 PIC의 표면을 찍은 사진으로 거친 표면이 고분자 중합을 통해 매끄럽게 코팅이 되는 것을 보였고, 거대기공은 그대로 남아 있음을 알 수 있다.

4.4. 중합 방법에 따른 기계적 강도 특성 및 중합도

서론에서 전술한 바와 같이 PIC제조를 위한 기존의 열중합 공정은 불균질한 중합으로 인하여 PIC의 물성을 저하시키는 요인으로 지적되고 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 PIC중합 반응시스템을 마이크로파 반응기로 제작하여 기존의 열중합 시스템과 비교하였다. 비교 시료는 앞서 실험한 자료를 기초로 표준공시체의 건조(7 h), 함침(UI) 공정을 거쳐 제작되었으며, 이들의 압축강도, 휨강도를 비교하였고, GPC를 이용하여 중합도를 측정하여 확인하였다. Figure 6에 나타난 바와 같이 마이크로파 중합 반응기에 의하여 중합된 시료의 압축강도는 약 2배 이상 증가됨을 보였고, 휨강도도 마찬가지로 60 kg/cm<sup>2</sup>에서 200 kg/cm<sup>2</sup>으로 3배 이상 증가됨을 보였다. 특히 압축강도가 1200 kg/cm<sup>2</sup>까지 증가한 것은 표준공시체 210 kg/cm<sup>2</sup>보다 6배 정도 증가한 것으로 매우 우수한 콘크리트 물성을 나타내었다. 이는 마이크로파 중합반응기가 콘크리트 기공 내에서 온도구배를 없애고 가압시스템에 의한 단량체의 증발을 억제하여 중합 효과를 향상시켰기 때문으로 해석된다. 이를 확인하기 위하여 열중합과 마이크로파 중합 시료를 가지고 GPC를 통한 중합도를 비교한 결과(Figure 6) 평균중합도에 서로 큰 차이를 보였다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 열중합과 마이크로파 중합 즉 열중합에 의한 시료의 평균중합도는 18000에 비해 마이크로파 중합을 통하여 제작된 시료는 25000을 나타냄으로써 열중합에 비해 7000이 높게

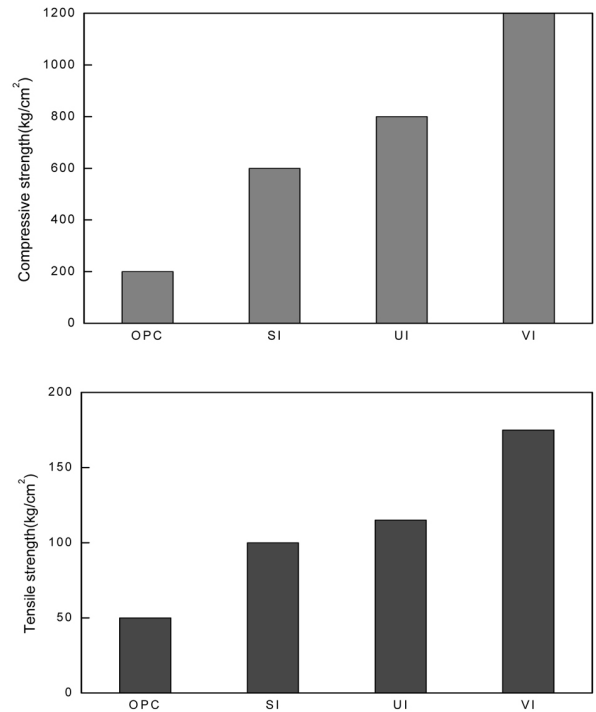


Figure 7. Effects of impregnation conditions on compressive and tensile strengths.

나음을 알 수 있다. 따라서 중합도 증가에 따른 기계적 강도의 증가가 이루어졌음을 알 수 있으며 균일한 중합이 PIC물성에 매우 주요한 변수임을 알 수 있었다.

4.5. 침투방법에 따른 PIC의 기계적 강도

PIC 제조과정 중 단량체의 침투량이 PIC물성에 영향을 미치는 주요인자다. 본 연구에서는 앞서 제시한 침투 방법에 따라 침투 시킨 후 개선된 중합시스템인 마이크로파 중합 반응기에서 중합하여 침투 방법에 따른 물성을 비교하였다. SI, UI, VI 등 3가지 침투방법으로 침투 시킨 후 중합반응에 의하여 제조된 PIC의 압축강도와 인장강도를 기존의 OPC와 비교하여 실험한 결과는 Figure 7과 같다. 여기서 OPC강도에 비하여 VI에 의하여 침투시켜 제조된 PIC의 압축강도는 1200 kg/cm<sup>2</sup> 이상으로 최적 공정으로 확인할 수 있으며, 이는 앞서 실험한 함침량 측정(Figure 3)에서의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 휨강도에서도 VI시료가 가장 우수한 것으로 OPC보다 300% 이상 증가함을 나타내었다. 마이크로파 중합시스템 도입으로 SI의 경우 압축강도는 300%, UI는 압축강도 400% 증가되며 VI의 압축강도도 600% 정도 높은 것으로 나타났다. 또한 인장강도는 150~300% 정도 향상되는 것을 알 수 있었으며 VI시료가 가장 우수함을 나타내었다. 침투 공정 중 SI 및 UI 공정도 마이크로파 중합 시스템과 결합함으로써 경우에 따라 경제성을 고려할 때 요구되는 물성에 따라서는 활용될 수 있는 공정으로 판단된다.

4.6. PIC의 내부식성 및 내 화학성

짧은 시간동안 부식성을 비교하여 물성을 비교하기 위하여 제조된 PIC의 산 용액에서의 콘크리트의 안정성과 화학약품에 대한 저항성을 알아보기 위하여 5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 제조된 PIC 시료를 담그고 14 일 동안 관찰하여 부식량을 측정하여 비교 하였다. 짧은 시간동안 부

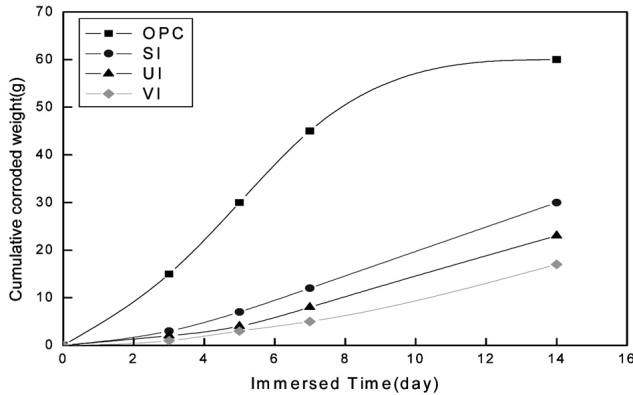


Figure 8. After dipping in 5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on dipping time, checking the corroded weight of the sample.

식성을 비교하기 위하여 매우 혹독한 조건에서 비교실험 하였다. Figure 8에서와 같이 5 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 담가 실험한 결과 PIC시료가 일부 부식현상을 나타내었다. OPC를 제외한 대부분의 시료는 수 시간 내에서는 변화를 보이지 않았으며 강한 내 부식성을 보였다. 그러나 하루가 지나면서 부식량이 7%까지 상승하였다. OPC의 경우 수 시간 내에 콘크리트로서의 강도를 잃어버릴 수 있는 10% 이상의 부식량을 보였다. 그러나 pH 2 이하의 강산 용액에서 PIC의 내 화학성은 매우 강하게 나타났고 특히 가장 우수한 물성인 VI시료가 내화학성에서도 가장 우수함을 보였다. 전반적으로 OPC에 비하여 VI는 황산용액에 대한 저항성이 2배 정도 증가되며, SI와 UI는 1.4~1.7배 향상됨을 알 수 있다. 이는 일반적 바닷물에서의 내구성 등 온화한 조건에서는 그 물성 차이가 매우 크게 나타날 것으로 사료되며, 고분자가 콘크리트기공 내의 표면을 코팅함으로써 콘크리트 구조를 보호해준 결과로 해석된다.

## 5. 결 론

마이크로파를 이용한 MMA/스티렌 공중합에 의한 새로운 고분자 함침 콘크리트 제조 기술 개발을 위하여 기존의 열중합 방법과 비교하여 연구한 결과는 다음과 같다. 즉 마이크로파에 의한 중합방법으로 제조한 공시체의 PIC가 열중합에 의한 제조된 것보다 보다 공중합체로서 중합의 균질성을 보였고, 마이크로파의 최적조건 400 W, 2450 MHz에서 평균중합도 25000에 도달하여 열중합보다 30% 이상의 분자량이 증가하였다. 또한 공시체 OPC의 압축강도 210 kg/cm<sup>2</sup>에서 마

이크로파에 의한 최적 조건에서 고분자 함침 콘크리트의 압축강도는 1200 kg/cm<sup>2</sup>로 6배가 증가하였으며 휨강도도 3배 이상 증가하였다. 고분자 함침 콘크리트의 기계적 강도 증가는 함침량과 중합도에 크게 영향을 받았으며 VI에 의한 함침이 가장 효과적이었다. 중합조에서 함침된 단량체의 증발현상은 매우 중요한 문제점으로 대두 되었으며, 반응기 내의 압력을 질소분위기 2기압을 유지함으로써 증발을 억제할 수 있었다. 제조방법에 따른 고분자 함침 콘크리트의 황산용액 내에서 내 부식성 내 화학성 등을 평가한 결과 시료의 중합도 및 기계적 강도와 일치하였으며 이는 SEM 사진에서의 코팅 상태에서도 확인 할 수 있었다. 이상의 결과로부터 고분자 함침 콘크리트의 물성은 마이크로파를 이용하여 기존의 열중합 방법보다 매우 우수한 효과를 얻을 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 건설교통부 건설기술혁신산업(Microwave 및 X-ray를 이용한 고분자 침투콘크리트의 제조 공정개발)의 연구비 지원에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. Chandra and Y. Ohama, POLYMERS in CONCRETE, CRC Press (1994).
2. W. Han and E. W. Brooman, *Cem. Concr. Res.*, **23**, 640 (1993).
3. W. M. Lee, H. Y. Cho, and Y. S. Bae, Research Report of Kyung Dong Engineering Co. Ltd (1997).
4. W.-M. Lee, H.-Y. Cho, and Y.-S. Bae, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 646 (1998).
5. W.-I. Kim, S.-B. Lee, and I.-K. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 706 (2000).
6. C.-H. Chen, R. Huang, J. K. Wu, and C.-H. Chen, *Construction and Building Materials*, **20**, 706 (2006).
7. D. W. Fower, *Cement and Concrete Composites*, **21**, 449 (1999).
8. M. A. Pindado, A. Aguado, and A. Josa, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1077 (1999).
9. Y. Ohama, *Prof., Dr. Eng. Advn. Cem. Bas. Mat.*, **5**, 31 (1997).
10. A. Lagha, S. Chemat, P. V. Bartels, and F. Chemat, *Analysis*, **27**, 452 (1999).
11. A. Colak, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1539 (2001).
12. M. Rahman, M. A. Mansur, L. K. Lee, and J. K. Lum, *International J. Machine Tools & Manufacture*, **41**, 431 (2001).