

고분자 물질이 혼입된 석고의 물성

김은영 · 이덕원 · 정태형

한국과학기술연구소 합성수지연구실

(1980년 3월 27일 접수)

The Property of Gypsum Plaster Modified with Polymeric Materials

Un Young Kim, Duk Won Lee, Tae Hyung Zyung

Plastics Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received March 27, 1980)

요지 : 석조 문화재의 복사를 만들기 위해 석고에 폴리비닐아세테이트, 아크릴계 고분자, 스타이렌-부타디엔 고무 라텍스, 폴리비닐알코올과 금속염등 고분자 물질을 첨가하여 석고의 성질을 개량하였다.

고분자물질이 혼입된 석고를 금형에 붓고 40분동안 실온에서 방치하였다. 다음 이것을 금형에서 꺼내고 48시간동안 60°C에서, 48시간동안 20°C에서 각각 유지하면서 양생시켰다. 개량된 석고는 특히 폴리비닐아세테이트 에멀전을 첨가하였을 때 압축강도에 있어서는 45%의 증가를, 굴곡강도에 있어서는 200%의 증가를 나타내었다. 충격강도는 아크릴계 수지에 에멀전을 석고에 혼입하였을 때 최고 282%로 증가되었다. 또한 흡수율은 폴리비닐알코올과 금속염을 석고에 혼입하였을 때 대단히 감소하였다.

ABSTRACT: For the replicate production of cultural stone assets the property of gypsum plaster was modified by adding to the gypsum polymeric materials such as polyvinyl acetate, acrylic polymers, styrene butadiene rubber latex and polyvinyl alcohol with metallic salt.

The gypsum plaster mixed with polymeric material was cast into the mold and maintained for 40 min. at room temperature. Then, it was removed from the mold and cured for 48 hrs at 60°C and then for 48 hrs at 20°C, successively. The modified gypsum plaster, especially when mixed with polyvinyl acetate emulsion, showed maximum 45% increase in compression and 200% in flexural strength relative to the unmodified. The impact strength was increased to max. 282% by modifying the gypsum with acrylic polymeric emulsion. The water absorption was greatly decreased when polyvinyl alcohol and metallic salt were added to the gypsum plaster.

I. 서 론

석고의 주성분은 calciumsulfate로서 수분함량에 따라 anhydrate(CaSO_4), hemihydrate($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)와 dihydrate($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등으

로 분류된다. 보통 석고분말은 이 hemihydrate에 물을 가하면 결정구조를 가진 단단한 dihydrate로 되며 이것이 우리가 말하는 석고의 형태이다.

석고의 용도를 보면 건축자재가 주종을 이루

고 있으며 석고모델과 같은 예술품, 외과용 기부스 등으로도 많이 쓰인다. 특히 위의 anhydrate는 유기물에 대하여 화학반응이 없고 또한 유기물에서의 그 용해도가 극히 적어 유기물 건조제로도 많이 사용된다. 그러나 이러한 석고를 한 자재로서 볼 때 내마모성 및 기계적 강도가 극히 적고 흡수성이 크므로 그 용도가 제한되어 있다.

이러한 단점을 보완하기 위하여 시멘트에서 흔히 볼 수 있는 보강시멘트의 경우와 유사하게 석고에 모노머나 이미 중합된 고분자물질을 직접투입하여 석고내에서 중합시키거나 석고와 혼합 성형시킴으로써 기계적 강도를 높이는 예가 있으나¹⁻⁸ 시멘트와 같이 많이 연구되어 있지 않으며 그 용도도 널리 개척되어 있지 않다. 모노머를 석고에 투입하여 석고내에서 중합시키는 공정은 다양한 모노머 종류를 사용할 수 있어 좋으나 그 공정이 복잡하며(합침, 탈기 중합공정) 후자인 고분자물질을 혼합할 경우 그 공정이 간단한 반면 수용성 및 에멀전형의 고분자물질로 그 선택의 범위가 제한된다. 이러한 고분자물질로서 polyvinylalcohol, starch, casein, polyacrylic acid, polyacrylamide 등과 같은 수용성 고분자와 polyvinylacetate, 아크릴계 폴리머등 에멀전수지를 들 수 있다. Starch나 casein 같은 천연 수용성 고분자물질은 박테리아나 곰팡이 같은 미생물의 침해를 쉽게 받아 예술품과 같은 특수용도에 이용될 경우는 적당치 않다.

본 연구에서는 수용성 및 에멀전 고분자물질로서 polyvinylacetate, 아크릴계 에멀전, SBR—라텍스 및 polyvinylalcohol을 각각 선택하여 석고에 혼입하여 성형건조시켰으며, 고분자물질과 그 농도변화에 따른 제반 기계적강도, 내습성 및 경화시간의 변화에 관하여 정량적으로 비교 검토하였다.

II. 실험

II-1. 시 료

본연구에 사용한 고분자물질의 물성은 Table I과 같으며 반수석고로서 시판되는 제품을 사용하였다.

Table I. Polymer Materials Used and Their Properties

No.	Polymer materials	Solid content (%)	Viscosity (cps)	pH
1	Polyvinylacetate*	40±2	30,000±5000	3.5~4.5
2	Acrylic polymer**	48±2	<100	6.5~7.5
3	Polyvinyl alcohol***	—	1725 (poly. degr.)	—
4	SBR-latex****	47±1	—	—

*polysol s-4, Dae yang Chem. Co. Korea.

**polysol 508

***Poval PVA 217, Kuraray Co. Japan

****JSR 0607, Japan Synthetic Rubber.

II-2. 양생조건

시멘트에 고분자물질을 혼입하여 그 물성을 향상시키는 연구에서 이미 알려진 바와 같이 양생조건에 따라 그 강도의 차이가 크므로 석고의 경우도 다음과 같은 양생조건을 시험하여 가장 강도가 좋고 조업이 간단한 양생조건을 선정하였다. 이때 압축강도시편은 50.8mm split cube molds, 굴곡강도는 20×20×80mm의 크기로 각각 그 mold를 이용하여 제작하였다.

A. 시편을 제작하여 습도 90~100%하에서 24시간 방치한 후 60°C에서 48시간 건조, 계속하여 20°C 공기습도 하에서 24시간 건조.

B. 시편을 60°C에서 48시간 건조, 20°C 공기습도하에서 48시간 건조⁴.

C. 시편을 20°C 공기습도 하에서 96시간 건조. 이상과 같은 양생조건을 순수한 석고로 시험

Table II. Compression and Flexural Strengths of Gypsum Plaster Depending on The Setting Condition

Strength	Setting Condition		
	A*	B**	C***
Compression strength(kg/cm ²) (ASTM472-73)	76.43	76.18	74.2
Flexural strength (kg/cm ²) JIS A 6904	40.0	42.6	37.4

*A: 24hrs at room temperature under 90~100% RH, 48hrs at 60°C, 24hrs at 20°C

**B: 48hrs at 60°C, 48hrs at 20°C

***C: 96hrs at 20°C

하여 그 강도를 시험한 결과 다음 Table II와 같이 양생조건 (B)의 경우, 조업도 간단하고 강도도 가장 우수하였으므로 이 양생조건을 선택하여 다음에 모든 실험을 하였다.

II-3. 혼수량

석고에 가해지는 물의 양은 석고에 따라 다르나 JIS-9112에 의하여 석고가 굳기 위한 수분의 양을 정량적으로 측정된 결과 석고 100g에 대하여 물 80ml가 필요하였다. 이물의 양은 절대 양으로서 에틸렌을 사용할 경우 그 속에 함유된 수분을 참작하여야 한다.

II-4. 압축강도

ASTM 472-73에 따라 시편을 (50.8mm split cube molds) 제작하고 압축강도를 instron으로 측정하였으며 full scale 5 ton, 시험속도 2mm/min를 채택하였다.

II-5. 굴곡강도

JIS A 6904 (KSF 3507)에 따라 시험하였으며 시편의 크기는 규격에 의하면 20×20×80mm로 제시되었으나 사용한 instron의 지침간의 거리가 규격에 비하여 10mm 짧으므로 20×20×70mm로 시편을 제조하여 시험하였다. Full scale 100 kg, 시험속도 3mm/min를 채택하였다.

II-6. 충격강도

시편을 12.7×12.7×63.5mm 크기로 제조하였고 notch를 파지않은 상태에서 izod-impact tester로 측정하였다⁴.

II-7. 흡수율

흡수율 및 비중을 ASTM C472와 KS L3114에 의하여 측정하였다. 먼저 시편을 60°C에서 48시간, 20°C에서 48시간씩 각각 건조하였다. 이때 10시간 간격으로 그 무게를 달아 무게변화가 1g 이상 차이가 나지 않을 때까지 건조하였으며 이때의 시편 무게를 초기무게로 하였다 (W_i). 시편을 실온의 증류수에 15분간 담근 후 꺼내어

시편표면의 물을 가제로 닦아내어 시편의 무게를 다시 달고 (W_f) 다음식에 의하여 흡수율을 계산하였다.

$$\text{흡수율}(\%) = \frac{W_f - W_i}{W_f} \times 100$$

II-8. 응결시간

ASTM C472-73에 의하여 vicat-apparatus로 측정하였다. 응결시간은 석고전체가 완전히 응결하는데 필요한 시간이 아니라 응결되기 시작하는 응결 최초시간을 측정하는 것으로서 석고에 물과 고분자물질을 첨가하는 순간부터 기구의 침이 석고에 침투되었을 때 밑에서 3mm 되는 지점에서 정지할 때까지의 시간을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

석고에 고분자 물질을 혼입하여 얻은 석고—고분자계 (gypsum plaster-polymer composite)에 관한 연구문헌을 살펴보면 Smith, David⁵는 polyvinylacetate를 석고에 약 15% 혼입하여 기계적 강도와 내습성이 향상된 석고자재를 얻었고 Ichimaru⁶는 10% polyvinylalcohol 수용액을 석고에 혼입하여 100°C에서 2시간 건조시킨 자재를 내열성 건축자재 (천장)로 사용할 수 있다고 보고하였다. 또 Williams⁷는 acrylate, methacrylate, vinylacetate계 고분자물질을 15~35% 석고에 혼합하여 성형한 자재를 공장건축자재로 우수하다고 하였으며 Maes^{8,9}는 methylcellulose나 carboxymethylcellulose를 약 2.5% 석고에 혼합성형하면 석고의 강도가 증가한다고 하였다.

이상과 같이 여러 특허문헌이 석고—고분자계 자재에 관하여 강도의 변화와 용도면을 제시하여 놓았으나 이들 특허 문헌들은 모두 서로 다른 성형조건과 고분자물질의 특정한 농도에서의 강도를 나타내었고 산만적이고 석고 물성변화에 관하여 부분적으로 보고되어 있는 실정이다.

같은 고분자 물질에서도 농도가 증가할 수록 강도가 저농도 부근에서는 급속히 증가하나 일정농도 이상에서는 오히려 감소하는 경향이 있

다. 그러므로 본연구에서는 고분자물질의 저농도에서부터 고농도에 이르기까지 석고의 물성변화를 측정하여 최고강도를 갖기 위한 고분자물질의 농도를 규명하고 순수한 석고와 비교함으로써 고분자물질의 혼입으로 인한 석고강도의 향상을 정량적으로 검토하였다.

III-1. 압축강도

고분자물질의 종류와 농도에 따라서 압축강도의 변화율은 현저한 차이가 있으며 이것을 다음 Fig. 1에서 볼 수 있다. 첨가된 고분자의 양이 적을 경우에는 압축강도가 크게 증가하지만 약 5% 이상에서는 오히려 고분자물질의 양이 증가할 수록 압축강도는 감소하여 약 15% 이상에서는 오히려 석고의 압축강도보다 훨씬 적은 값을 갖게된다. 이러한 현상은 고분자물질이 석고 매트릭스내에 혼입되면 고분자물질과 석고분자간의 van der waals force에 의한 interaction으로 인하여 석고분자들을 물리적으로 adhesion시켜주는 역할을 하게 되어 기계적 물성이 증가된다. 그러나 일단 고분자물질이 critical concentration 이상이 되면 이러한 두 이물질간의 interface area가 감소됨과 동시에 강도의 저하를 볼 수 있다.

폴리비닐 아세테이트의 경우 첨가량 6%에서 압축강도는 최고 112kg/cm^2 로 순수한 석고가

갖는 76kg/cm^2 보다 무려 45%나 증가하고 있다. 또 폴리비닐알코올이나 SBR-라텍스 및 아크릴계 고분자는 11%, 15%, 28%씩 각각 증가됨을 볼 수 있다. 폴리비닐아세테이트가 사용한 고분자물질중 가장 압축강도의 증가율을 보인 것은 이물질이 갖는 단단한 물성(E-modulus at 20°C $13000\sim 23000\text{ kg/cm}^2$)에 기인된다고 생각된다.

III-2. 굴곡강도

고분자물질이 순수한 석고자재에 비하여 유연성이 좋으므로 인하여 고분자물질을 석고에 혼입한 자재의 굴곡강도는 Fig. 2와 같이 고분자물질의 농도에 따라 증가됨을 볼 수 있다. 특히 폴리비닐아세테이트가 16% 첨가되었을 경우 석고의 굴곡강도의 약 94%나 증가되었으며 이와 반대로 극히 유연성이 좋은 SBR-라텍스는 별로 큰 증가현상을 볼 수 없었다. 이는 석고분자와 SBR-라텍스 분자와의 상용성이 좋지 못함에 기인된다. 또 폴리비닐알콜 8%와 침전제(precipitating agent)로서 copper carbonate(CuCO_3)를 4% 첨가하였을 경우 굴곡강도는 석고의 75%나 증가되어 금속염을 첨가하지 않았을 때보다(56%) 증가됨을 볼 수 있다. 이는 금속이온과 폴리비닐알콜과 일종의 complex를 형성하여⁹ 폴리비닐알콜내의 hydroxygroup ($-\text{OH}$)으로 인

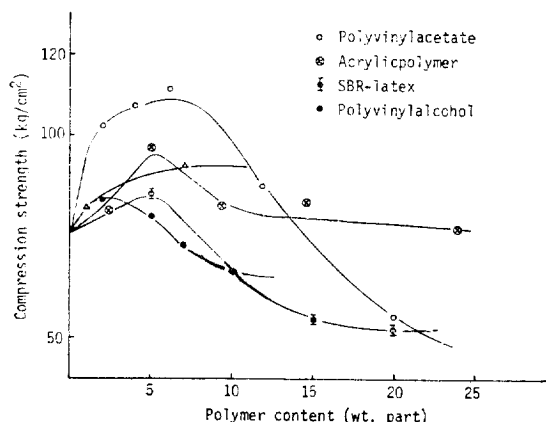


Figure 1. Compression strength of the modified gypsum plaster depending on the polymer content.

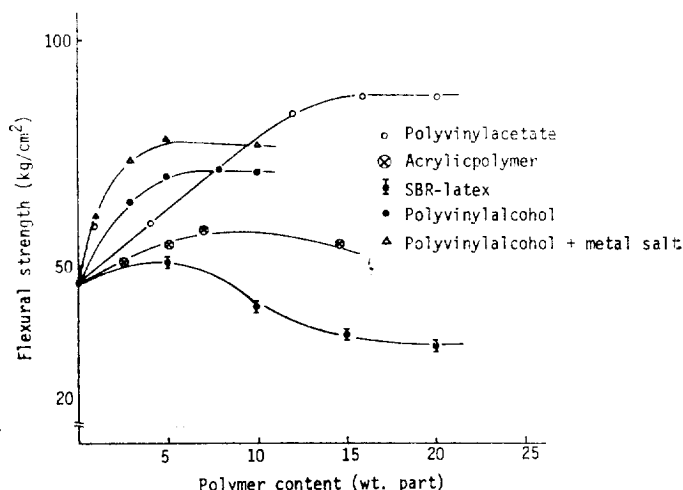


Figure 2. Flexural strength of modified gypsum plaster depending on the polymer content.

한 intra-및 inter molecular 수소결합의 변화에 의한 상용성의 차이에 기인된다¹⁰.

III-3. 충격강도

고분자물질을 석고에 혼입함으로써 석고의 충격강도를 크게 변화시킬 수 있음을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 석고에 비하여 고분자물질이 강인(tough)한 성질로 인하여 충격강도는 전반적으로 증가됨을 볼 수 있으며 특히 아크릴계고분자의 경우 석고에 비하여 282%나 증가됨을 볼 수 있다. 이는 아크릴산에스티분자와 석고분자 사이의 상용성이 좋음으로 인하여 서로 interaction에 의한 물리적인 adhesion이 크게 작용한다고 본다. 이외에도 아크릴산에스테르의 비교적 단단

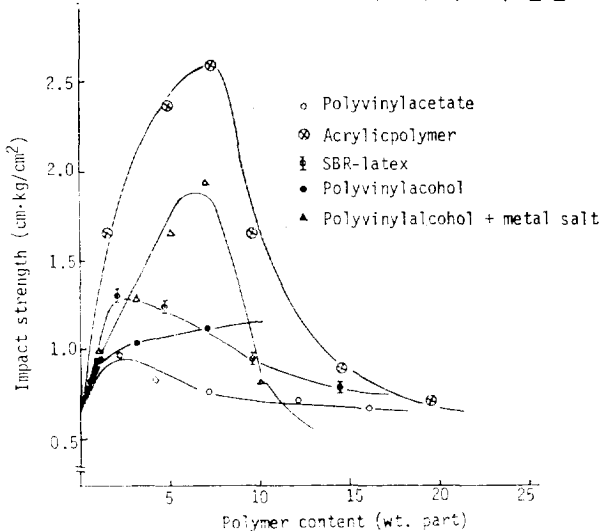


Figure 3. Impact strength of modified gypsum plaster depending on the polymer content.

하면서 강인한 성질과 고무적 성질에 기인된다고 보겠다. 또 폴리비닐알코올을 7% copper carbonate 4%를 첨가하였을 경우에 충격강도는 석고의 188%나 증가됨을 역시 볼 수 있는데 이는 언급된바와 같이 금속이온과 폴리비닐알코올과의 complex bond의 생성^{9,10}으로 인하여 폴리비닐알코올의 intermolecular 및 intramolecular 수소결합의 변화로 말미암은 석고와 고분자물질간의 상용성에 기인된다. 또 같은 그림에서 보는 바와 같이 고분자물질의 농도가 커지면서(7~8%이상) 충격강도는 감소하게 된다. 이는 이미

압축강도변화에서 설명한 바와 같은 현상으로 석고와의 물리적 결합을 위한 농도 이상으로 고분자물질이 존재하면 고분자물질에 다량의 석고가 완충제로 함유된 혼합물의 물성을 점차 떼우게 되어 충격강도는 점차 감소현상을 나타내게 된다고 보겠다.

III-4. 표면경도, 흡수율 및 밀도

고분자물질로 인한 표면경도의 변화는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 순수석고에 비하여 크게 증가되지 않았다. 사용한 고분자물질중 SBR-라텍

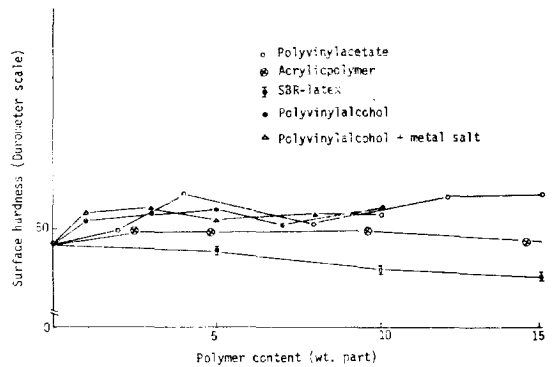


Figure 4. Hardness of the modified gypsum plaster depending on the polymer content.

스는 고무같은 유연한 성질로 인하여 경도가 감소됨을 볼 수 있으며 폴리비닐알코올 5%와 금속염(CuCO_3) 4%를 혼입하였을 경우 석고의 경도 45.5(durometer scale)인데 비하여 56.0(durometer scale)로 23.2%나 증가하였다. 순수한 폴리비닐알코올에 비하여 증가율이 높은 것은 이미 언급한 금속 이온과의 complex bond로 인함이라 간주된다.

흡수율의 변화는 고분자 물질과 그 농도에 따라서 큰 차이가 있음을 다음 Fig. 5.에서 볼 수 있다. 순수한 석고의 흡수율(45%)에 비하여 고분자 물질의 혼입으로 특별히 폴리비닐알코올 5%에 금속염(CuCO_3) 4%를 혼입한 석고는 흡수율이 5%밖에 되지 않을 정도로 내습성이 가장 좋았다.

고분자물질로 인한 석고의 밀도변화를 다음

고분자 물질이 혼입된 석고의 물성

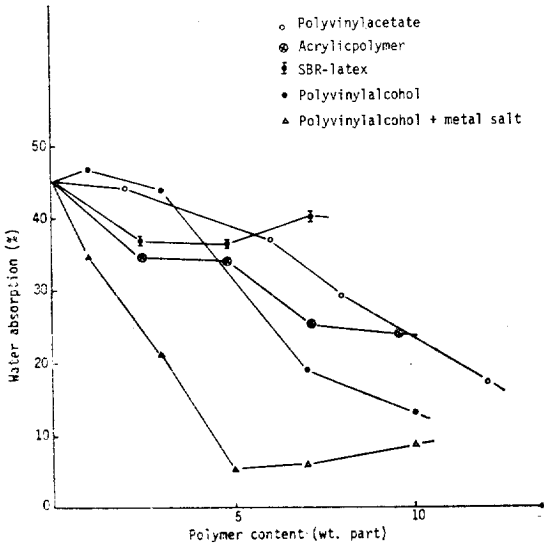


Figure 5. Water absorption of the modified gypsum plaster depending on the polymer content.

Fig. 6에서 볼 수 있다. 이는 고분자 물질에 따라서 차이가 있으나 특별히 폴리비닐알코올 10%를 혼입하였을 경우에 석고밀도($1.03\text{g}/\text{cm}^3$)에 비하여 $0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 으로서 거의 30%나 감소되어 석고보다 가벼운 자재를 얻을 수 있었다.

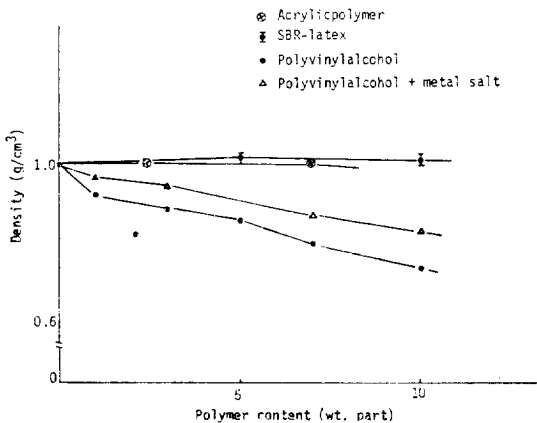


Figure 6. Density of the modified gypsum plaster depending on the polymer content.

III-5. 응결시간

고분자물질의 혼입으로 인한 석고의 응결시간

은 Fig. 7.에서 보는바와 같이 크게 차이가 없음을 알 수 있다. 석고의 응결시간 24.5분에 비하여 폴리비닐알코올이 약간 증가되어 5%를 첨가하였을 경우 27분으로 응결시간이 약간 길어짐을 볼 수 있었다.

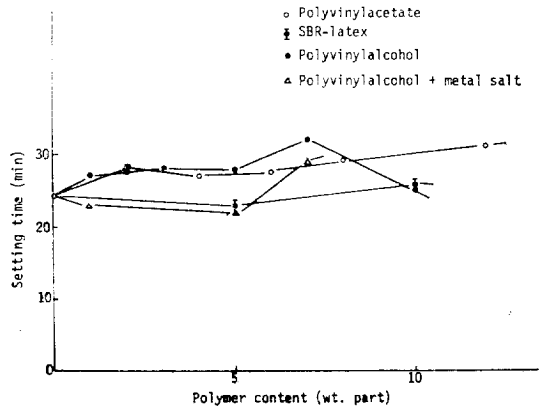


Figure 7. Setting time of the modified gypsum plaster depending on the polymer content.

IV. 결 론

석고에 고분자 물질을 혼입하여 석고의 물성을 향상시킨 일종의 보강석고의 물리적, 기계적 시험결과를 종합 검토하여 보면 석고가 갖는 물성중 가장 큰 단점인 내습성이 좋지 못함과 기계적 강도의 약함을 크게 보완해 줄 수 있었다.

이러한 자재는 석고 모델 용도 이외에도 특히 건축물의 벽자재로서 기계적 강도가 우수하고 색상이 백색이며 난연성과 단열효과 및 sound absorption이 우수하며 form stability 및 가공성이 용이한 점으로 보아 특히 내부장식 자재로서의 의의가 크다.

고분자 물질로서 폴리비닐아세테이트, 아크릴계 고분자, 스티렌-부타디엔 고무라텍스, 폴리비닐알코올과 폴리비닐알코올-금속염을 사용하였다. 압축강도는 이 사용한 고분자 물질 중에서 폴리비닐아세테이트가 압축강도와 굴곡강도를 크게 증가시켜 석고의 압축강도($76\text{kg}/\text{cm}^2$) 및 굴곡강도($45.5\text{kg}/\text{cm}^2$)보다 각각 45% ($110\text{kg}/$

cm²) 및 94% (88kg/cm²)나 되어 크게 향상됨을 볼 수 있다. 아크릴계 고분자물질의 혼입으로 인하여 특별히 충격강도에 현저한 증가율을 볼 수 있었으며 석고의 충격강도(0.68kg·cm/cm²)의 282%인 2.6cm·kg/cm²나 되었다. 폴리비닐알코올과 금속염(CuCO₃)을 혼입하였을 경우에 충격강도 역시 크게 증가시킬 수 있음은 물론(188%, 1.96cm·kg/cm²) 흡수율이 석고에 비하여 약 87%나 감소되어 내습성이 좋은 석고 자재를 얻을 수 있다. 이 이외에도 밀도의 감소는 물론 표면경도도 크게 증가되었으며 석고의 응결시간은 고분자물질의 혼입으로 말미암아 크게 변화됨을 볼 수 없었다. 또 이러한 고분자물질이 석고 물성을 향상시키고 석고내 고분자물질의 농도에 영향을 미침을 관찰할 수 있으며 초기에는 고분자물질의 농도에 따라 증가하나 일정한 Critical point 후에 그 감소를 볼 수 있었다. 이는 고분자 물질이 석고분자간의 van der waals force에 의한 interaction으로 인하여 석고분자들을

물리적으로 adhesion 해주는 역할로 기계적 성질이 증가된다. 그러나 일단 고분자물질이 critical concentration 이상이 되면 이 두 물질간의 interface area가 감소되며 동시에 강도 저하를 가져온다고 생각된다.

V. References

1. Ohhama Yoshishiko. Plastic Age Mar. (1973) 103.
2. Japan Kokai Toku, 1971-10487.
3. Japan Kokai Toku, 1972-15948.
4. Ger. Offen. 2330955.
5. Smith David, U.S. Patent, 3649319.
6. Ichimaru Japan, Kokai, 74122532.
7. Ger. Offen. 2, 223, 188.
8. Maes, France Patent, 2, 166, 536.
9. H. Bae Ann., *Chim.* (Paris) 8, 431 (1963).
10. S. Saito and H. Okuyama, *Kolloid z.* 139, 150 (1954).