Appl. Chem. Eng., Vol. 28, No. 3, June 2017, 360-368
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1040

Article

고성능 폴리머 콘크리트 복합재료의 내구성 (내약품성 및 내열성을 중심으로)

황의환*,† · 김용연*, · 송민규***

*공주대학교 화학공학부, **양명고등학교
(2017년 5월 2일 접수, 2017년 5월 15일 심사, 2017년 5월 16일 채택)

Durability of High Performance Polymer Concrete Composites (Focusing on Chemical Resistance and Hot Water Resistance)

Eui-Hwan Hwang*,†, Yong-Yeon Kim*,, and Min-Kyu Song***

**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan, Chungnam 31080, Korea*
***YANGMYUNG high school, 184, Gyeongsu-dearo 1001, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do 13959, Korea*
(Received May 2, 2017; Revised May 15, 2017; Accepted May 16, 2017)

초 록

고기능성 폴리머 콘크리트 복합재료의 내구성을 조사하기 위하여 올소타입 불포화폴리에스테르 수지와 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용하였고, 탄산칼슘과 실리카 미분말을 충전재로 사용하여 공시체를 제작하고 내열수성, 내약품성, 세공분석 및 SEM 조사를 실시하였다. 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도가 올소타입 불포화폴리에스테스 수지를 사용한 공시체의 압축강도보다 높은 것으로 나타났고, 탄산칼슘 충전재에 비하여 실리카 미분말을 사용한 공시체의 압축강도가 높게 나타났다. 내열수성 시험에서 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체보다 내열수성이 우수한 것으로 나타났고, 탄산칼슘 충전재를 사용한 공시체가 실리카 미분말을 사용한 공시체보다 내열수성이 우수한 것으로 나타났다. 내약품성 시험 후에 측정한 압축강도 감소율은 수산화나트륨 수용액에 의한 압축강도 감소율이 가장 크게 나타났고 다음으로 황산, 염산 및 염화칼슘 순으로 나타났다. 알칼리성인 수산화나트륨 수용액에서는 탄산칼슘을 충전재로 사용한 공시체가 실리카 미분말을 사용한 공시체보다 중량 감소율이 적게 나타났으나 황산과 염산의 산성시약에서는 실리카 미분말을 사용한 공시체가 탄산칼슘을 사용한 공시체보다 중량 감소율이 적게 나타났다.

Abstract

In order to investigate the durability of high performance polymer concrete composites, polymer concrete specimens were prepared using the ortho-type unsaturated polyester resin (UPR) and iso-type UPR as a polymer binder and the calcium carbonate and silica fine powder as a filler. The durability of polymer concrete specimens was measured by hot water resistance, chemical resistance, pore analysis and SEM observation. The compressive strength of the specimen using the iso-type UPR was higher than that of using the ortho-type UPR, and the compressive strength of the specimen using the silica fine powder was higher than that of using the calcium carbonate filler. From hot water resistance results, it was found that the specimen using the iso-type UPR was superior to that of using the ortho-type UPR and the specimen using the calcium carbonate filler was superior to that of using the silica fine powder. The compressive strength reduction rate was measured after the chemical resistance test and the sodium hydroxide solution showed the highest reduction rate, followed by sulfuric acid, hydrochloric acid and calcium chloride solutions. When using the alkaline solution of sodium hydroxide, the weight reduction rate of the specimen using calcium carbonate was lower than that of using silica fine powder, while for the acidic solutions of sulfuric acid and hydrochloric acid, the weight reduction rate of the specimen using the silica fine powder was lower than that of using calcium carbonate.

Keywords: *polymer concrete composite, polymer binder, durability, hot water resistance, chemical resistance*

1. 서 론

폴리머 콘크리트 복합재료(concrete polymer composite, CPC)는 1950년대에 연구가 시작되어 1970년대부터 선진국을 중심으로 토목, 건축 및 화학공업분야에 실용화된 고기능성 재료이다[1-5]. 폴리머 콘크리트 복합재료는 시멘트 콘크리트와 다르게 결합재로 시멘트와 물

† Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Chemical Engineering, 275 Budae-dong, Cheonan, Chungnam 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9356 e-mail: ehhwang@kongju.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Synthesis Proportions of Unsaturated Polyester Resin (ortho-type)

Process	Materials	Mole ratio		Proportion (g)
		E_{OH}	E_{COOH}	
Reaction	EG	40		183.55
	PG	70		393.65
	PA		40	437.94
	MA		60	434.89
	THQ	50 ppm		0.104
Thinning	SM	NVM% = 65		709.14
	p-TBC	20 ppm		0.042
Total weight				2159.316

을 전혀 사용하지 않고[1,5] 폴리머를 결합재로 사용하여 만든 재료로 Resin concrete라고 부르기도 하며, 시멘트 콘크리트에 비하여 기계적 강도가 매우 우수하나(3-5배 높음) 동일한 부피당 생산원가가 훨씬 비싸기(8-10배) 때문에[1,6] 생산원가를 낮추기 위한 연구가 진행되고 있다[6,7]. 폴리머 콘크리트 복합재료에 사용되는 폴리머 결합재로는 불포화폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 메틸메타크릴레이트 수지 등이 사용되고 있으나[8-10] 경제성과 가격 면에서 불포화폴리에스테르 수지가 가장 많이 사용되고 있다[6,10,11].

폴리머 결합재로 사용되는 불포화폴리에스테르 수지(unsaturated polyester resin, UPR)는 ortho-type 및 iso-type 불포화폴리에스테르 수지가 일반적으로 사용되고 있다. 생산원가 면에서 ortho-type 불포화폴리에스테르 수지가 iso-type 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 저렴하나 성능 면에서는 떨어지는 것으로 알려져 있다[10-12]. 선진국에서는 iso-type 불포화폴리에스테르 수지가 일반적으로 사용되고 있으나[12] 우리나라에서는 경제성을 중시하여 ortho-type 불포화폴리에스테르 수지가 폴리머 콘크리트의 제조에 많이 사용되고 있다. 불포화폴리에스테르 수지는 일반적으로 반응 개시제로 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO)와 반응 촉진제로 옥텐산 코발트(cobalt octoate)나 나프텐산 코발트(cobalt naphthenate)를 첨가하여 경화시키는데[7,12] 경화수축이 매우 크기 때문에 제품의 체적 안정성을 확보하기 위하여 열가소성 수지인 polystyrene (PS)이나 polymethylmethacrylate (PMMA)를 적정량 첨가하여 사용하고 있다[7,13,14].

일반적으로 폴리머 콘크리트 복합재료는 충전재로 탄산칼슘이나 실리카를 사용하고 있으며, 잔골재로 강모래, 굵은 골재로 강자갈 또는 쇄석을 사용하여 제조하고 있다. 이러한 제조방법에서 폴리머 결합재의 사용량은 작업성을 유지하기 위해서 12-13 wt%를 사용하고 있으나[10,11] 제품에서 차지하는 재료원가는 약 85% 차지하고 있기[7,15] 때문에 폴리머 콘크리트 복합재료의 가격 경쟁력을 제고시키기 위해서 폴리머 결합재의 사용량을 절감하는 것이 매우 중요하다[1,4,11,12]. 폴리머 콘크리트 복합재료는 보통 시멘트 콘크리트가 갖고 있지 못한 고강도, 수밀성, 내구성, 내약품성, 내마모성 및 내충격성 등이 매우 우수하여[1-4] 바닥재, 포장재, 방수재, 보수재, 방식재 및 프리캐스트 제품에 이르기까지 다양한 산업분야에 널리 활용되고 있으나[1,2,8,16,17] 시멘트 콘크리트에 비하여 가격이 훨씬 비싸고 폴리머를 사용하게 됨으로써 내열성이나 내화성에 약한 단점[1,18]을 가지고 있기 때문에 고기능성 재료로서의 보급에 한계성이 있다[10,18]. 따라서 폴리머 콘크리트의 생산원가를 절감하기 위해서 재료의 최적조성을 통한 폴리머 결합재의 사용량 절감[6]과 극한 환경 하에서 내구성 증진방안에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있다[4].

본 연구에서는 폴리머 콘크리트 복합재료의 최적조성을 도출하기 위하여 탄산칼슘 및 실리카 미분말 충전재를 사용하고, 폴리머 결합재의 첨가율을 변화시켜 다양한 배합의 공시체를 제조하였다. 이들 공시체에 대한 내구성시험으로 내열수성 시험과 내약품성시험을 실시하였다. 내열수성 시험 전과 후의 압축강도 변화, SEM을 이용한 미세조직 관찰, 세공분석을 통한 총세공량, 공극률, 세공직경 및 밀도를 조사하였다. 또 황산, 염산, 수산화나트륨 및 염화칼슘 수용액에 대한 내약품성 시험을 실시하였고 시험 전과 후의 중량 감소율과 압축강도 감소율을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

폴리머 콘크리트 제조에 사용한 폴리머 결합재는 ortho-type 및 iso-type 불포화폴리에스테르 수지를 합성하여 사용하였으며, 희석재로 스티렌 모노머, 수축저감재로 폴리스티렌을 사용하였다. 경화제(촉매)로 metyl ethyl ketone peroxide (MEKPO), 촉진제로 cobalt octoate (CoOc)를 사용하였다. 충전재로는 탄산칼슘과 실리카 미분말(평균입경 30 μm 이하), 잔골재는 강모래(0.1-1.2 mm) 및 굵은 골재(5-8 mm)는 쇄석을 건조하여 사용하였다.

2.2. 불포화폴리에스테르 수지 합성

2.2.1. ortho-type 불포화폴리에스테르 수지 합성

합성 원료의 종류와 몰비는 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 ortho계 수지는 ethylene glycol (EG) 40몰, propylene glycol (PG) 70몰, phthalic anhydride (PA) 40몰, maleic anhydride (MA) 60몰로 2가산에 대한 글리콜의 당량비를 100 : 110으로 하였고, 불포화도는 28.6%, 에스테르화 반응촉매로는 tetra-*n*-butyl titanate (TnBT)를 사용하였다. 3L 4구 반응기를 질소 분위기로 만든 후 PA, MA, EG, PG을 투입하고 140 rpm으로 균일하게 교반하면서 1.25 ℃/min의 속도로 175 ℃까지 온도를 상승시켰다. 175 ℃에 도달하면 2 h 동안 유지한 후 다시 0.5 ℃/min의 속도로 205 ℃까지 상승시켰다(top condenser의 온도를 100 ℃ 이하로 관리). 205 ℃에 도달하면 산가를 ASTM D 1980-67에 따라 알코올성 KOH로 측정하여 30 mg KOH/g 이하가 되었을 때 반응을 종료하고 냉각하였다. 190 ℃에서 중합금지제로 tetra hydro quinone(THQ)을 첨가하고, 160 ℃ 이하에서 반응성 단량체인 스티렌 모노머와 경화지연제인 p-*tert*-butyl catechol(p-TBC)을 함께 첨가하여

Table 2. Synthesis Proportions of Unsaturated Polyester Resin (Iso-type)

Process	Materials	Mole ratio		Proportion (g)
		E_{OH}	E_{COOH}	
Reaction	EG	40		184.648
	PG	70		396.006
	IPA		40	494.079
	MA		60	437.498
	THQ	50 ppm		0.104
Catalyst	Fascat 4101	0.3% / IPA weight		0.741
Thinning	SM	NVM% = 65		727.820
	p-TBC	20 ppm		0.042
Total weight				2214.219

충분히 교반하고, 희석하여 수지를 제조하였다.

2.2.2. iso-type 불포화폴리에스테르 수지 합성

합성 원료의 종류와 배합은 Table 2에 나타내었다. 다 성분계의 에스테르화 반응의 경우에는 글리콜과 산의 배합에 따라서 반응속도가 다르기 때문에 에스테르화 반응을 할 경우에는 반응속도가 느린 산과 글리콜을 우선 반응시키고(1단 반응) 나머지 성분을 가하여 에스테르화 반응(2단 반응)을 진행하였다. 본 실험에서는 포화산인 IPA와 EG/PG를 먼저 에스테르화 반응을 시킨 후 이어서 PG와 불포화산인 MA를 가하여 축합 중합시키는 2단 반응을 채택하였다. 3 L 4구 반응기를 질소 분위기로 만든 후 IPA, EG, PG를 투입하고 140 rpm으로 균일하게 교반하면서 1.25 ℃/min의 속도로 175 ℃까지 상승시켰다. 175 ℃에 도달하면 2 h 동안 유지한 후에 다시 0.5 ℃/min의 속도로 215 ℃까지 상승시켰다(top condenser의 온도를 100 ℃ 이하로 관리). 215 ℃에 도달하면 산가를 ASTM D 1980-67에 따라 알코올성 KOH로 측정하여 1 mg KOH/g 이하가 되었을 때 반응을 종료하고 냉각하였다(1단 반응).

1단계 반응이 끝난 후 균일한 생성물에 불포화산인 MA와 PG을 투입하여 205 ℃까지 상승시켰다. 산가는 ASTM D 1980-67에 따라 측정하여 30 mg KOH/g이 될 때까지 반응을 진행하여 반응종말점을 결정하고 냉각하였다(2단 반응). 190 ℃에서 중합금지제로 THQ를 첨가, 160 ℃ 이하에서 반응성 단량체인 스티렌 모노머와 경화지연제인 p-TBC를 함께 첨가하여 충분히 교반하고 희석하여 수지를 제조하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 압축강도 시험

공시체는 불포화폴리에스테르 수지 콘크리트의 강도 시험용 공시체 제작방법(KS F 2419 : 2007)에 따라 제작하고, 압축강도 시험은 KS F 2405에 따라 시험하였다.

2.3.2. 내약품성 시험

내약품성 시험은 ASTM C267-01 및 ASTM C579-01 시험방법에 따라 수행하였다. 내약품성 시험에 사용한 시약은 H_2SO_4, HCl, NaOH 및 $CaCl_2$ 4종을 선택하여 5% 수용액으로 제조하여 내약품성 시험을 수행하였다. 시약 수용액의 량은 공시체 체적의 4배가 되도록 하였으며[10,11] 총 6주간 시약 수용액에 침지시켜 시험하였다. 시험시작 3주 시험 후 시약 수용액으로부터 공시체를 꺼내어 부식된 표면을 플라스틱 솔로 제거한 다음 시약 수용액을 교체하고 다시 3주간 시험을 계속하였다. 총 6주간 시험이 끝난 후 부식된 표면을 플라스틱 솔로 제거하고 건조하여 압축강도 감소율과 중량 감소율을 측정하였다.

$$\text{압축강도 감소율(\%)} = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100$$

여기서, S_1 : 시험 전 강도
S_2 : 시험 후 강도

$$\text{중량감소율(\%)} = \frac{W - C}{C} \times 100$$

여기서, C : 시험 전 중량
W : 시험 후 중량

2.3.3. 내열수성 시험

항온수조에서 70 ℃의 열수에 28일 간 내열수성 시험을 행한 후 압축강도를 측정하여 시험 전의 강도와 비교하여 압축강도 감소율을 구하였다.

2.3.4. 세공분포 및 공극률 측정

입경 2.5-5 mm 범위의 시료를 채취하여 아세톤으로 세척하고 48 h 건조시켜 수은 압입법으로 세공분포 및 공극률을 측정하였다.

2.3.5. SEM 분석 시험

시편을 아세톤으로 세척하고 건조시킨 다음 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 시편의 미세조직을 관찰하였다.

2.4. 폴리머 콘크리트 배합설계

폴리머 콘크리트 복합재료 공시체를 제조하기 위한 배합설계 표를 Table 3에 나타내었다. 배합설계 표에서 보는 바와 같이 2종류의 불포화폴리에스테르 수지를 사용하여 폴리머 결합재를 제조하였으며 폴리머 결합재의 첨가량은 4단계(9, 10, 11, 12 wt%) 탄산칼슘 및 실리카 미분말 충전재의 첨가량은 20 wt%로 정하고, 잔골재는 강모래를 사용하였다. 굵은 골재(5-8 mm)는 쇄석을 48-51 wt% 사용하여 총 16종의 배합에 대하여 공시체를 제조하였다.

Table 3. Mix Proportions of Polymer Concrete (wt%)

Specimen	PB[1)] (UP/PS) (wt%)	Filler(wt%)		Fine aggregate (wt%)	Coarse aggregate (wt%)	Remarks
		$CaCO_3$	Silica powder			
O-C-09	9	20	0	20	51	ortho-type UP resin
O-C-10	10	20	0	20	50	
O-C-11	11	20	0	20	49	
O-C-12	12	20	0	20	48	
O-S-09	9	0	20	20	51	
O-S-10	10	0	20	20	50	
O-S-11	11	0	20	20	49	
O-S-12	12	0	20	20	48	
I-C-09	9	20	0	20	51	iso-type UP resin
I-C-10	10	20	0	20	50	
I-C-11	11	20	0	20	49	
I-C-12	12	20	0	20	48	
I-S-09	9	0	20	20	51	
I-S-10	10	0	20	20	50	
I-S-11	11	0	20	20	49	
I-S-12	12	0	20	20	48	

[1)]PB : Polymer binder (UP 80% + PS 20%)

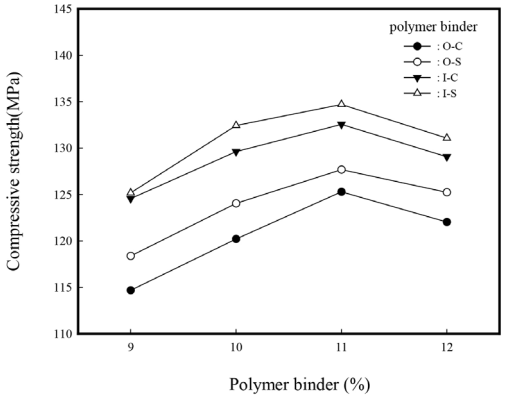


Figure 1. Compressive strength of polymer concrete versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

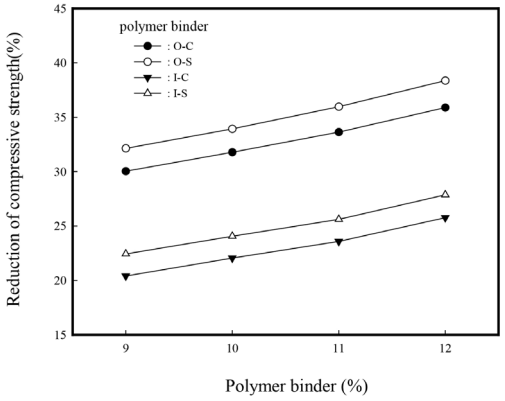


Figure 2. Reduction of compressive strength measured before/after hot water immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 공시체의 압축강도 특성

Figure 1에 70 ℃에서 5 h 가열 양생한 폴리머 콘크리트의 압축강도 그래프를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 폴리머 결합재의 첨가량이 증가됨에 따라 압축강도는 증가되나 폴리머 결합재 12 wt%에서 오히려 감소되는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 폴리머 결합재 첨가량 11 wt%까지는 재료분리 현상이 나타나지 않았으나 폴리머 결합재 12 wt%에서는 재료분리 현상이 일어나고 기포가 위로 떠올라 압축강도가 감소되는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 이미 발표된 연구결과에 비해서 차이가 있음을 알 수 있다[10,11]. 또 일반적으로 알려진 상온양생의 압축강도에 비하여 가열양생한 공시체의 압축강도가 훨씬 높게 나타나고 있다[6,10,11]. 이러한 현상은 가열양생을 행함으로서 미반응 상태로 존재하던 폴리머 결합재가 완전한 경화반응을 이루게 됨으로써 나타나는 결과로 생각된다. 올소타입 불포화폴리에스테스 수지에 비하여 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도가 약 6-7% 상승되는 것으로 나타났으며, 탄산칼슘 충전재에 비하여 실리카 미분말을 사용한 공시체의 압축강도가 약 2-3% 상승되는 것으로 나타나 강도측면에서 올소타입 불포화폴리에스테르 수지보다 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용하는 것이 유리하고 또 충전재는 탄산칼슘보다 실리카 미분말을 사용하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

3.2. 내열수성 시험에 의한 압축강도 감소특성

Figure 2에 내열수성 시험 후에 측정한 압축강도 감소율을 나타내었다. 그림에서 올소타입 불포화폴리에스테르 수지의 압축강도 감소

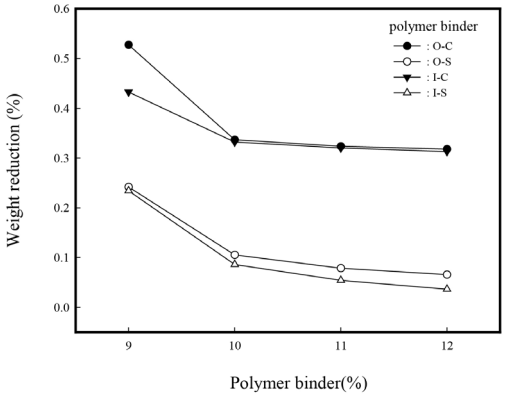


Figure 3. Weight reduction of specimen by sulfuric acid aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

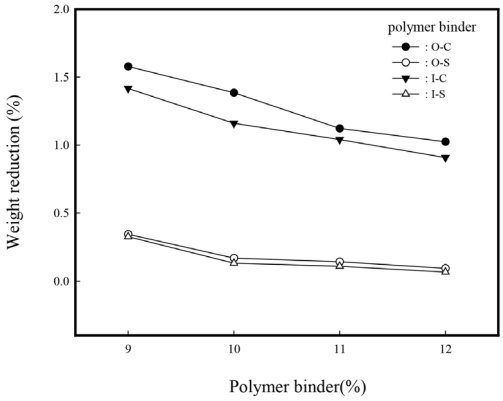


Figure 4. Weight reduction of specimen by hydrochloric acid aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

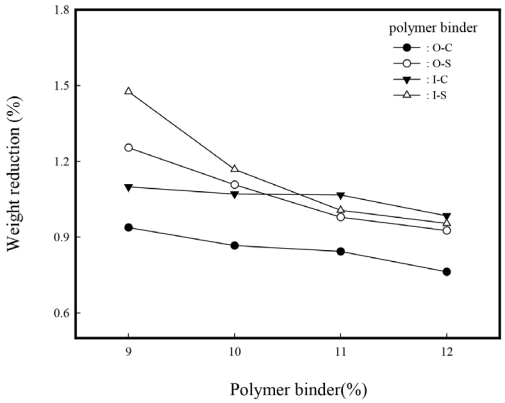


Figure 5. Weight reduction of specimen by sodium hydroxide aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

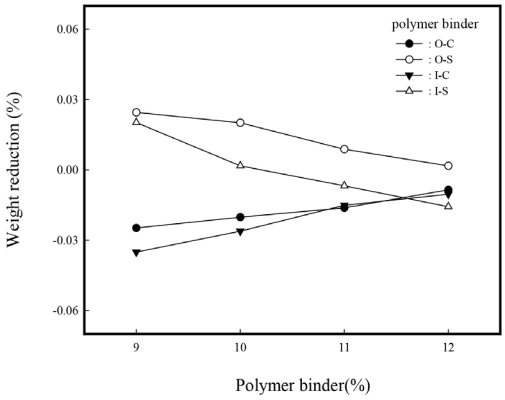


Figure 6. Weight reduction of specimen by calcium chloride aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

율이 약 33%, 이소타입 불포화폴리에스테르 수지의 압축강도 감소율이 약 23%로 나타나 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 내열수성이 현저하게 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 올소타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 경화반응이 진행될 때 사슬성장 자리가 멀리 떨어져 있어 사슬이 방해받지 않고 잘 성장되기 때문에 내열수성이 높게 나타나는 것으로 판단된다[10,11]. 2가지 타입의 불포화폴리에스테르 수지 모두 탄산칼슘 충전재가 실리카 미분말 충전재보다 약 3% 정도 강도감소율이 낮게 나타나 탄산칼슘 충전재가 내열수성에 유리한 재료로 나타났다.

3.3. 내약품성 시험에 의한 중량 감소율 특성

내약품성 시험 후 중량 감소율을 Figure 3-Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4종의 시약에서 모든 공시체의 중량 감소율은 2% 이하를 나타내고 있어 보통 시멘트 콘크리트에 비하여 매우 우수한 내약품성을 나타내었다. 염화칼슘 수용액에서는 거의 중량감소가 일어나지 않았으나 염화칼슘을 제외한 모든 시약에서 중량이 감소되었음을 알 수 있다. 폴리머 결합재의 종류에 따른 내약품성, 즉 이소타입 불포화폴리에스테르 수지와 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 경우를 비교해 보면 알칼리성 시약인 수산화나트륨을 사용한 경우만 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 중량 감소율이 크게 나타났고 그 외의 산성시약에서는 모두 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 중량 감소율이 작게 나타나 우수한 내약품성을 나타내었다. 충전재의 종류, 즉 탄산칼슘과 실리카 미분말을 사용한 경우를 비교해 보면 알칼리성인 수산화나트륨 시약의 경우는 탄산칼슘 충전재를 사용한 공시체가 실리카 미분말을 사용한 공시체보다 중량 감소율이 적게 나타났으나 그 외의 산성시약에서는 탄산칼슘 충전재를 사용한 공시체가 실리카 미분말을 사용한 공시체보다 중량 감소율이 크게 나타나 산성시약에서는 탄산칼슘 충전재보다 실리카 미분말을 사용한 공시체가 내약품성이 우수한 것으로 나타났다. 즉 산성시약에서는 실리카 미분말의 내약품성이 우수하나 알칼리성 시약에서는 탄산칼슘의 내약품성이 우수한 것으로 나타났다. 모든 시약에서 폴리머 결합재의 첨가율이 증가될수록 중량 감소율이 낮아졌다. 이러한 현상은 폴리머 결합재의 첨가량이 증가될수록 수밀성이 향상되어 시약의 수용액이 공시체 내부로 침투하기 어렵기 때문에 나타나는 결과로 판단된다[7].

이상의 결과에서 알칼리성 수용액에서는 올소타입 불포화폴리에스테르 수지가 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체에 비하여 내약품성이 우수하였고, 그 외의 산성시약에서는 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체에 비하여 내약품성이 우수한 것으로 나타났다.

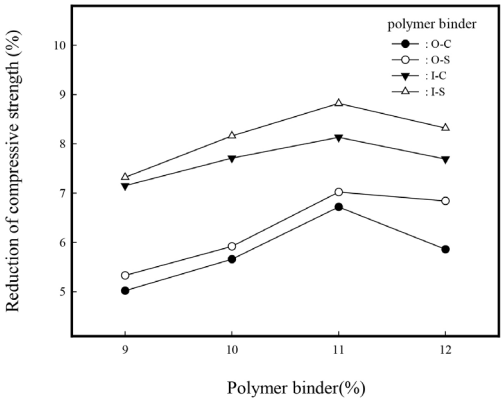


Figure 7. Reduction of compressive strength measured before/after sulfuric acid aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

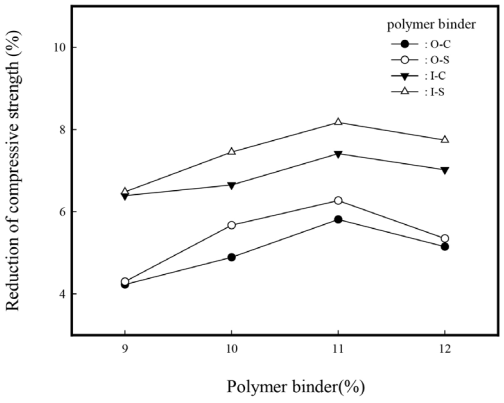


Figure 8. Reduction of compressive strength measured before/after hydrochloric acid aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

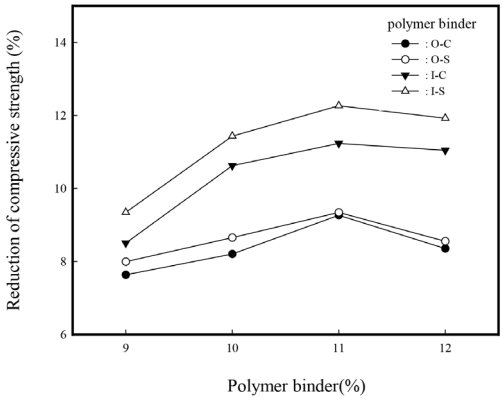


Figure 9. Reduction of compressive strength measured before/after sodium hydroxide aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

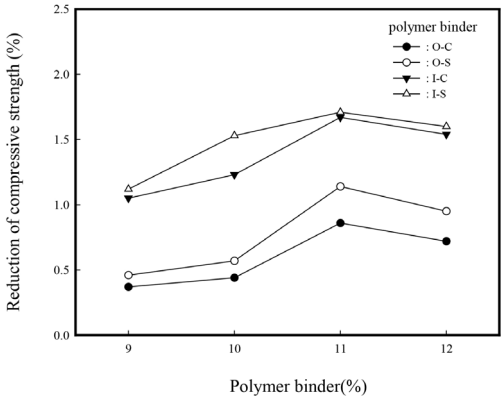


Figure 10. Reduction of compressive strength measured before/after calcium chloride aqueous solution immersion versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, C : calcium carbonate, S : silica powder).

3.4. 내약품성 시험에 의한 압축강도 감소율 특성

내약품성 시험 전과 후에 측정한 압축강도의 감소율을 Figure 7-Figure 10에 각각 나타내었다. 4종류의 시약 수용액에 대한 압축강도 감소율 시험결과, 수산화나트륨 수용액에 의한 압축강도 감소율이 가장 크게 나타났고, 다음으로 황산, 염산 및 염화칼슘 순으로 나타났다. 이러한 현상은 불포화폴리에스테르 수지가 산성 시약에 대한 내약품성보다 알칼리성 시약에 대한 내약품성이 더 약하기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 대체적으로 내약품성시험 전에 측정한 강도가 고강도일수록 압축강도 감소율이 크게 나타나고 있어서 고강도에서 각종 시약에 의한 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다. 압축강도 감소율은 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도 감소율이 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도보다 높게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 내약품성 시험 전에 측정한 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도보다 높게 나타났기 때문으로 판단된다.

3.5. 내열수성 시험 전후의 세공분석 특성

Figure 11-Figure 14에 2종류의 불포화폴리에스테르 수지와 실리카 미분말 충전재를 사용한 공시체의 내열수성 시험 전과 후의 총세공량, 세공평균직경, 공극률 및 밀도 변화를 각각 나타내었다. Figure 11에서 내열수성 시험 전에 측정한 총세공량은 폴리머 결합재의 종류에 따라 큰 변화가 없었으나 내열수성 시험 후에 측정한 총세공량은 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체가 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체에 비하여 더 큰 값을 나타내었다. 따라서 내열수성은 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지보다 우수한 것으로 판단된다. 내열수성 시험에 의하여 총세공량은 모든 배합에서 증가되고 있다. 이러한 현상은 열수 속에서 폴리머 결합재가 분해 또는 열화 되면서 미세한 기공이나 균열이 발생되기 때문에 나타나는 결과로 생각된다.

Figure 12에서 내열수성 시험 후에 측정한 세공평균직경은 내열수성 시험 전에 측정한 세공평균직경에 비하여 훨씬 작아지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 폴리머 결합재가 열화 또는 분해되어 비교적 큰 세공들이 열려져 나타나는 결과로 생각된다. 폴리머 결합재의 종류에 따른 세공평균직경의 변화를 살펴보면 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체에 비하여 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 내열수성 시험에 관계없이 폴리머 결합재의 첨가량이 증가되면 세공의

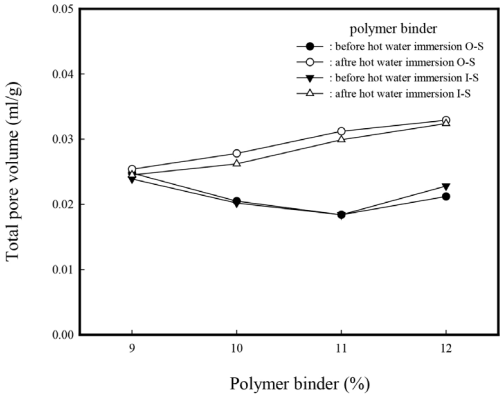


Figure 11. Total pore volume versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, S : silica powder).

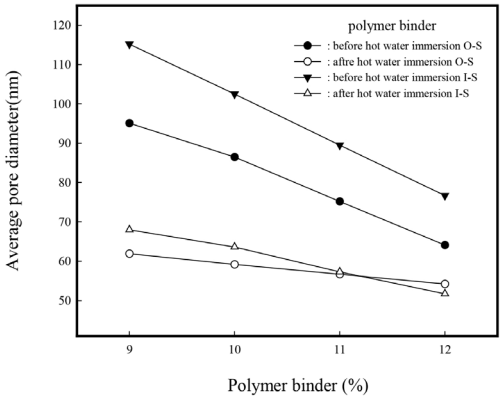


Figure 12. Average pore diameter versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, S : silica powder).

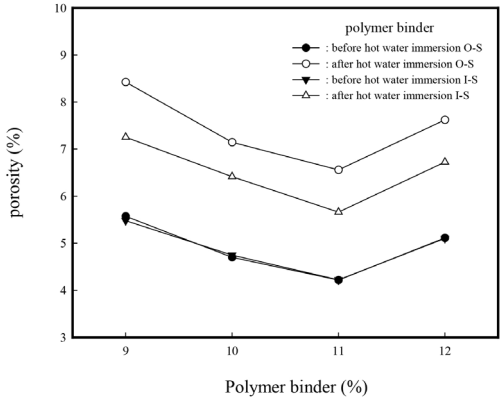


Figure 13. Porosity versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, S : silica powder).

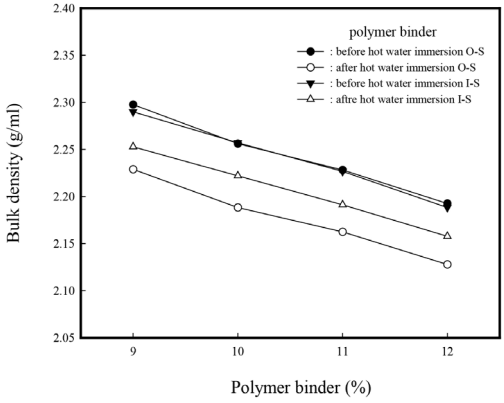


Figure 14. Bulk density versus addition rate of polymer binder (O : ortho-type UPR, I : iso-type UPR, S : silica powder).

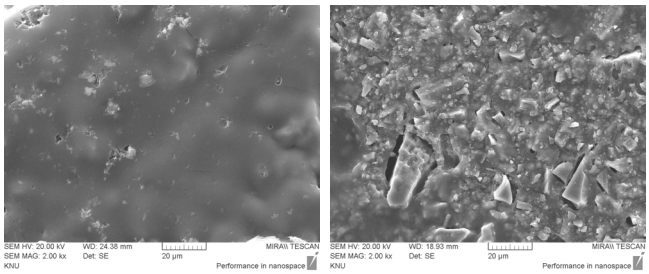
평균직경은 점차 작아지는 것으로 나타나고 있다. 이것은 폴리머 결합재의 사용량이 증가될수록 치밀한 공시체가 형성되기 때문에 나타나는 결과로 판단된다[4]. 내구성은 세공평균직경이 작을수록 우수하게 나타나는 것으로 알려져 있다[4].

Figure 13에서 내열수성 시험 전에 측정한 공극률은 폴리머 결합재의 종류에 따라 큰 변화가 없었으나 내열수성 시험 후에 측정한 공극률은 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체가 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체에 비하여 더 큰 값을 나타내어 내열수성은 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지보다 우수한 것으로 판단된다. 내열수성 시험에 의한 공극률은 폴리머 결합재의 첨가율 11%에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 충전재의 종류에 따른 영향은 실리카 미분말을 사용한 시험체가 탄산칼슘을 사용한 시험체에 비하여 약간 높게 나타났다.

Figure 14에서 내열수성 시험 후에 측정한 밀도는 내열수성 시험 전에 측정한 밀도에 비하여 감소되는 것으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 열수 속에서 폴리머 결합재가 분해 또는 열화되기 때문으로 생각된다. 내열수성 시험 전에 측정한 밀도에서는 폴리머 결합재의 종류에 따라 변화가 크게 나타나지 않았으나 내열수성 시험 후에 측정한 밀도에서는 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시험체에 비하여 더 큰 값을 나타내고 있다. 이것은 이소타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 총세공량이 적고 또 내열수성이 우수하여 열수 속에서 폴리머 결합재가 잘 분해되지 않기 때문에 나타나는 결과로 생각된다. 폴리머 결합재의 첨가율이 증가될수록 밀도는 점차 작아지는 것을 알 수 있다.

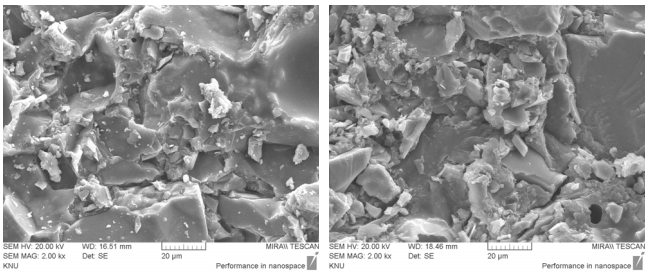
3.6. 내열수성 시험 전후의 SEM 관찰

Figure 15-Figure 16에 내열수성 시험 전과 후에 관찰한 전자현미경 사진을 나타내었다. 시편은 실리카 미분말 충전재와 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 것을 대상으로 하였다. Figure 15는 내열수성 시험 전과 후에 관찰한 시편의 표면을 관찰한 사진을 나타낸 것으로 내열수성 시험 전에 관찰한 사진에서는 폴리머 결합재와 골재가 잘 융착되어 있는 것을 볼 수 있으나 내열수성 시험 후에 관찰한 시편에서는 폴리머 결합재가 열화되거나 분해되어 있는 모양을 볼 수 있다. Figure 16은 내열수성 시험 전과 후에 관찰한 시편의 파단면을 관찰한 사진이다. 파단면의 사진에서는 표면을 관찰한 사진과 같이 명확하게 차이점이 잘 관찰되지 않지만 내열수성 시험 전에 관찰한 파단면은 부분적으로 폴리머 결합재가 존재하는 것을 볼 수 있으나 내열수성 시험 후에 관찰한 파단면의 사진에서는 폴리머 결합재가 분해되어 잘 관찰되지 않았다. 폴리머 콘크리트는 폴리머 결합재가 공극과 공극 사이를 차단시켜 닫힌 공극으로 만들어서 수밀성과 내약품성을 높이고, 부식을 촉진하는 대기환경을 차단함으로써 시멘트 콘크리트에 비하여 내구성이 현저하게 향상되지만[6] 장시간 고온의 조건에 노출되게 되면 폴리머 결합재가 손상되어 내구성이 감소하게 되는 것으로 판단된다.



(a) before hot water immersion (b) after hot water immersion

Figure 15. Micrographs of specimen surface observed before/after hot water immersion (I-S-11).



(a) before hot water immersion (b) after hot water immersion

Figure 16. Micrographs of specimen fracture surface observed before/after hot water immersion (I-C-11).

4. 결 론

보통 시멘트 콘크리트의 단점을 보완한 고기능성 폴리머 콘크리트 복합재료의 내구성(내열성 및 내약품성)을 조사하기 위하여 올소타입 불포화폴리에스테르 수지와 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용하였고, 충전재로 탄산칼슘과 실리카 미분말을 사용하여 다양한 종류의 공시체를 제작하여 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도가 올소타입 불포화폴리에스테스 수지를 사용한 공시체의 압축강도보다 약 6-7% 높은 것으로 나타났고 탄산칼슘 충전재에 비하여 실리카 미분말을 사용한 공시체의 압축강도가 약 2-3% 높게 나타났다.

2) 내열수성 시험에서 이소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체가 올소타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체보다 내열수성이 우수한 것으로 나타났고 충전재로 탄산칼슘을 사용한 공시체가 실리카 미분말을 사용한 공시체보다 내열수성이 우수한 것으로 나타났다.

3) 내약품성 시험에서 알칼리성인 수산화나트륨 수용액에서는 탄산칼슘을 충전재로 사용한 공시체가 실리카 미분말을 충전재로 사용한 공시체보다 중량 감소율이 적게 나타났으나 산성시약에서는 탄산칼슘 충전재를 사용한 공시체가 실리카 미분말을 사용한 공시체보다 중량 감소율이 크게 나타났다.

4) 내약품성 시험 후 압축강도 감소율은 수산화나트륨 수용액에 의한 압축강도 감소율이 가장 크게 나타났고 다음으로 황산, 염산 및 염화칼슘 순으로 나타났다. 압축강도 감소율은 내약품성 시험 전에 측정한 강도가 고강도일수록 크게 나타났다.

5) 내열수성 시험 후에 측정한 총세공량과 공극률은 내열수성 시험 전에 측정한 값에 비하여 현저히 증가되었으나 세공의 평균직경과 밀도는 감소되었다. 내열수성 시험 후에 측정한 총세공량과 공극률은 올소타입 불포화폴리에스테르수지를 사용한 시험체가 이소타입 불포화폴리에스테르수지를 사용한 시험체에 비하여 더 큰 값을 나타내었다.

6) 내열수성 시험 전에 관찰한 전자현미경 사진에서는 폴리머 결합재, 충전재 및 골재가 견고하게 융착되어 있었으나 내열수성 시험 후에 관찰한 사진에서는 폴리머 결합재가 열화되거나 분해되어 있는 모양을 관찰할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2016년도 공주대학교 교내 학술연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. D. W. Fowler, Polymers in concrete: a vision for the 21st century, *Cem. Concr. Compos.*, **21**, 449-452 (1999).
2. Y. Ohama, Recent research and development trends of concrete-polymer composites in Japan, Proceedings of the 12th Congress on Polymers in Concrete, September 27-28, Chuncheon, Korea (2007).
3. R. Griffiths and A. Ball, An assessment of the properties and degradation behaviour of glass-fibre-reinforced polyester polymer concrete, *Compos. Sci. Technol.*, **60**, 2747-2753 (2000).
4. M. Haidar, E. Ghorbel, and H. Toutanji, Optimization of the formulation of micro-polymer concretes, *Constr. Build. Mater.*, **25**, 1632-1644 (2011).
5. L. Czarnecki, A. Garbacz, and J. Kurach, On the characterization of polymer concrete fracture surface, *Cem. Concr. Compos.*, **23**, 399-409 (2001).
6. J. T. San-Jose, I. J. Vegas, and M. Frıas, Mechanical expectations of a high performance concrete based on a polymer binder and reinforced with non-metallic rebars, *Constr. Build. Mater.*, **22**, 2031-2041 (2008).
7. E. H. Hwang, J. M. Kim, and J. H. Yeon, Characteristics of polyester polymer concrete using spherical aggregates from industrial by-products, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2905-2912 (2013).
8. J. M. L. Reis, Fracture assessment of polymer concrete in chemical degradation solutions, *Constr. Build. Mater.*, **24**, 1708-1712 (2010).
9. S. W. Son and J. H. Yeon, Mechanical properties of acrylic polymer concrete containing methacrylic acid as an additive, *Constr. Build. Mater.*, **37**, 669-679 (2012).
10. J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, and C. S. Kazmierczak, Strength degradation of polymer concrete in acidic environments, *Cem. Concr. Compos.*, **29**, 637-645 (2007).
11. J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, and C. S. Kazmierczak, Comparative assessment of isophtalic and orthophtalic polyester polymer concrete: Different costs, similar mechanical properties and durability, *Constr. Build. Mater.*, **21**, 546-555 (2007).
12. J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, and C. S. Kazmierczak, Study of the modulus of elasticity of polymer concrete compounds and comparative assessment of polymer concrete and portland cement concrete, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 2091-2095 (2004).
13. E. H. Hwang and J. M. Kim, Characteristics of concrete polymer composite using atomizing reduction steel slag (Ⅰ) (Use of PMMA as a shrinkage reducing agent), *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 181-187 (2014).

14. E. H. Hwang and J. M. Kim, Characteristics of concrete polymer composite using atomizing reduction steel slag as an aggregate (Ⅱ) (Use of polystyrene as a shrinkage reducing agent), *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 380-385 (2014).
15. E. H. Hwang and J. M. Kim, Characteristics of polyester polymer concrete using spherical aggregates from industrial by-products (II) (Use of fly ash and atomizing reduction steel slag), *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(3), 364-371 (2015).
16. H. S. Kim, K. Y. Park, and D. G. Lee, A study on the epoxy resin concrete for the ultra-precision machine tool bed, *J. Mater. Process. Technol.*, **48**, 649-655 (1995).
17. Sezan Orak, Investigation of vibration damping on polymer concrete with polyester resin, *Cem. Conc. Res.*, **30**, 171-174 (2000).
18. B. W. Jo, S. K. Park, and D. K. Kim, Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete, *Const. Build. Mater.*, **22**, 14-20 (2008).