

# 불포화폴리에스테르 수지의 형태에 따른 폴리머 모르타르 복합재료의 내열수성

황의환<sup>\*,†</sup> · 송민규<sup>\*</sup> · 김용연<sup>\*,\*\*</sup>

\*공주대학교 화학공학부, \*\*양명고등학교  
(2017년 12월 7일 접수, 2017년 12월 26일 심사, 2018년 1월 11일 채택)

## Hot Water Resistance of Polymer Mortar Composites Depending on Unsaturated Polyester Resin Types

Eui-Hwan Hwang<sup>\*,†</sup>, Min-Kyu Song<sup>\*</sup>, and Yong-Yeon Kim<sup>\*,\*\*</sup>

*\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-Daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, Korea*

*\*\*YANGMYUNG high school, 184, Gyeongsu-dearo 1001, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do 13959, Korea*

*(Received December 7, 2017; Revised December 26, 2017; Accepted January 11, 2018)*

### 초 록

올소-타입 불포화폴리에스테르 수지와 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 합성하여 폴리머 모르타르 복합재료의 폴리머 결합재로 사용하였다. 불포화폴리에스테르 수지의 희석제로는 스티렌 모노머와 아크릴로니트릴을 사용하였고, 경화제로 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO), 가속제로 cobalt octoate (CoOc)를 사용하였다. 수지의 형태와 희석제의 종류에 따라 4종의 불포화폴리에스테르 수지를 제조하여 공시체 제조의 폴리머 결합재로 사용하였다. 폴리머 결합재의 첨가량에 따라 총 16종의 폴리머 모르타르 공시체를 제작하여 내열수성 시험을 행한 후 압축 및 휨강도 시험, 세공분석 및 SEM 분석을 실시하였다. 시험결과, 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 공시체가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체보다 더 우수한 강도를 나타내었다. 내열수성시험 후에 측정된 총세공량과 세공의 평균직경은 시험 전에 측정된 값에 비하여 감소되었다. 내열수성시험 전에 관찰한 사진에서 폴리머 결합재와 충전재 및 잔골재가 co-matrix 상으로 견고하게 결합되어 있었으나 내열수성시험 후에 관찰한 사진에서는 폴리머 결합재가 대부분 분해되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

### Abstract

The ortho- and iso- type unsaturated polyester resins were synthesized and used as a polymer binder of the polymer mortar composite. Styrene monomer and acrylonitrile were used as a diluent for the unsaturated polyester resin. Methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO) and cobalt octoate (CoOc) were used as a curing agent and an accelerator, respectively. Four kinds of unsaturated polyester resins were prepared according to types of the resin and diluent, and used as a polymer binder in the preparation of the specimen. A total of 16 polymer mortar specimens were prepared according to the added amount of the polymer binder and subjected to a hot water resistance test, followed by compressive and flexural strength tests, and pore and SEM analyses. As a result, it was found that the strength of the specimen using the iso-type unsaturated polyester resin as the polymer binder was better than that of using the ortho-type unsaturated polyester resin. The total pore volume and diameter measured after the hot water resistance test were reduced compared to the values before the test. In the micrographs observed before the hot water resistance test, the polymer binder, filler and fine aggregate were firmly combined to the co-matrix, but the polymer binder was mostly decomposed in the micrographs observed after the test.

**Keywords:** polymer mortar composite, polymer binder, curing agent, unsaturated polyester resin, hot water resistance

## 1. 서 론

폴리머 모르타르 복합재료(polymer mortar composite)는 폴리머를

결합재로 사용하여 제조한 재료로서 기계적 강도, 접착성, 수밀성, 내구성, 내약품성, 내마모성 등이 매우 우수하여[1-4] 바닥재, 포장재, 방수재, 보수재, 방식재 및 프리캐스트 제품에 이르기까지 토목, 건축 및 화학공업분야에 기능성 재료로 널리 사용되고 있다[1,2,5-7]. 폴리머 결합재로 사용되는 수지로는 불포화폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 메틸메타크릴레이트 수지 등이 사용되고 있으나[5,8,9] 경제성과 가격 면에서 불포화폴리에스테르 수지가 가장 많이 사용되고 있다[10,11].

† Corresponding Author: Kongju National University,  
Department of Chemical Engineering, 1223-24 Cheonan-Daero, Seobuk-gu,  
Cheonan, Chungnam, 31080, Korea  
Tel: +82-41-521-9356 e-mail: ehhwang@kongju.ac.kr

불포화폴리에스테르 수지는 일반적으로 디카르복실산과 다가알코올을 축합 중합시켜 제조하는데 사용하는 디카르복실산의 종류에 따라 올소-타입, 이소-타입 및 테레-타입 불포화폴리에스테르 수지가 생성된다. 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지는 무수프탈산이 사용되고, 이소-타입 및 테레-타입 불포화폴리에스테르 수지는 이소프탈산과 테레프탈산을 사용한다[12,13]. 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 원료가격이 비싸고 제조공정이 복잡하나 물성은 우수한 것으로 알려져 있다[9,11,14]. 우수한 물성을 나타내는 이유는 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 경화반응 과정에서 사슬이 성장할 때 성장위치가 멀리 떨어져 있기 때문에 서로 방해하지 않아 장쇄의 고분자가 형성됨으로써 보다 견고한 결합을 이루게 되는 것으로 알려져 있다[9,11]. 용도에 따라 다양한 형태의 불포화폴리에스테르 수지가 사용되고 있으나 경제성을 중요하게 고려하면 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용하고, 성능을 중요하게 고려하면 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용하게 된다.

수지는 점도가 매우 높기 때문에 스티렌 모노머나 메틸메타크릴레이트와 같은 비닐계 모노머를 희석제로 사용하고 있다. 폴리머 모르타르의 성형과정에서 반응 개시제로 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO)와 반응 촉진제로 옥텐산 코발트(cobalt octoate)나 나프텐산 코발트(cobalt naphthenate)를 첨가하여 경화시키는데[14-16] 경화수축이 매우 크기 때문에 제품의 체적 안정성을 확보하기 위하여 열가소성 수지인 polystyrene (PS)이나 polymethylmethacrylate (PMMA)를 적정량 첨가하여 사용하고 있다[15-18].

폴리머 모르타르 복합재료는 폴리머를 결합제로 사용하기 때문에 내열성이나 내화성에 약한 단점[1,19]을 가지고 있고, 시멘트 모르타르에 비하여 가격이 10배 정도 비싸기 때문에 보급에 한계성이 있다[9,19]. 따라서 본 연구에서는 폴리머 모르타르 복합재료의 내열성을 개선하기 위한 방법으로 아크릴로니트릴을 희석제로 사용하고 또 폴리머 모르타르의 최적조성을 통한 폴리머 결합제의 사용량을 절감하기 위하여 폴리머 결합제의 첨가량을 다양하게 변화시켜 공시체를 제조하였다. 공시체의 최적조성과 내열수성을 조사하기 위하여 기계적강도, 흡수율, 내열수성시험 전과 후의 강도감소율, SEM을 이용한 미세조직 관찰, 세공분석을 통한 총세공량, 세공직경 및 밀도를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

불포화폴리에스테르 수지의 합성 원료로 다가산은 maleic anhydride (MAN), phthalic anhydride (PAn), isophthalic acid (IPA), 다가알코올은 ethylene glycol (EG), propylene glycol (PG)를 사용하였으며, 에스테르화 반응촉매로는 butylstannic acid (FASCAT 4100)를 사용하였다. 그리고 고온 중합과정에서 불포화기의 자체 중합에 의한 겔화를 막고 반응성 희석제와의 희석 시의 안정성을 위하여 중합금지제로 tetrahydroquinone (THQ)과 p-tert-butyl catechol (p-TBC)를 사용하였고 불포화폴리에스테르 수지의 공중합에 이용된 반응성 단량체(비닐계 모노머)로는 스티렌 모노머(SM)와 아크릴로니트릴을 사용하여 수지를 합성하였다.

폴리머 모르타르 복합재료 공시체 제조에 폴리머 결합제로 올소-타입 및 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용하였으며, 수축저감제는 polystyrene (PS), 경화제(촉매)로 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO), 촉진제로 옥텐산코발트를 사용하였다. 충전재료는 탄산칼

슘과 실리카 미분말(평균입경 30  $\mu\text{m}$  이하), 잔골재는 강모래(0.1-1.2 mm)를 건조하여 사용하였다.

### 2.2. 불포화폴리에스테르 수지 합성

#### 2.2.1. 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지 합성

올소-타입 불포화폴리에스테르 수지는 ethylene glycol 40몰, propylene glycol 70몰, phthalic anhydride 40몰, maleic anhydride 60몰로 다가산과 다가알코올의 당량비를 100 : 110으로 하였고, 불포화도는 28.6%로 하였다. 3 L 4구 반응기를 질소 분위기로 만든 후(수분과 산소에 민감하기 때문에) PAn, MAN, EG, PG를 투입하고 250 rpm으로 균일하게 교반하면서 1.25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 175  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하였다. 175  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 2 h 동안 그대로 유지한 후에 다시 0.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 205  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하였다(top condenser의 온도를 100  $^{\circ}\text{C}$  이하로 관리). 205  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 2 h 반응시킨 후 ventilation (교반속도 증가, 질소주입량 증가)을 1 h 동안 진행하였다. ventilation을 진행한 후에 산가를 ASTM D 1980-67에 따라 측정하여 30 mg KOH/g 이하가 되었을 때 반응을 종료하고 냉각하였다. 190  $^{\circ}\text{C}$ 에서 중합금지제로 THQ를 첨가하고, 140  $^{\circ}\text{C}$  이하에서 희석제(SM 또는 아크릴로니트릴)와 경화지연제인 p-TBC를 함께 첨가하여 충분히 교반하고, 희석하여 수지를 제조하였다. 희석제의 사용량은 35%로 제조하였다.

#### 2.2.2. 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지 합성

다 성분계의 에스테르화 반응의 경우에는 글리콜과 산의 배합에 따라 반응속도가 다르기 때문에 에스테르화 반응에서는 반응속도가 느린 산과 글리콜을 우선 반응시키고(1단 반응) 나머지 성분을 가하여 에스테르화 반응(2단 반응)을 진행하였다. 본 실험에서는 포화산인 IPA와 EG 및 PG를 먼저 에스테르화 반응을 시킨 후 나머지 PG와 불포화산인 MAN를 가하여 축합 중합시키는 2단 반응을 채택하였다. 3 L 4구 반응기를 질소 분위기로 만든 후 IPA, EG, PG와 촉매인 butylstannic acid (FASCAT 4100)를 투입하고 250 rpm으로 균일하게 교반하면서 2.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 175  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하였다. 175  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 1 h 동안 유지한 후에 다시 0.67  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 215  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하였다(top condenser의 온도를 100  $^{\circ}\text{C}$  이하로 관리). 215  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 산가를 ASTM D 1980-67에 따라 측정하여 1 mg KOH/g 이하가 되었을 때 반응을 종료하고 냉각하였다(1단 반응완료).

1단계 반응이 끝난 균일한 생성물에 불포화산인 MAN와 나머지 PG를 투입하여 250 rpm으로 균일하게 교반하면서 1.25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 175  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하였다. 175  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 1 h 동안 유지한 후에 다시 0.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 205  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하였다(top condenser의 온도를 100  $^{\circ}\text{C}$  이하로 관리). 205  $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 2 h 반응시킨 후 ventilation (교반속도 증가, 질소주입량 증가)을 1 h 동안 진행하였다. ventilation을 진행한 후에 산가는 ASTM D 1980-67에 따라 측정하여 30 mg KOH/g이 될 때까지 반응을 진행하여 반응종말점을 결정하고 냉각하였다(2단 반응완료). 190  $^{\circ}\text{C}$ 에서 중합금지제로 THQ를 첨가하고, 140  $^{\circ}\text{C}$  이하에서 반응성 단량체(SM 또는 아크릴로니트릴)와 경화지연제인 p-TBC를 동시에 투입하고 충분히 교반하여 수지를 제조하였다. 희석제의 사용량은 35%로 제조하였다.

### 2.3. 실험방법

#### 2.3.1. 액상 불포화폴리에스테르 수지 시험

합성하여 제조한 액상의 불포화폴리에스테르 수지에 대하여 수지의 겔화시간, 최소 경화 시간 및 최고 발열 온도를 KS M 3331 : 2009

**Table 1. Mix Proportions of Polymer Mortar (wt%)**

Designation of polymer binder	PB <sup>1)</sup> (UP/PS) (wt%)	Filler (wt%)		Fine aggregate (wt%)
		CaCO <sub>3</sub>		
OS/A0	12	20		68
	13			67
	14			66
	15			65
	16			64
IS/A0	12	20		68
	13			67
	14			66
	15			65
	16			64
OS/A20	12	20		68
	13			67
	14			66
	15			65
	16			64
IS/A20	12	20		68
	13			67
	14			66
	15			65
	16			64

<sup>1)</sup>PB : Polymer binder (UP 80% + PS 20%).

에 따라 시험하였다.

**2.3.2. 압축강도 시험**

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

**2.3.3. 내열수성 시험**

항온수조에서 70 °C의 열수에 28일간 내열수성 시험을 행한 후 압축 및 휨강도를 측정하여 시험 전의 강도와 비교하여 강도 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 모르타르 공시체 제조를 위한 배합설계**

폴리머 모르타르 공시체 제조를 위한 배합설계를 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서 수지는 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지(OS로 표기)와 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지(IS로 표기)를 사용하였

고, 희석제는 스티렌 모노머에 아크릴로니트릴을 전혀 첨가하지 아니한 경우(A0)와 아크릴로니트릴을 20% 대체 첨가한 경우(A20)로 조합하여 4종류의 폴리머 결합제를 사용하였다. 조합한 폴리머 결합제는 최적의 사용량을 조사하기 위하여 5단계(12, 13, 14, 15, 16 wt%)로 설정하였으며, 탄산칼슘 충전재의 첨가량은 20 wt%로 고정하였다. 잔 골재는 64-68 wt% 사용하여 총 16종의 배합에 대하여 공시체를 제조하였다.

**3. 실험결과 및 고찰**

**3.1. 수지의 겔화시간, 최소 경화 시간 및 최고 발열 온도**

수지의 적절한 경화반응을 확인하기 위하여 옥텐산 코발트의 첨가량을 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 phr의 4단계로 투입하고, 경화제로 MEKPO의 첨가량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr의 4단계로 투입하여 합성한 수지의 경화특성을 조사하였다. MEKPO의 첨가량을 0.5 phr 첨가한 경우는 가사시간이 10분 이상으로 지나치게 길어지고, 1.5 phr 이상에서는 2 min 이하로 지나치게 빨리 경화되었다. 산업현장에서 사용하기 적당한 가사시간(working life)을 고려하면 1.0 phr 투입량이 적당한 것으로 나타났다. 합성한 액상의 불포화폴리에스테르 수지에 MEKPO의 첨가량을 1.0 phr로 고정하고, 가속제 옥텐산 코발트의 첨가량을 4단계로 변화시켜 수지의 겔화시간, 최소 경화 시간 및 최고 발열 온도의 측정결과를 Figures 1, 2, 3에 각각 나타내었다.

Figure 1에서 상업용으로 사용되는 불포화폴리에스테르 수지의 적당한 겔화시간 3 min 전후를 고려하면 옥텐산 코발트의 적정 첨가량

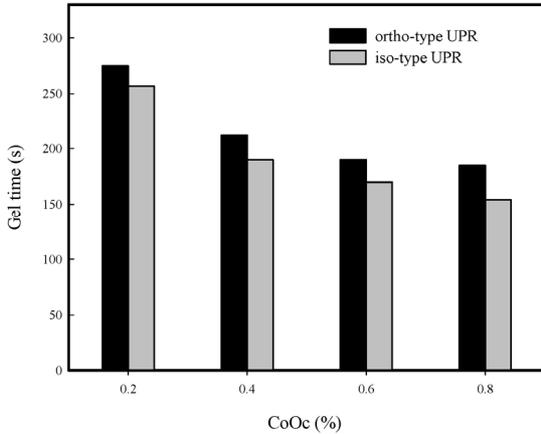


Figure 1. Gel time versus addition ratio of cobalt octoate accelerator.

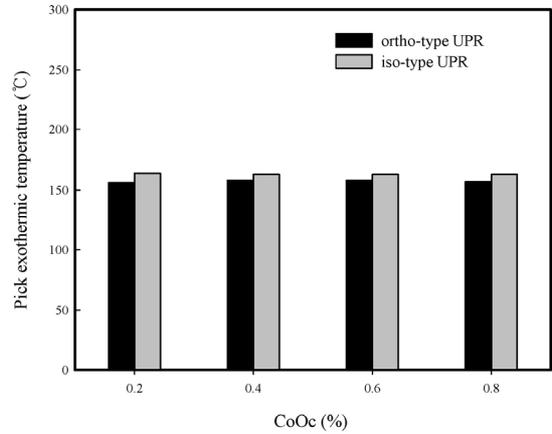


Figure 3. Pick exothermic temperature versus addition ratio of cobalt octoate accelerator.

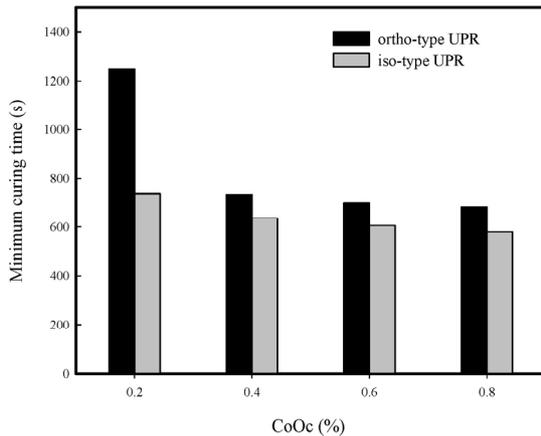


Figure 2. Minimum curing time versus addition ratio of cobalt octoate accelerator.

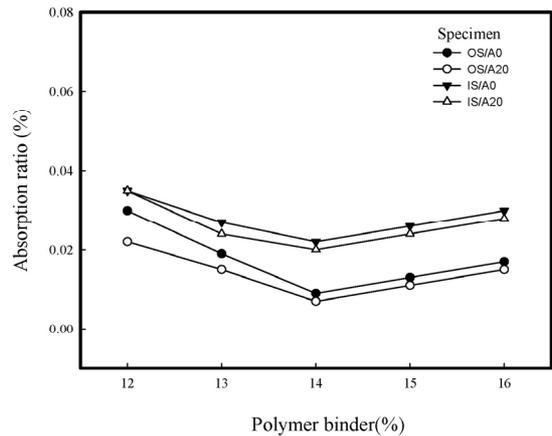


Figure 4. Absorption ratio versus addition ratio of polymer binder.

범위는 0.4~0.6 phr로 나타나고 있다. 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지의 겔화시간이 울소-타입 불포화폴리에스테르 수지의 겔화시간보다 약 20 s 빠른 것으로 확인되었다.

Figure 2에서 수지가 최고 발열 온도에 도달할 때까지의 시간, 즉 최소 경화 시간은 옥텐산 코발트의 첨가량을 0.4 phr 이상에서 10 min 전후로 적당한 수치를 보이고 있으나 0.2 phr에서는 이소-타입 및 울소-타입 불포화폴리에스테르 수지의 최소 경화 시간이 각각 12 min 18 s와 20 min 48 s로 지연되어 나타나고 있어 상업적으로 사용하는 데 효율적이지 못한 것으로 생각된다. 최소 경화 시간도 겔화시간과 마찬가지로 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 울소-타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여 옥텐산 코발트의 첨가량 0.4 phr 이상에서 약 100 s 빠른 것으로 확인되었다. Figure 3에서 최고 발열 온도는 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 163 °C이고, 울소-타입 불포화폴리에스테르 수지 158 °C로 약 5 °C 높게 나타났다. 이상의 결과로부터 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 울소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 경화반응이 더 빠르고 활발하게 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 공시체의 흡수율 특성

울소-타입 불포화폴리에스테르 수지와 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지에 희석제로 아크릴로니트릴을 전혀 사용하지 아니하고 스

티렌 모노머(35%)만을 사용하여 제조한 폴리머-결합제와 스티렌 모노머 35% 중 20%를 아크릴로니트릴로 대체하여 제조한 폴리머-결합제의 첨가량에 따라 제조한 공시체의 흡수율 변화를 Figure 4에 나타내었다. 울소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 흡수율이 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 흡수율보다 폴리머-결합제의 첨가율에 관계없이 낮게 나타났다. 또 스티렌 모노머 희석제 중 20%를 아크릴로니트릴로 대체하여 제조한 공시체의 흡수율이 스티렌 모노머만 희석제로 사용하여 제조한 공시체의 흡수율보다 불포화폴리에스테르 수지의 종류에 관계없이 낮게 나타났다. 흡수율은 울소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 더 낮게 나타났으며, 희석제로 아크릴로니트릴을 대체 사용함으로써 흡수율을 낮게 유지할 수 있음을 확인하였다. 보통 시멘트 콘크리트의 흡수율이 5-10%인 것에 비하면 현저하게 낮은 흡수율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 폴리머 결합제가 골재의 주변을 완전하게 둘러싸고 있어 수분의 침투를 방지하고 있기 때문으로 생각된다.

### 3.3. 공시체의 압축 및 휨강도 특성

폴리머 모르타르 공시체의 압축 및 휨강도 측정결과를 Figure 5 및 Figure 6에 각각 나타내었다. Figure 5에서 압축강도는 폴리머 결합제의 첨가량 증가에 따라 증가 되어 최대 강도가 나타났고, 폴리머 결합

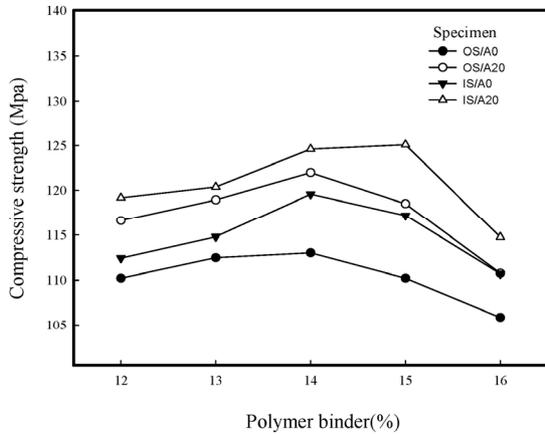


Figure 5. Compressive strength of polymer mortar versus addition ratio of polymer binder (OS : ortho-type UPR, IS : iso-type UPR, A0 : styrene monomer, A20 : acrylonitrile 20%).

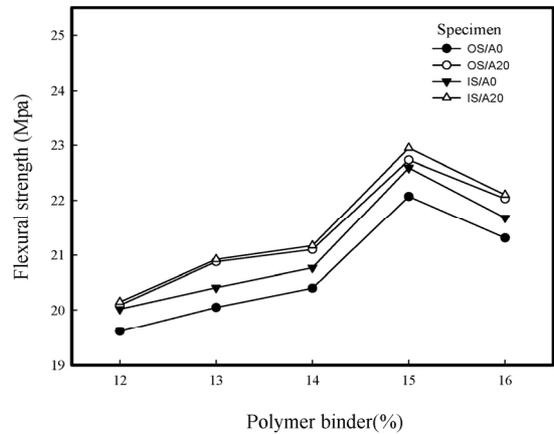


Figure 6. Flexural strength of polymer mortar versus addition ratio of polymer binder (OS : ortho-type UPR, IS : iso-type UPR, A0 : styrene monomer, A20 : acrylonitrile 20%).

재 14 또는 15% 이상에서는 오히려 감소되는 경향을 보여주고 있다. 즉 폴리머 결합재의 종류에 따라 최적 배합조건이 존재하는 것을 알 수 있다. 폴리머 결합재의 사용량을 적정배합 이상으로 사용할 경우 압축강도가 감소되는 것은 폴리머 결합재, 충전재 및 잔골재간의 밀도 차에 의하여 재료분리 현상이 나타남으로서 폴리머 결합재가 분리되어 모르타르의 표면으로 떠오르기 때문으로 생각된다. 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 결합재로 사용한 공시체의 압축강도가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 압축강도보다 현저하게 높게 나타나는 것을 알 수 있고 또 아크릴로니트릴을 스티렌 모노머대신 일정량(20%) 대체해서 사용한 공시체의 압축강도가 스티렌 모노머만을 사용한 공시체의 압축강도보다 훨씬 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 사슬성장 위치가 멀리 떨어져 있기 때문에 사슬의 성장이 방해받지 않기 때문으로 판단된다. 또 아크릴로니트릴의 결합력이 스티렌 모노머보다 우수하기 때문에 나타난 결과로 생각된다. Figure 6의 휨강도 측정결과에서, 폴리머 결합재의 첨가율이 증가됨에 따라 휨강도가 현저하게 증가되나 첨가율 16%에서는 오히려 감소되는 결과를 보여 주고 있다. 이러한 현상은 압축강도의 경우와 똑같이 폴리머 모르타르를 구성하고 있는 재료의 밀도 차에 의하여 재료가 분리되기 때문에 나타나는 결과로 생각된다. 폴리머 결합재의 첨가량 증가에 따른 강도증가 현상은 압축강도보다 휨강도에서 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 특히 폴리머 결합재 첨가량이 14%에서 15%로 증가됨에 따라 휨강도는 현저하게 증가되는 것을 알 수 있다. 최대 압축강도를 나타내는 폴리머 결합재의 최적 사용량에 비하여 최대 휨강도를 나타내는 폴리머 결합재의 최적 사용량이 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 압축강도의 발현 특성과 휨강도의 발현 특성이 다른 것에서 기인된 것으로 판단된다.

3.4. 내열수성시험에 의한 압축 및 휨강도 감소특성

내열수성시험(70 °C, 28일) 전과 시험 후에 측정된 압축강도 및 휨강도의 측정결과로부터 산출한 압축 및 휨강도의 감소율을 Figure 7 및 Figure 8에 각각 나타내었다. Figure 7에서 압축강도의 감소율은 폴리머 결합재의 첨가율이 가장 낮은 12%에서 가장 크게 나타났다. 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 공시체의 압축강도 감소율은 폴리머 결합재 첨가량 14%에서 가장 낮은 강

도 감소율을 보였으나 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 경우는 폴리머 결합재 첨가량 13%에서 가장 낮은 강도 감소율을 나타내었다. 결과적으로 폴리머 결합재의 사용량을 너무 적게 사용하면 수밀성이 떨어져 열수가 공시체 내부로 깊숙이 침투하여 폴리머 결합재의 열화를 촉진하기 때문으로 생각되고, 너무 많은 양의 폴리머 결합재를 사용하면 공시체 제작과정에서 재료분리 현상과 아울러 폴리머 모르타르 속에 존재하던 기포들이 공시체 표면으로 떠올라 공시체의 상부에 집중됨으로서 내열수시험 과정에서 기포들이 열려져 열화가 촉진되기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 공시체의 강도 감소율에 비하여 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 공시체의 강도 감소율이 낮게 나타나는 결과로부터 내열수성은 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 우수한 재료로 생각된다. 또 폴리머 결합재로 아크릴로니트릴을 일정량 대체하여 사용한 공시체가 스티렌 모노머만을 사용한 공시체보다 강도 감소율이 높게 나타나는 결과로부터 아크릴로니트릴을 일정량 대체 사용하여도 내열수성은 개선되지 못하는 것으로 판단된다. 다른 측면에서 내열수성시험 전에 측정된 공시체의 압축강도가 높을수록 내열수성시험에 의한 강도 감소율은 더 크게 나타나는 것으로 생각된다.

Figure 8의 휨강도 감소율에서 폴리머 결합재 첨가율 14%에서 휨강도 감소율이 현저하게 낮아지는 것을 알 수 있다. 최적의 배합조건에서 수밀성이 향상되고 또 재료분리 현상도 일어나지 않기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 휨강도 감소율이 압축강도 감소율과 다른 점은 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 경우, 아크릴로니트릴을 일정량 대체해서 사용한 공시체의 휨강도 감소율이 스티렌 모노머만을 사용한 공시체의 경우보다 적은 양이지만 낮게 나타나고 있다.

3.5. 내열수성시험 전과 후의 세공분석

내열수시험 전과 후에 측정된 시편의 총세공량, 세공의 크기 및 밀도변화에 대하여 Figures 9, 10, 11에 각각 나타내었다. Figure 9에서 총세공량은 내열수성시험 후에 측정된 값이 시험 전에 측정된 값에 비하여 폴리머 결합재의 종류에 관계없이 감소되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 내열수성시험 과정에서 열에 약한 폴리머 결합재가 열화되어 닫혀 있던 세공들이 열리게 되어 나타난 결과로 생각된다. 이

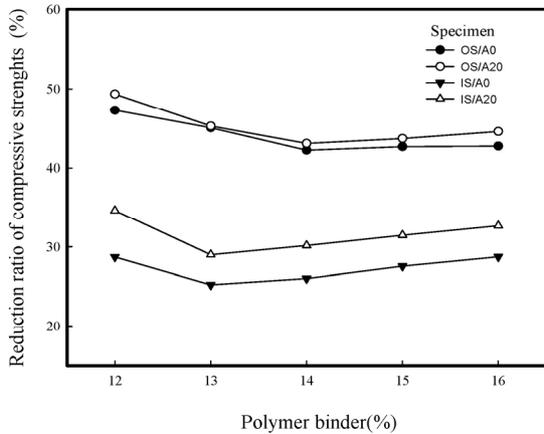


Figure 7. Reduction ratio of compressive strength measured before/after hot water immersion versus addition ratio of polymer binder (OS : ortho-type UPR, IS: iso-type UPR, A0 : styrene monomer, A20 : acrylonitrile 20%).

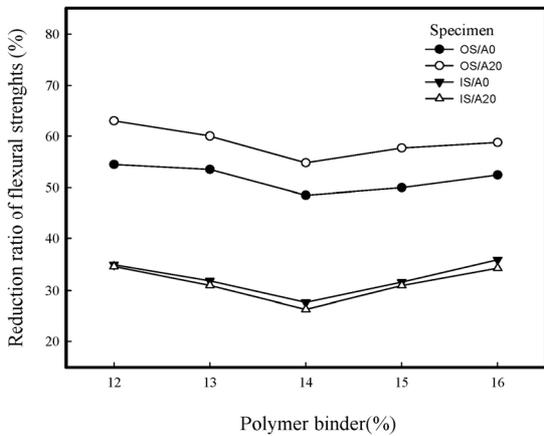


Figure 8. Reduction ratio of flexural strength measured before/after hot water immersion versus addition ratio of polymer binder (OS : ortho-type UPR, IS : iso-type UPR, A0 : styrene monomer, A20 : acrylonitrile 20%).

소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 시편의 총세공량이 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 경우보다 적은 것으로 나타났고, 아크릴로니트릴을 희석제로 대체 사용한 시편이 스티렌 모노머만을 희석제로 사용한 시편보다 약간 적게 나타났다.

Figure 10에서 내열수성 시험 후에 측정된 세공의 평균직경은 내열수성 시험 전에 측정된 세공의 평균직경에 비하여 폴리머 결합재의 종류에 관계없이 작아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 내열수성 시험에 의하여 폴리머 결합재가 열화되면서 비교적 큰 세공이 열러지기 때문에 나타나는 결과로 생각된다. 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지에 희석제로 아크릴로니트릴을 대체하여 사용한 시편의 세공직경은 스티렌 모노머만을 희석제로 사용한 시편의 세공직경보다 증가되었으나 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지의 경우는 오히려 적은 양이지만 감소되는 것으로 나타났다.

Figure 11에서 폴리머 결합재로 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 시편의 밀도는 내열수성 시험 후에 측

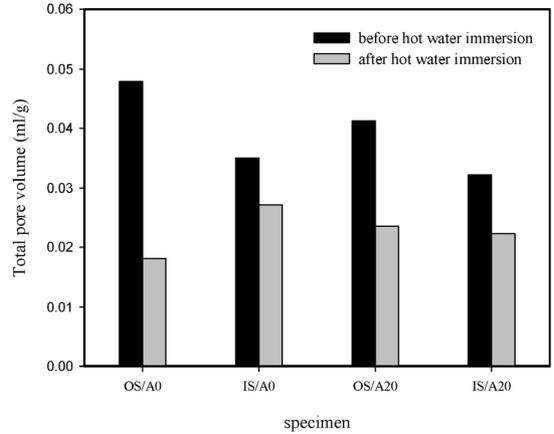


Figure 9. Comparison of total pore volume depending on the type of polymer binder before/after hot water immersion test.

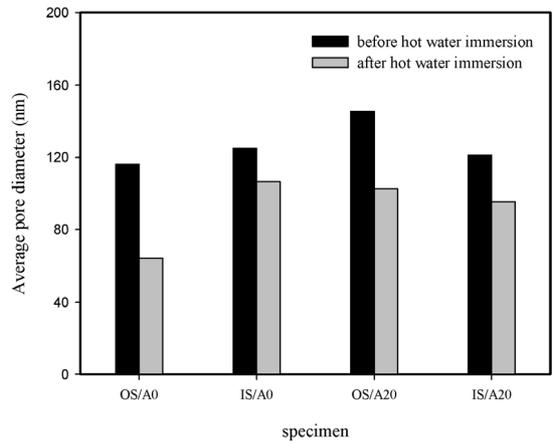


Figure 10. Comparison of average pore diameter depending on the type of polymer binder before/after hot water immersion test.

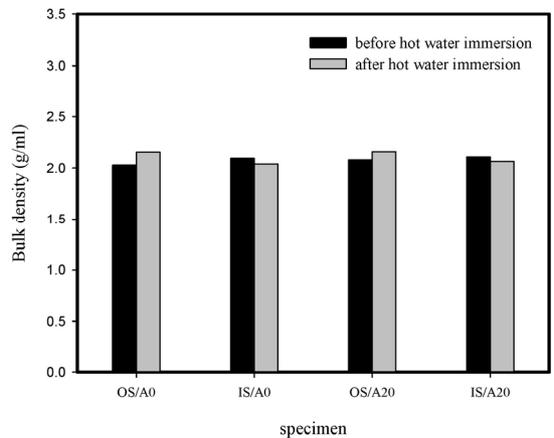
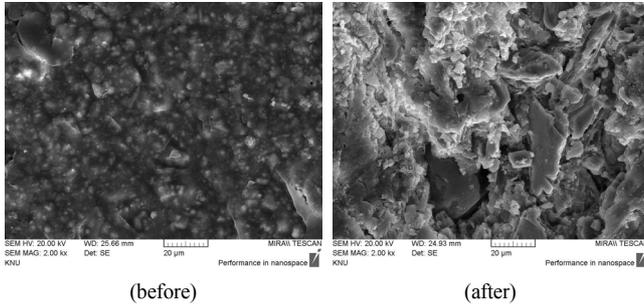
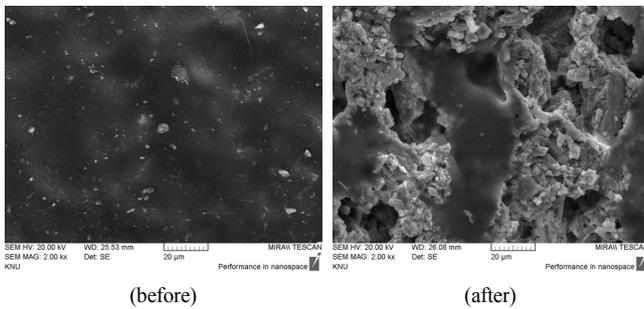


Figure 11. Comparison of bulk density depending on the type of polymer binder before/after hot water immersion test.

정한 밀도가 시험 전에 측정된 밀도보다 큰 값을 나타내었으나 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 경우는 그와 반대되는 결과를 보여주고 있다. 이러한 결과는 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지에 비하여



(a) before/after hot water immersion test of OS/A20 specimen



(b) before/after hot water immersion test of IS/A20 specimen

**Figure 12. Micrographs of specimen surface observed before/after hot water immersion test of OS/A20 and IS/A20 specimen.**

내열수성이 약하기 때문으로 생각된다. 즉 내열수성이 상대적으로 약한 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용하면 폴리머 결합재가 열화되면서 닫힌 세공이 열리지면서 시편의 부피가 상대적으로 감소되기 때문에 밀도는 증가되는 것으로 생각된다. 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 경우도 열화 되기는 마찬가지나 그 정도가 훨씬 덜하고 열수 속에서 어느 정도 팽창되는 현상이 일어나기 때문에 내열수성시험 후에 측정된 밀도 값이 시험 전에 측정된 밀도 값보다 감소되는 것으로 판단된다.

**3.6. 내열수성시험 전과 후의 SEM 관찰**

올소-타입 및 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 내열수성시험 전과 후에 관찰한 전자현미경 사진을 Figure 12에 각각 나타내었다. 희석재로 아크릴로니트릴을 스티렌 모노머 대신 20% 대체해서 사용한 폴리머 결합재 14%를 첨가하여 제조한 공시체의 시편을 관찰한 사진이다. 내열수성시험 전에 관찰한 2종류 사진에서는 폴리머 결합재와 충전재 및 잔골재가 co-matrix 상으로 견고하게 결합되어 있는 모양을 관찰할 수 있다. 그러나 내열수성시험 후에 관찰한 사진에서는 폴리머 결합재가 열화 또는 분해됨으로서 충전재나 잔골재가 노출되어 있는 모양을 관찰할 수 있다. 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 시편의 표면이 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 시편보다 현저하게 폴리머 결합재가 손실되어 있는 모양을 관찰할 수 있다. 내열수성시험 후에 관찰한 사진을 비교해 보면 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 폴리머 결합재로 사용한 시편에서는 부분적으로 폴리머 결합재가 남아 있는 모양이지만 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시편에서는 남아 있는 폴리머 결합재를 거의 찾아볼 수 없을 정도로 손실된 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 내열수성은 이

소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 경화반응 과정에서 사슬이 성장할 때 사슬의 성장 위치가 멀리 떨어져 있기 때문으로 생각된다. 사슬의 성장 위치가 멀리 떨어져 있을수록 사슬의 성장이 서로 방해받지 않기 때문에 장쇄로 발전하여 고분자가 형성됨으로써 보다 견고한 결합을 이루게 되는 것으로 알려져 있다[9,11].

**4. 결 론**

폴리머 모르타르 복합재료의 결합재로 올소-타입 및 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용하였고, 희석재로 스티렌 모노머와 아크릴로니트릴을 사용하여 폴리머 결합재를 제조하였다. 폴리머 모르타르의 최적 배합을 도출하기 위하여 폴리머 결합재의 사용량을 다양하게 변화시켜 공시체를 제조하고 그 물성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공시체의 압축 및 휨강도시험 결과, 폴리머 모르타르의 최적 조성은 폴리머 결합재 첨가량 14-15%에서 나타났고, 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 더 높은 강도를 나타내었다.
2. 내열수성시험 전과 후의 강도분석을 통하여 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지가 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지보다 내열수성이 우수한 것으로 나타났다.
3. 내열수성시험 후에 측정된 총세공량과 세공의 평균직경은 시험 전에 측정된 값에 비하여 감소되었다. 그러나 밀도는 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시편은 감소되었으나 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지를 사용한 시편은 증가되었다.
4. 내열수성시험 전에 관찰한 사진에서 폴리머 결합재와 충전재 및 잔골재가 co-matrix 상으로 견고하게 결합되어 있었으나 내열수성시험 후에는 폴리머 결합재가 대부분 손실되어 있는 것을 관찰하였다.
5. 2종류 불포화폴리에스테르 수지의 겔화시간 측정에서 MEKPO 경화제 및 옥텐산 코발트의 적정 첨가량은 1.0 phr 및 0.4-0.6 phr로 나타났다. 이소-타입 불포화폴리에스테르 수지의 겔화시간이 올소-타입 불포화폴리에스테르 수지의 겔화시간보다 약 20 s 빠른 것으로 나타났다.

**감 사**

이 논문은 2017년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호 : 2017R1D1A3B03030614).

**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, *Const. Build. Mater.*, **25**, 1632-1644 (2011).
5. J. M. L. Reis, Fracture assessment of polymer concrete in chemical degradation solutions, *Const. Build. Mater.*, **24**, 1708-1712 (2010).
6. 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).
7. S. Orak, Investigation of vibration damping on polymer concrete with polyester resin, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 171-174 (2000).
8. S. W. Son and J. H. Yeon, Mechanical properties of acrylic polymer concrete containing methacrylic acid as an additive, *Const. Build. Mater.*, **37**, 669-679 (2012).
9. 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).
10. J. T. San-Jose, I. J. Vegas, and M. Frias, Mechanical expectations of a high performance concrete based on a polymer binder and reinforced with non-metallic rebars, *Const. Build. Mater.*, **22**, 2031-2041 (2008).
11. J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, and C. S. Kazmierczak, Comparative assessment of isophthalic and orthophthalic polyester polymer concrete: Different costs, similar mechanical properties and durability, *Const. Build. Mater.*, **21**, 546-555 (2007).
12. S. H. Lee, T. W. Park, and J. O. Lee, A study on the preparation of UPE resins with different glycol molar ratios and their physical properties: 1. Effect of glycol molar ratios on polymerization of liquid resins and their physical properties, *Polymer(Korea)*, **23**, 493-501 (1999).
13. S. H. Lee, T. W. Park, and J. O. Lee, A study on the preparation of UPE resins with different glycol molar ratios and their physical properties: 2. Characteristics of liquid and cured UPE resins, *Polymer(Korea)*, **23**, 773-780 (1999).
14. 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).
15. 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).
16. S. H. Lee and J. O. Lee, Curing behaviors and mechanical properties of unsaturated polyester resins with different glycol molar ratios, *Polymer(Korea)*, **24**, 599-609 (2000).
17. 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).
18. 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).
19. 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).