

굳지 않은 MMA개질 UP 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 미치는 온도와 결합재의 영향

Effects of Temperature and Binder Components on Working Life of Fresh MMA Modified UP Polymer Concrete

연정흠 Yeon, Jung Heum | 정회원 · 미국 텍사스대 교통연구센터 박사후연구원 · 공학박사 (E-mail : jyeon@utexas.edu)
현상훈 Hyun, Sang Hoon | (주) 아이콘텍 이앤씨 사원 · 공학석사 (E-mail : czcbbm@naver.com)

ABSTRACT

PURPOSES : This study deals with the working life of polymer concrete, which is typically used as a repair or overlay material for portland cement concrete pavements.

METHODS : In the scope of this study, laboratory testing was conducted on fresh MMA modified UP polymer concrete, which uses an MMA monomer for viscosity adjustment and strength improvement of UP resin. The experimental variables were temperature (-20 to +20°C) and binder components (MMA, MEKPO, and DMA).

RESULTS : The result showed that the optimum binder ratios for polymer concrete production were 12, 11, and 10 wt.% when the MMA contents were 20, 30, and 40 wt.%, respectively. The working life of polymer concrete depending on temperature and binder components could be expressed by a logarithmic functional formula. The coefficient of variation for each binder component was the highest for DMA content while the lowest for MEKPO content. Also, the contents of each binder component for ensuring the working life of 60 minutes were proposed.

CONCLUSIONS : Ultimately, the present study derived a linear regression equation estimating 60 minutes working life based on the setting times of each binder component.

Keywords

polymer concrete, unsaturated polyester resin, MMA monomer, working life, binder component

Main Author : Yeon, Jung Heum
Center for Transportation Research, The University of Texas at
Austin, 1616 Guadalupe St. Suite 4.232, Austin, Texas 78701, USA
Tel : +1 512 232 3141 Fax : +1 512 232 3153
email : jyeon@utexas.edu

International Journal of Highway Engineering
<http://www.ksre.or.kr/>
ISSN 1738-7159 (Print)
ISSN 2287-3678 (Online)

1. 서론

폴리머 콘크리트는 보통 콘크리트의 결합재인 시멘트 수화물 대신에 열경화성 수지와 같은 폴리머로 결합재가 치환된 복합재료로서, 상온에서 1~2시간 내에 굳는 속경성 재료이기 때문에 현장 타설 시 노동력을 절감 시

킬 수 있고, 공장제품 제조 시 생산성을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다(Chandra 등, 1994).

주된 용도는 노후되거나 파손된 콘크리트 포장 도로의 덧씌우기와 같은 현장시공용으로 많이 이용되며, (Kim 등, 2009; Kim 등, 2010; Jeong 등, 2011) 하수관, 맨

홀 및 소형 수리구조물과 같은 공장제품 제조용으로도 이용된다(Ahn, 2006; Kobayashi 등, 1984). 또한 도로 나 보도용 투수성 폴리머 콘크리트도 개발되고 있다(Choi 등, 2010; Sung 등 2011).

폴리머 콘크리트용 결합재로는 에폭시(epoxy)수지, 불포화 폴리에스터(unsaturated polyester : UP)수지, 퓨란(furan)수지, PMMA(polymethyl methacrylate) 수지 등이 이용되고 있으며, 이 가운데 범용화 되어 있는 것이 UP 수지이다.

UP 수지는 저렴한 가격, 빠른 경화시간, 높은 강도, 용이한 경화시간 조절 등의 장점을 가지고 있지만, 경화 수축이 크고 상온(25°C)에서 300mPa·s의 높은 점도를 갖고 있어 작업성이 떨어지는 단점이 있다.

점도를 낮추기 위해 스티렌 모노머(styrene monomer)를 사용할 수 있으나 경화수축을 줄일 수 없고, 강도가 저하하는 문제점이 발생한다. 따라서 스티렌 모노머 대신에 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate : MMA) 모노머를 사용하면 위와 같은 문제점을 해결할 수 있음과 동시에 저온에서도 높은 강도를 얻을 수 있다.

이와 같은 작업성 확보와 함께 중요하게 취급되는 굳기 전 성질 중의 하나가 사용가능시간(working life)의 확보 문제이다. 특히 상온에서는 사용가능시간의 확보가 용이하나 저온에서는 경화반응이 늦게 일어나기 때문에 사용가능시간의 확보가 어렵다.

폴리머 콘크리트의 사용가능시간은 결합재의 경화시간에 영향을 크게 받으며, 이것은 촉진제와 가교제의 양이 많아질수록 온도가 올라갈수록 짧아지게 된다(Kobayashi 등, 1984). 이러한 사용가능시간에 영향을 주는 요소는 개시제-촉진제의 비율과 양, 온도, 골재의 종류와 입도 등이며 가장 큰 영향을 미치는 것은 개시제와 촉진제이다(Haddad 등, 1983). 시멘트 콘크리트에서도 응결시간은 물-결합재비, 온도, 시멘트의 양, 혼화제의 종류와 양, 시멘트의 조성 등의 영향을 받는다(Brooks 등, 2000).

폴리머 콘크리트의 사용가능시간 측정법은 아직까지 물리적인 방법에만 의존하고 있으나, 시멘트 콘크리트의 경우는 근년에 이러한 응결시간을 측정하는 방법으로 초음파시험법, 전자주사현미경법, P-wave 속도를 이용한 Impact-Eco 방법 등 새로운 기술이 이용되고 있다.(Subramaniam 등, 2005; Emmanuel 등, 2002; Pessiki 등, 1988)

이 연구에서는 적정 결합재량을 결정하고, 온도(20, 10, 0, -10, -20°C)와 결합재의 구성 요소인 MMA 함

량(20, 30, 40wt.%), MEKPO(1, 1.5, 2phr) 및 DMA(0.1, 0.5, 1, 2, 3phr)의 첨가율을 변수로 하여 결합재의 경화시간 및 폴리머 콘크리트의 사용가능시간을 실험적으로 구명한다.

특히 각 구성요소의 값들을 알면 결합재의 경화시간 및 폴리머 콘크리트의 사용가능시간을 쉽게 예측할 수 있는 관계식을 제시함으로써 콘크리트 도로의 현장 보수나 공장제품 제조에 활용할 수 있는 기초자료를 제공코자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용재료

2.1.1. 결합재

(1) 불포화 폴리에스터(UP) 수지

UP 수지는 그 구성분자의 포화된 모노머(monomer)가 에스테르(ester) 결합으로 중합된 고분자 화합물이다. 이것은 취급이 용이하고, 경화제 및 촉진제의 양에 의해 경화시간을 용이하게 조절할 수 있다.

본 실험에서 사용된 UP 수지는 한국의 A사에서 생산된 것으로서 코발트계 경화촉진제가 첨가되어 있는 올소타입(ortho type)이며, 그 성질은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of UP Resin

Density (25°C)	Viscosity (25°C, mPa·s)	Acid Value	Styrene Content(%)
1.13	300	20.0	40

(2) MMA 모노머

MMA 모노머는 저온에서 라디칼 중합(radical polymerization)을 하면 고분자 사슬 구조가 연속된 규칙성을 나타내는 신디오타틱(syndiotactic) 구조의 비율이 증가하는 특성을 가지고 있다. 이 실험에서는 MMA 모노머는 UP 수지에 대해 일정한 비율로 혼합하여 사용하였으며, 그 성질은 Table 2와 같다.

Table 2. Properties of MMA Monomer

Density (25°C)	Viscosity (25°C, mPa·s)	Molecular wt. (g/mol)	Appearance
0.942	0.56	100	Transparent

(3) 개시제(MEKPO)

개시제는 초기에 경화반응을 일으키는 역할을 하며, 촉진제가 첨가된 UP 수지는 개시제만 첨가되면 경화반

응이 일어난다. 개시제로서는 MEKPO(methyl ethyl ketone peroxide) 55%인 DMP 용액이 이용되었으며, 그 성질은 Table 3과 같다.

Table 3. Properties of Initiator(MEKPO)

Component	Viscosity (25°C)	Active Oxygen	Appearance
MEKPO 55% DMP 45%	1.12	10.0	Transparent

(4) 촉진제(DMA)

UP 수지와 MMA 모노머는 공중합 상태에서 개시제만 첨가하였을 경우 분자간의 반응속도가 매우 느려지기 때문에 경화반응을 빠르게 일어나게 하는 촉진제의 첨가가 반드시 필요하다.

이 실험에서는 저온에서도 중합반응(polymerization)을 잘 일으키는 DMA(dimethylaniline)를 사용하였으며, 그 성질은 Table 4와 같다.

Table 4. Properties of Accelerator(DMA)

Density (25°C)	Boiling Point (°C)	Melting Point (°C)	Molecular wt. (g/mol)	Appearance
0.942	193~194	1.5~2.5	121.18	Oily liquid

2.1.2. 골재 및 충전재

폴리머 콘크리트용 골재로는 규석을 분쇄하여 제조한 인조규사를 사용하였다. 인조규사는 구입과 입도조절이 용이하고, 골재의 수분함량 0.1%를 유지하기 위해 별도로 건조시킬 필요가 없기 때문에 널리 사용된다. 이 실험에 골재로 사용된 규사의 물리적 성질은 Table 5와 같다.

Table 5. Physical Properties of Aggregate

Size (mm)	Apparent Density	Unit wt. (kg/m ³)	Fineness Modulus	Water Content (%)	Organic Impurities
0.08~5	2.64	1,648	3.09	< 0.1	Nil

한편, 폴리머 콘크리트 결합재는 액상이기 때문에 페이스트 형태로 만들어 골재 사이의 공극을 채워주기 위해서는 충전재가 필요하며, 이것은 결합재의 증량 및 강도 향상에 기여하게 된다. 이 실험에 사용된 충전재는 중질탄산칼슘이며, 물리적 성질과 화학적 성분은 Table 6 및 7과 같다.

Table 6. Physical Properties of Heavy Calcium Carbonate

Specific Gravity (gr/cc)	Absorption (cc/gr)	Water Content (%)	pH	Mean Grain Size (μm)	Retained Percentage pf 325 Mesh Sieve
0.75	0.20	≤0.3	8.8	13	0.03

Table 7. Chemical Composition of Heavy Calcium Carbonate

(Unit : %)

CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Lgnition Loss
53.7	0.25	0.09	2.23	0.66	42.4

2.2. 시험 방법

2.2.1. 배합비 결정

일반적으로 MMA를 결합재로 사용한 아크릴 폴리머 콘크리트를 제외한 대부분의 폴리머 콘크리트는 결합재의 높은 점도 때문에 시멘트 콘크리트 보다 워커빌리티가 떨어진다. 또한 폴리머 콘크리트는 사용가능시간이 짧기 때문에 워커빌리티도 단시간 내에 나빠지게 된다. 그리고 폴리머 콘크리트의 워커빌리티는 폴리머 결합재의 종류, 결합재의 조성, 결합재-골재의 배합비 및 양생 조건의 영향을 받는다(Chandra 등, 1994).

시멘트 콘크리트의 워커빌리티에 영향을 주는 요소에는 물의 양, 시멘트의 양, 골재의 성질, 혼화제 및 온도와 시간이며, 시험 방법에는 슬럼프 시험, 비베(vebe) 시험, 다짐계수 시험, 볼 관입 시험법 등이 있다(Li, 2011).

이와 같은 워커빌리티 문제는 폴리머 콘크리트 배합비 결정에 있어서도 매우 중요한 요소가 되므로 이 연구에서는 KS F 2476(폴리머 시멘트모르타르의 시험방법)에 규정된 플로우 시험에 의해 MMA 함량에 따른 결합재량의 범위 결정을 위해 예비시험을 실시하고, 그 결과로부터 도출된 결합재의 조성과 폴리머 콘크리트의 배합비는 Table 8과 같다.

Table 8. Binder Formulation and Mix Proportion of PC

Binder Content (wt.%)	Binder Formulation				Filler (wt.%)	Aggregate (wt.%)
	UP (wt.%)	MMA (wt.%)	MEKPO (phr*)	DMA (phr*)		
10	80	20			20	70
11	70	30	1, 1.5, 2	0.1, 0.5,	22	67
12	60	40		1, 2, 3	24	64

*phr : parts per hundred parts of resin

2.2.2. 결합재의 경화시간 측정

폴리머 콘크리트의 성질이 시멘트 콘크리트와 크게 다른 점 중의 하나가 사용가능시간이다. 폴리머 콘크리트는 시멘트 콘크리트에 비해 속경성이며, 결합재의 경화시간은 폴리머 콘크리트의 사용가능 시간과 관계가 깊다.

일반적으로 폴리머 결합재의 경화시간은 개시제와 촉진제의 첨가율로 조절할 수 있으며, 온도도 사용가능시간에 크게 영향을 미친다.

이 연구에서는 온도별로 MMA 함량, 개시제(MEKPO) 및 촉진제(DMA)의 첨가율에 따른 경화시간 변화를 측정하였다. 결합재의 경화시간은 개시제와 촉진제를 넣은 직후부터 발열온도가 정점에 도달할 때까지의 시간으로 하였다.

2.2.3. 폴리머 콘크리트의 사용가능시간 측정

사용가능시간은 폴리머 콘크리트를 타설 시 작업시간 확보 측면에서 중요한 요소이다. 폴리머 콘크리트의 사용가능시간 시험방법에는 관입법, 인발법, 감촉법이 있으나, 폴리머 결합재의 점도가 높아 작업성이 현저히 떨어지므로 사용가능시간 측정에는 관입법, 인발저항법보다 감촉법이 유리하다(Ohama, 1978).

이 연구에서는 KS F 2484(폴리에스테르 레진 콘크리트의 사용가능시간 측정방법)에 제시된 감촉법에 의해 측정하였다. 감촉법은 폴리에틸렌 필름에 굳지 않은 폴리머 콘크리트를 넣고 손가락의 감각에 의해 측정하는 방법이다

3. 결과 및 고찰

3.1. 적정 결합재량 결정

폴리머 콘크리트에서 적정 결합재 양을 찾아낸다는 것은 매우 중요한 일이다. 결합재 양이 너무 많으면 작업성은 좋아지나 폴리머의 양이 많이 소요되어 제조단가가 높아지고, 너무 적으면 폴리머의 양은 줄일 수 있으나 작업성이 나빠지게 된다.

일반적으로 폴리머 콘크리트는 폴리머 결합재의 높은 점도 때문에 시멘트 콘크리트 보다 작업성이 떨어지며, 이는 폴리머의 종류, 결합재의 조성, 결합재-골재 배합비 등의 영향을 받는다(Chandra 등, 1994). 그러나 작업성은 액상 폴리머의 점도 및 그 양에 가장 큰 영향을 받으며, 반죽질기에 좌우되므로 플로우 값을 측정하여 작업성을 판단한다.

이 연구에서는 주결합재인 UP 수지의 점도를 낮추고, 물성을 개선키 위한 개질제로 스티렌 모노머 대신에 MMA 모노머를 사용하였다. MMA 모노머의 함량에 따른 플로우 값 변동을 알아보기 위해 MMA 함량을 20, 30, 40wt.%로 하고, 결합재량을 11, 12, 13wt.%로 하여 플로우 값을 시험하였던 바, Fig. 1과 같다.

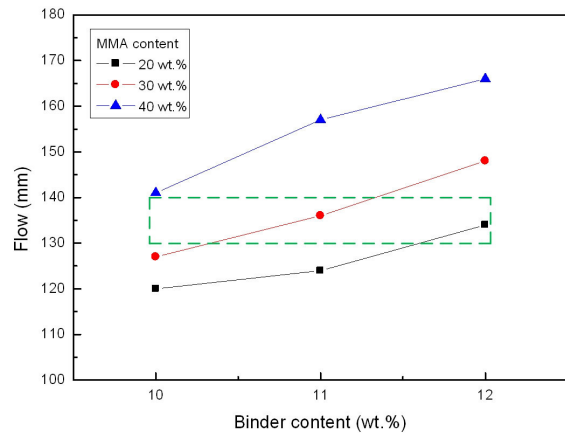


Fig. 1 Variation of Flow Depending on the Binder Content

이 결과에서 저점도인 MMA 함량과 결합재 양이 많아질수록 플로우 값이 증가하여 작업성이 좋아짐을 알 수 있다. 즉 MMA 함량 20wt.%일 때 결합재 양을 10wt.%에서 11, 12wt.%로 증가시켰을 경우 플로우 값은 121mm에서 124, 134mm로 증가하였다.

그리고 MMA 함량 30wt.%일 때는 결합재 양을 10wt.%에서 11, 12 wt.%로 증가시켰을 경우 플로우 값은 127mm에서 136, 148mm로 증가하였다.

또한 MMA 함량 40 wt.%일 때는 결합재 양을 10 wt.%에서 11, 12%로 증가시켰을 경우 플로우 값은 141 mm에서 157, 160mm로 크게 증가하였다. 시험결과 결합재 양이 11wt.% 이상일 때는 다소 많은 MMA 함량으로 인하여 플로우 값이 조금 크게 나타남을 알 수 있다.

폴리머 콘크리트를 현장에 적용함에 있어서 적절한 플로우 값은 130~140mm이다. 따라서 이 범위에 속하는 결합재 양을 Fig. 1에서 찾아보면, MMA함량 20wt.%일 경우 12wt.%, MMA 함량 30wt.%일 경우는 11wt.%, MMA 함량 40wt.%일 경우는 10wt.% 정도로써 이것을 적정 결합재 양으로 하는 것이 합당하며, 이것은 이 연구를 통해 얻어진 중요한 결과 중의 하나라고 하겠다.

3.2. 결합재의 경화시간

3.2.1. 온도의 영향

폴리머 결합재는 폴리머 콘크리트의 성질을 좌우하는

중요한 요소이다. 결합재는 대부분이 열경화성 수지로 서 경화시간(setting time)에 미치는 요인은 다양하나 타설온도, 양생온도 등 온도조건의 영향이 큰 것으로 알려져 있다(Haddad 등, 1983).

이 연구에서는 결합재의 경화시간에 미치는 온도조건의 영향을 구명하기 위하여 온도를 $-20^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$ 범위로 하고, MMA 함량과 MEKPO와 DMA의 첨가율에 따른 경화특성을 시험하였다. 여기서 주결합재로 사용

되는 재료의 어는점이 UP 수지는 -30°C 이고, MMA 모노머는 -48°C 이므로, 최저 온도로 설정한 -20°C 에서 경화하는 데에는 문제가 없을 것이나 상온에서 보다 경화반응이 늦게 일어날 것임은 예측할 수 있다.

Fig. 2는 결합재의 구성요소를 달리하였을 때, 온도가 결합재의 경화시간에 미치는 영향을 시험한 결과이다. 이 결과에서 결합재의 경화시간은 온도가 높아질수록 현저하게 짧아졌으며, MMA의 함량이 적을수록,

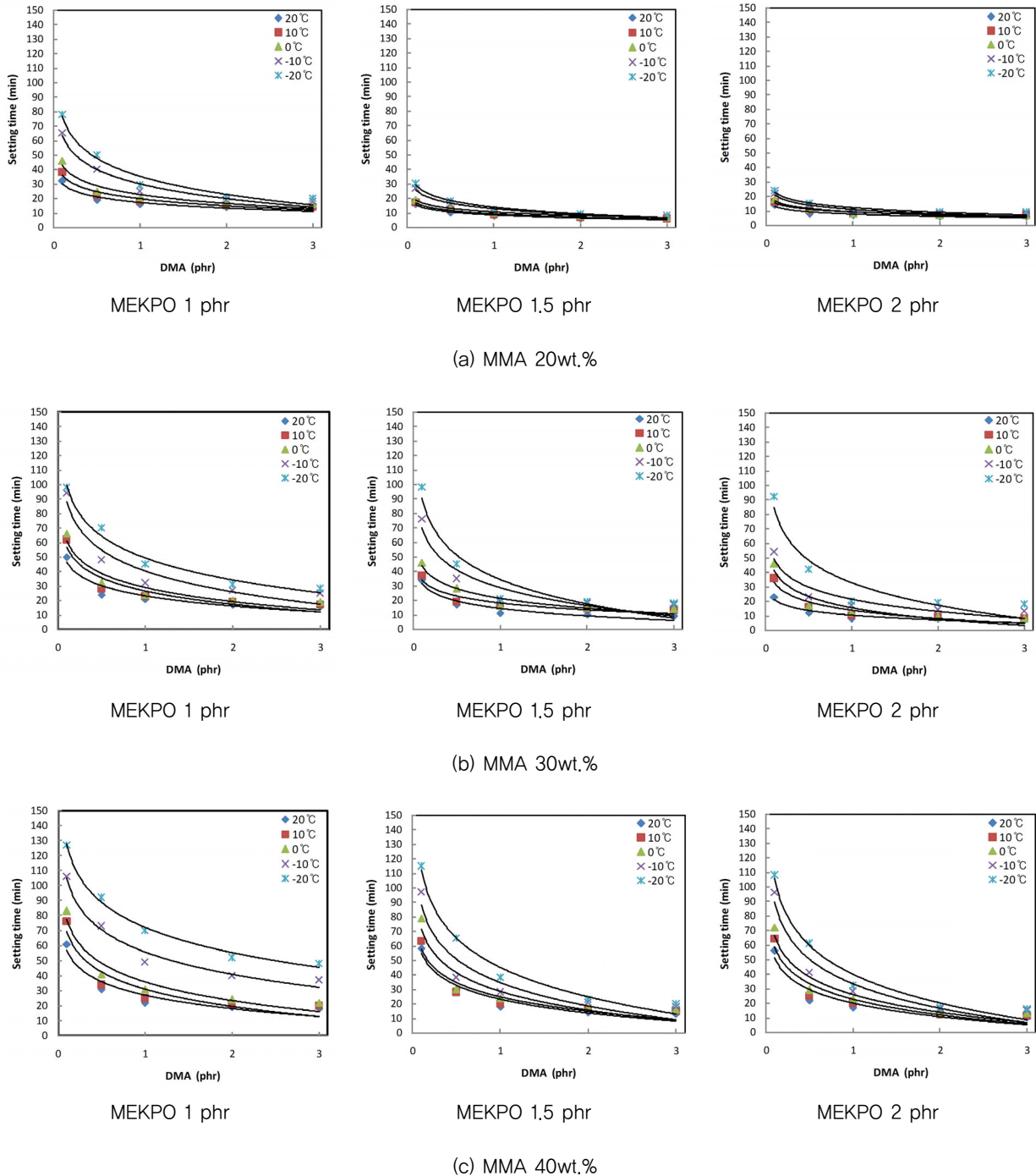


Fig. 2 Effects of MEKPO, DMA, and Curing Temperature on Setting Time of Binder

MEKPO와 DMA의 첨가율이 많아질수록 온도의 영향이 작아지는 것으로 나타났다.

이 결과에서 점도조절용으로 사용된 MMA는 경화시간을 지연시킴을 알 수 있다 그리고 MEKPO와 DMA 첨가율이 커질수록 온도의 영향이 작아진 것은 이들의 첨가율을 늘릴 경우 온도의 증가 없이도 분자운동으로 인한 에너지의 공급이 가능하기 때문이다.

온도에 따른 경화시간의 변화 경향을 구체적으로 살펴보면 20℃에서 약 6~61분인데 비해 10℃에서는 7~76분, 0℃에서는 7~83분, -10℃에서는 8~106분, -20℃에서는 9~127분으로 현저하게 길어짐을 알 수 있으며, 온도 20℃와 -20℃에서의 최대 경화시간은 약 2배 정도의 차이를 보였다.

한편 Table 9는 Fig. 2의 그래프를 로그함수식 $y = a \ln(x)b$ 로 나타냈을 때, 이 식에서의 상수(a, b)와 상관계수(R^2)를 산출하여 제시한 것이다. 이 식에 DMA 첨가율만 대입하면 각 온도조건에서의 경화시간을 추정할 수 있으며, 상관계수가 0.9 이상으로 나타나 이 연구에서 제시한 로그함수식을 적용하는데는 무리가 없을 것으로 판단된다.

Table 9. Parameters and Coefficients of Determination for Setting Time Predictive Equations

MMA (wt.%)	MEKPO (phr)	Temp. (°C)	Parameters for $y = a \ln(x)b$		R^2
			a	b	
20	1.0	20	-5.60	17.45	0.944
		10	-7.13	19.68	0.953
		0	-8.91	22.65	0.934
		-10	-14.5	29.90	0.971
		-20	-18.1	35.23	0.971
	1.5	20	-3.05	8.464	0.975
		10	-3.30	9.403	0.995
		0	-3.59	10.53	0.994
		-10	-5.72	12.82	0.970
		-20	-6.68	13.79	0.980
	2.0	20	-2.39	7.624	0.915
		10	-2.74	8.940	0.942
		0	-3.37	9.386	0.943
		-10	-4.30	10.96	0.935
		-20	-4.65	12.28	0.940
30	1.0	20	-9.97	23.19	0.908
		10	-13.1	26.63	0.908
		0	-14.0	28.82	0.920
		-10	-20.7	40.19	0.937
		-20	-21.7	49.15	0.980

30	1.5	20	-7.48	14.39	0.925
		10	-7.03	18.10	0.910
		0	-9.87	21.42	0.939
		-10	-17.8	28.69	0.907
		-20	-24.4	34.31	0.917
	2.0	20	-4.74	10.45	0.912
		10	-8.34	13.79	0.911
		0	-11.2	15.69	0.902
		-10	-12.1	21.27	0.903
		-20	-22.5	32.76	0.910
40	1.0	20	-12.9	27.09	0.926
		10	-16.6	31.18	0.905
		0	-18.1	35.82	0.942
		-10	-21.2	55.87	0.977
		-20	-24.2	71.97	0.992
	1.5	20	-13.6	23.11	0.946
		10	-14.3	24.95	0.917
		0	-18.5	28.72	0.900
		-10	-23.2	34.80	0.912
		-20	-29.1	45.18	0.982
2.0	20	-13.4	20.15	0.920	
	10	-15.6	22.62	0.927	
	0	-17.6	25.75	0.931	
	-10	-24.3	33.34	0.949	
	-20	-28.5	39.91	0.977	

3.2.2. 결합재 구성요소의 영향

폴리머 결합재의 경화에 영향을 미치는 요소로서는 온도도 중요하지만 결합재를 구성하는 요소들도 중요하다. 결합재의 종류, 결합재의 조성, 개시제-촉진제의 비율, 개시제와 촉진제의 양 등이 그것이다(Haddad 등, 1983; Kobayashi 등, 1984).

결합재의 구성요소인 MMA 함량, MEKPO와 DMA의 첨가율에 따른 온도별 경화시간 변화를 시험한 결과는 앞에서 언급한 Fig. 2와 같다.

이 결과에서 3가지 구성요소가 결합재의 경화시간에 미치는 영향을 살펴보면 다음과 같다. MMA 함량에 따른 경화시간을 보면 MMA 20wt.%에서 6~78분으로 짧았다. 이에 비해 MMA 30wt.%에서는 8~99분, MMA 40wt.%에서는 10~127분으로 경화시간이 길어졌다. 최대경화시간을 보면 MMA 함량 20, 30, 40wt.%일 경우 온도 20℃에서 각각 32, 50, 61분인데 비해 -20℃에서는 각각 78, 99, 127분으로 크게 길어짐을 알 수 있다.

MEKPO 첨가율에 따른 경화시간의 변화는 MEKPO

1phr일 때 13~127분이며, MEKPO 1.5phr일 때는 7~115분, MEKPO 2phr일 때는 6~108분으로 MEKPO 첨가율이 증가할수록 경화시간이 짧아졌다. MEKPO 첨가율이 1phr에서 1.5phr로 증가할 때 경화시간이 급격하게 짧아졌지만 1.5phr 이상에서는 완만하게 변화하였다.

DMA 첨가율에 따른 경화시간의 변화는 DMA 첨가율이 0.1phr 일 경우 14~127분, 0.5phr일 경우 8~92분, 1phr 일 경우 7~70분, 2phr 일 경우 6~52분, 3phr 일 경우 6~48분으로 DMA 첨가율이 증가할수록 경화시간이 짧아졌다. 특히, 경화시간이 길어지는 저온에서는 DMA 1phr 이상 첨가 시 경화시간이 급격히 짧아지는 경향을 보였다.

이상과 같은 결합재의 경화시간에 대한 구성요소별 변동성을 구명하기 위하여 225개의 시험 데이터를 가지고 변동계수를 분석하여 보았던 바 그 결과는 Table 10과 같다.

Table 10. Coefficients of Variation of Each Binder Component for Setting Time of Binder

Binder Component	Sum of Mean	Mean (\bar{x})	Standard Deviation (S)	Coefficient of Variation ($CV = \frac{S}{\bar{x}}$)
MMA	84.0	28.0	9.2	32.8
MEKPO	84.1	28.0	7.2	25.5
DMA	140.0	28.0	16.2	57.8

이 결과에서 변동계수는 DMA 첨가율, MMA 함량, MEKPO 첨가율의 순으로 나타나 촉진제에 의한 변동의 폭이 가장 크음을 알 수 있다. 특히 MMA 함량이 MEKPO의 첨가율보다도 변동성이 크게 나타났다는 점이 주목할 결과라고 하겠다.

3.3. 폴리머 콘크리트의 사용가능시간

3.3.1. 온도의 영향

폴리머 콘크리트의 사용가능시간은 결합재의 경화시간과 비슷한 경향을 보이며 상호 간에 관계가 깊다. 그리고 폴리머 콘크리트의 사용가능시간은 결합재의 경화시간에서와 같이 온도의 영향을 크게 받는다(Ahn 등, 2009). 시멘트 콘크리트에서도 온도가 증가함에 따라 응결시간은 짧아지게 된다(Eren 등, 1995).

이 연구에서는 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 미치는 온도의 영향을 구명키 위해 결합재의 구성요소를 변수로 하여 시험을 실시하였던 바 그 결과는 Fig. 3과

같다.

여기서 온도에 따른 사용가능시간의 변화 양상을 보면 20℃에서 9~66분인데 비해 0℃에서는 9~90분, -10℃에서는 15~123분, -20℃에서는 17~148분 이상이었다. 이 결과를 앞의 Fig. 2에 나타난 결합재의 경화시간과 비교해 보면 전체적으로 길게 나타났다. 특히 온도가 낮아질수록 결합재의 경화시간에서와 마찬가지로 폴리머 콘크리트의 사용가능시간은 급격하게 길어지는 경향을 보였다. 그러나 시멘트 콘크리트의 경우 온도가 23℃일 때 초기응결시간이 220~235분이라는 연구결과(Erdem 등, 2003)와 비교해 보면 매우 짧다는 것을 알 수 있다.

폴리머 콘크리트를 현장시공에 적용하기 위해서는 1시간이내의 사용가능시간을 확보해야 한다(Ohama, 1978). 그러나 -10℃, -20℃의 저온에서 MMA 함량 30, 40wt.%이면 확연하게 사용가능시간이 길어졌다. 특히 온도 -20℃에서 MMA 함량 40wt.%인 경우 MEKPO를 1.5phr 이하로 첨가한 때는 사용가능시간이 매우 길어지면서 양생은 되었으나 148분 이상으로 현장 적용이 어려운 것으로 나타났다

한편 혼화제 4가지를 사용한 시멘트 콘크리트의 응결시간에 대한 연구에서 관입저항 값은 양생시간에 대한 지수함수(exponential function)로 표시할 수 있다고 하였으나(Brooks 등, 2000), 이 연구에서는 검토결과 상관성이 낮아 적용이 불가능하였다.

따라서 이 연구에서는 Fig. 3의 그래프들을 로그함수식으로 회귀분석을 하였다. 그 결과는 Table 11과 같으며, 이 식들과 관련된 상수(a, b) 및 상관계수(R²)를 산출하여 제시하였다. 로그함수식에 이들 상수와 DMA 첨가율만 대입하면 각 온도조건에서의 사용가능시간을 추정할 수 있으며, 상관계수가 모두 0.9 이상으로 나타나 이 연구에서 제시한 로그함수식의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

Table 11. Parameters and Coefficients of Determination for Working Life Predictive Equations

MMA (wt.%)	MEKPO (phr)	Temp. (°C)	Parameters for $y = a \ln(x)b$		R ²
			a	b	
20	1.0	20	-4.86	29.62	0.961
		10	-5.48	32.03	0.995
		0	-9.18	36.18	0.968
		-10	-11.3	44.47	0.954
		-20	-9.75	60.25	0.996

(표 계속)

20	1.5	20	-2.51	12.99	0.962
		10	-2.98	14.88	0.984
		0	-3.72	16.70	0.948
		-10	-4.29	21.16	0.981
		-20	-5.24	26.13	0.982
	2.0	20	-2.28	10.73	0.902
		10	-2.96	11.49	0.942
		0	-3.18	16.03	0.971
		-10	-3.44	17.78	0.911
		-20	-4.97	20.00	0.938
30	1.0	20	-8.85	30.06	0.945
		10	-11.9	34.32	0.947
		0	-13.8	39.46	0.987
		-10	-17.7	52.72	0.967
		-20	-26.0	77.73	0.960
	1.5	20	-7.99	14.48	0.902
		10	-8.34	19.80	0.912
		0	-9.72	23.26	0.845
		-10	-19.9	33.21	0.950
		-20	-34.5	49.90	0.953
	2.0	20	-4.36	12.14	0.944
		10	-7.51	16.99	0.919
		0	-9.71	21.86	0.907
		-10	-13.6	27.70	0.952
-20		-23.4	35.14	0.918	
40	1.0	20	-12.5	33.38	0.941
		10	-14.5	39.11	0.906
		0	-18.5	47.54	0.959
		-10	-25.1	60.93	0.973
		-20	-32.3	113.0	0.956
	1.5	20	-12.1	29.64	0.923
		10	-15.1	33.34	0.938
		0	-19.6	37.86	0.954
		-10	-22.9	53.86	0.977
		-20	-28.2	96.59	0.978
	2.0	20	-11.2	28.10	0.917
		10	-14.2	30.97	0.913
		0	-17.8	35.11	0.907
		-10	-20.9	44.54	0.942
-20		-34.9	62.59	0.942	

3.3.2. 결합재 구성요소의 영향

폴리머 콘크리트의 사용가능시간은 현장적용에 있어서 대단히 중요한 요소이며, 온도와 함께 결합재의 구성요소도 중요하다. 특히 개시제와 촉진제의 비율과 첨가율이 중요하며, 본 연구에서와 같이 MMA를 UP의 물성개선훁용으로 사용한 경우 MMA 함량도 중요한 요소로 작용할 수 있다.

이 연구에서는 앞에서도 언급하였듯이 결합재의 구성요소를 MMA 함량, MEKPO와 DMA의 첨가율로 하고, 온도에 따른 폴리머 콘크리트의 사용가능시간을 시

험한 결과 Fig. 3과 같다. 이 결과에서 위의 3가지 구성요소가 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 미치는 영향을 분석하여 보면 다음과 같다.

MMA 함량에 따른 사용가능시간은 MMA 20wt.%에서 9~82분의 사용가능시간을 보였으나 30wt.%에서는 12~134분, 40wt.%에서는 19~150분 이상으로 사용가능시간이 길어졌으며, MMA 함량 20wt.%와 40 wt.% 일 때의 사용가능시간 차이는 2배 정도에 가까웠다.

MEKPO 첨가율에 따른 사용가능시간은 MEKPO 1phr일 때 25~150분이상이며, MEKPO 1.5phr일 때는 11~125분, MEKPO 2phr일 때는 9~117분으로 크게 짧아졌다.

DMA 첨가율에 따른 사용가능시간은 0.1phr일 때 18~150분 이상, 0.5phr일 때 12~148분, 1phr일 10~119분, 2phr일 경우 9~81분, 3phr일 경우 약 9~76분으로 DMA 첨가율이 증가할수록 사용가능시간이 짧아졌다. 특히, DMA 첨가율 1phr 이상 첨가 시 사용가능시간이 급격히 줄어드는 경향을 보였다.

이와 같은 폴리머 콘크리트의 사용가능시간을 앞에서 언급한 결합재의 경화시간과 비교해 보면 MMA함량에 따라서는 3~35분, MEKPO 첨가율에 따라서는 3~23분, DMA 첨가율에 따라서는 3~56분이 길어지는 것으로 나타났다.

그러나 Fig. 3의 (c)에서 볼 수 있듯이 MMA함량 40wt.%일 때 MEKPO가 1phr과 1.5phr이고, DMA가 0.1phr일 경우는 사용가능시간의 측정이 불가능했으며, 이 때문에 2개 데이터는 그림에 표시되지 않았다.

한편, 3가지의 결합재 구성요소가 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 미치는 변동성을 구명하기 위하여 223개(측정이 불가능한 2개 데이터 제외)의 시험 데이터를 사용하여 변동계수를 분석하여 보았던 바 그 결과는 Table 12와 같다.

Table 12. Coefficients of Variation of Each Binder Component for Working Life of Polymer Concrete

Binder Component	Sum of Mean	Mean (\bar{x})	Standard Deviation (S)	Coefficient of Variation ($CV = \frac{S}{\bar{x}}$)
MMA	112.4	37.5	10.6	28.3
MEKPO	112.1	37.5	9.6	25.8
DMA	187.8	37.5	14.3	38.1

이 결과에서 변동계수는 결합재의 경화시간에서와 마찬가지로 DMA 첨가율, MMA 함량, MEKPO 첨가율의

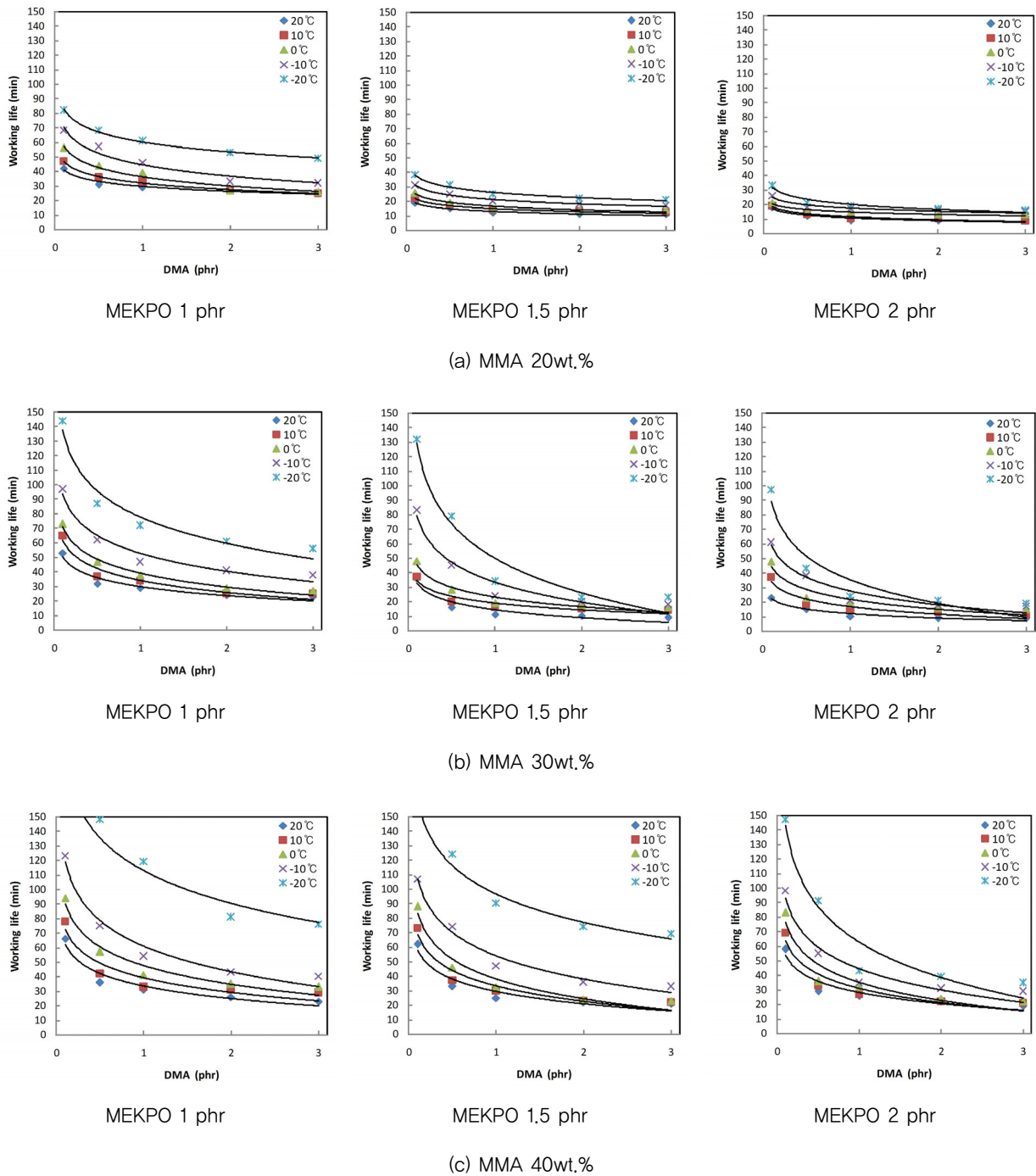


Fig. 3 Effects of MEKPO, DMA, and Curing Temperature on Working Life of Polymer Concrete

순으로 나타났다. 그러나 변동계수는 앞에서 논의한 결합재의 경화시간에서 보다 작게 나타났는데, 이는 결합재의 구성요소들이 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 민감하게 작용하지 않음을 보여주는 결과라고 하겠다.

3.3.3. 적절한 결합재 구성요소의 비율

이상에서 온도와 결합재 구성요소가 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 미치는 영향을 분석하여 보았다. 폴

리머 콘크리트를 현장에 시공하기 위해서는 사용가능시간을 60분 내외로 하는 것이 적당하다(Kobayashi 등, 1984). 따라서 여기서는 사용가능시간을 60분 내외로 확보하기 위한 구성요소의 비율을 구명하였다.

결합재로 MMA와 PMMA를 사용하였을 경우는 TMPTMA나 TTEGDA와 같은 반응성 첨가제를 사용하여야만 60분 이내의 가사시간을 확보할 수 있지만 (Kobayashi 등, 1984) 이 연구에서와 같이 주결합재인

UP에 MMA를 첨가하여 개질한 결합재의 경우도 적절한 양의 MEKPO와 DMA의 사용만으로 -20℃의 온도에서도 60분 이내의 사용가능시간 확보가 가능하다.

즉, 온도 -20℃에서 MMA 함량 20wt.%일 때는 MEKPO 1phr, DMA 2phr 이상을 첨가하면 60분 이내의 사용가능시간을 얻을 수 있고, MMA 함량 30wt.% 일 때는 MEKPO 1phr, DMA 3phr 이상, MMA 함량 40wt.%일 때는 MEKPO 2phr, DMA 1phr 이상 첨가하면 60분 이내의 사용가능시간을 얻을 수 있다.

이상에서 논의한 폴리머 콘크리트의 사용가능시간 시험 결과를 기초하여 60분 이내에서 사용가능시간을 확보하기 위한 온도별 결합재의 적정 배합비를 도출하여 본 바, Table 13과 같다.

이 결과를 이용하면 온도에 따른 MMA 함량, MEKPO와 DMA 첨가율 등을 용이하게 결정할 수 있을 것이며, 이러한 데이터는 현장 적용 시 유용하게 이용될 것이다.

Table 13. Optimum Binder Formulation to Obtain 60min. Working Life at Different Temperatures

Temp.(℃)	MMA (wt.%)	MEKPO	DMA
20	20	1	0.1
	30	1	0.1
	40	1	0.5
10	20	1	0.1
	30	1	0.5
	40	1	0.5
0	20	1	0.1
	30	1	0.5
	40	1	0.5
-10	20	1	0.5
	30	1	1
	40	1	1
-20	20	1	2
	30	1	3
	40	2	1

3.4. 결합재 경화시간과 폴리머 콘크리트 사용가능시간과의 관계

앞에서 언급하였듯이 결합재의 경화시간에 비해 폴리머 콘크리트의 가사시간은 훨씬 길게 나타났으며, 변동계수는 작게 나타났다. 이들의 관계를 좀 더 구체적으로 알아보기 위해 결합재의 경화시간과 폴리머 콘크리트의

사용가능시간에 대한 시험 데이터 223개를 가지고, 상관관계를 분석한 결과 Fig. 4와 같다.

상관관계 분석을 통해 얻어진 직선회귀방정식은 $y = 1.1566x + 5.924$ 이었으며, 상관계수 $R^2 = 0.867$ 로 나타났다. 이 결과에서 상관계수가 다소 낮게 나타난 것은 경화시간과 사용가능시간이 길어질수록 넓게 분산되기 때문이다.

그리고 데이터가 넓게 분산되는 원인은 결합재의 경화반응 보다 폴리머 콘크리트의 경화반응이 늦게 일어나기 때문인데, 이는 골재와 충전재의 조직 내부에 결합재를 넓게 분포시켜 결합재의 분자 간격이 멀어짐으로써 경화시간이 지연되는데 기인한다고 할 수 있다.

그러나 UP-MMA 폴리머 콘크리트 제조 시 결합재의 경화시간을 알면 60분 이내의 사용가능시간을 비교적 정확하게 추정할 수 있을 것이다.

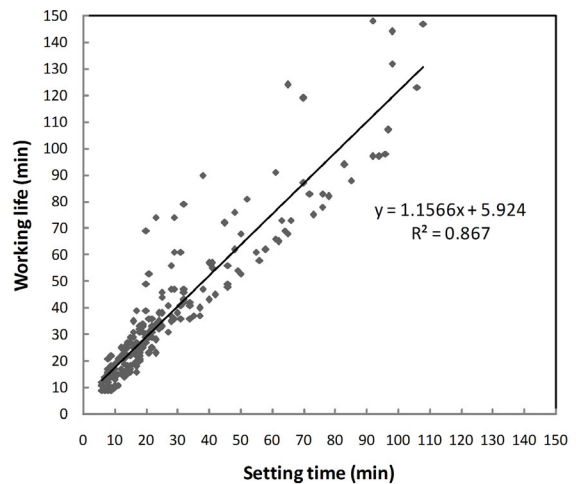


Fig. 4 Relationship Between Setting Time of Binder and Working Life of Polymer Concrete

4. 결론

이 연구는 콘크리트 도로의 보수나 덧씌우기용으로 이용되는 굳지 않은 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 관한 것으로서, 온도(-20~+20℃)와 결합재의 구성요소(MMA 함량, MEKPO 및 DMA 첨가율)의 영향을 실험적으로 구명한 것이며, 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 플로우 시험결과 저점도인 MMA 함량이 많아질수록, 결합재의 양이 증가할수록 플로우 값이 증가하였으며, UP-MMA 폴리머 콘크리트 제조 시의 적정 결합재량

은 MMA 함량 20wt.% 일 경우 12wt.%, MMA 함량 30wt.%일 경우 11wt.%, MMA 함량 40wt.%일 경우 10wt.%였다.

2. 온도와 결합재의 구성요소에 따른 결합재의 경화시간과 폴리머 콘크리트의 사용가능시간과의 관계는 로그함수식($y = a \ln(x)b$)로 나타낼 수 있으며, 이 식에서의 상수(a, b)와 상관계수(R^2)를 산출하여 제시하였다. 상관계수가 모두 $R^2=0.9$ 이상으로 나타나 로그함수식에 제시된 상수와 DMA 첨가율만 대입하면 각 온도조건에서의 사용가능시간을 추정할 수 있다.
3. 결합재의 구성요소별 변동계수는 결합재의 경화시간이나 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에서 모두 DMA 첨가율, MMA 함량, MEKPO 첨가율의 순으로 나타나 촉진제인 DMA의 영향이 가장 큼을 알 수 있다. 그러나 폴리머 콘크리트의 사용가능시간에 미치는 구성요소의 변동계수는 결합재의 경화시간에서 보다 작게 나타났다.
4. 폴리머 콘크리트의 사용가능시간 시험 결과를 기초하여 60분 이내의 사용가능시간을 확보하기 위한 온도별 결합재의 적정 배합비를 도출하여 Table 13에 제시하였으며, 이를 이용하면 온도에 따른 MMA 함량, MEKPO와 DMA 첨가율 등을 용이하게 결정할 수 있을 것이다.
5. 결합재의 경화시간과 폴리머 콘크리트의 사용가능시간 관계를 분석하여 보았던 바, 직선회귀방정식이 유도 되었으며, UP-MMA 폴리머 콘크리트에서 결합재의 경화시간을 알면 60분 이내의 사용가능시간을 비교적 정확하게 추정할 수 있을 것이다.

References

- Ahn N.(2006), "Influence of metallic polymeric materials on the properties of fresh polyester and acrylic polymer concrete". *Journal of Applied Polymer Science*, 99, pp.2337~2343
- Ahn N., Park D. K., Lee J., Lee M. K.(2009), "Structure test of precast polymer concrete". *Journal of Applied Polymer Science*, 114, pp.1370~1376
- Brooks J. J., Megat Johari M. A., Mazloom M.(2000), "Effect of admixture on the setting of high-strength concrete". *Cement & Concrete Composites*, 22, pp.293~301
- Chandra S., Ohama Y.(1994), "Polymers in concrete". *CRC · Press*, Inc, 134~136, pp.189~191
- Choi J. J., Yu H. J.(2010), "Effects of filling materials on the physical properties of permeable polymer concrete", *Journal of the KSCE*, 30(2A), pp. 177~184
- Erdem T. K., Turanli L., Erdogan T. Y.(2003), "Setting time : an important criterion to determine the length of the delay period before steam curing of concrete". *Cement and Concrete Research*, 33, pp.741~745
- Emmanuel S., Jean P.(2002) "Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia phosphate cement". *Cement and Concrete Research*, 32, pp.153~157
- Eren O., BROOKS J. J., Celik T.(1995), "Setting time of fly ash and slag-cement concretes as affected by curing temperature". *American Society for Testing and Materials*, pp.11~17
- Haddad M. U., Fowler D. W., Paul D. R.(1983), "Factors affecting the curing and strength of polymer concrete". *Journal of the American Concrete Institute*, 80(38), pp.396~402
- Jeong Y. D., Kim J. H., Lee S. H., Jeong J. H.(2011), "Static analysis of actual bridges for application of thin polymer concrete deck pavements", *Journal of the KSCE*, 31(3D) pp. 421~431
- Kim T. W., Kim D. Y., Nguyen M. T., Lee H. J.(2009), "A study on the physical characteristics of acryl concretes for thin bridge deck pavements", *Journal of the KSRE*, 11(3), pp.1~11
- Kim D. Y., Kim T. W., Lee H. J., Kim H. B.(2010), "Characterization of acryl polymer concrete for ultra thin overlays", *Journal of the KSRE*, 12(3), pp.1~8
- Kobayashi T., Ohama Y.(1984), "Low-temperature curing of polymethyl methacrylate polymer concrete". *Transportation Research Record 1003, Transportation Research Board*, (ISSN:0361-1981), pp.15~18
- Li J.(2011), "Fresh concrete". *Advanced Concrete Technology*, pp.94~108
- Ohama Y.(1978), "Determination method for working life of polyester resin concrete". *American Concrete Institute, Detroit*, pp.31~40
- Pessiki S. P., Carino N. J.(1988), "Setting time and strength of concrete using the impact-echo method". *Journal of ACI Materials*, 85, pp.3893~99
- Sung C. Y., Kim T. H.(2011). "Engineering properties of permeable polymer concrete for pavement using powdered waste glass and recycled coarse aggregate", *Journal of the KSAE*, 53(5), pp.59~65
- Subramaniam K. V., Lee J., Christensen B. J.(2005) "Monitoring the setting of cementitious materials using one-side ultrasonic measurement". *Cement and Concrete Research*, 35, pp.8508~57 (접수일 : 2012. 4. 18 / 심사일 : 2012. 4. 25 / 심사완료일 : 2012. 6. 20)