

합성수지의 시멘트 콘크리트에의 응용

이 서 봉*
노 석 균*

1. 서 론

합성수지를 콘크리트분야에 이용하려는 시도는 1950년대 초에 시작됐으며 1960년대에는 이르러 본격적인 연구와 함께 실제적인 이용이 있었다.¹ 합성수지를 시멘트 콘크리트에 도입하되로서 기존의 장점을 더욱 향상시킬 수 있었으며, 결점을 보완 강화하되로서 시멘트 콘크리트의 이용 범위를 크게 넓힐 수 있게 되었다.

합성수지를 콘크리트재료로서 이용하는 방법은 다양하지만 일반적으로 세가지 형태로 나누어지며 이에 따라 합성수지의 도입방법, 제조방법, 특성 및 용도가 각각 다르다. 세가지 방법중 처음 시도된 방법은 Polymer portland cement concrete (이하 PPCC)이다. PPCC는 기존의 시멘트와 aggregate의 혼합물에 단량체나 수지를 액체, 분말상태, 분산형태로 함께 섞어 중합시키거나 경화시켜 이용하는 방법이다.^{2,3} 두번째의 방법은 기존의 성형 콘크리트에 단량체를 impregnation시켜 중합시키는 Polymer-impregnated concrete (이하 PIC)이다.^{4,5,6} 그 외에 시멘트를 이용치 않고 aggregate를 유기단량체나 수지와 섞어 중합, 경화시키는 Polymer concrete (이하 PC)가 있다.⁷

위의 세 방법으로 발전된 합성수지의 도입은 용도, 경제성, 특성, 지역적인 특색에 따라 다른 형태로 발전 보급되고 있다. PPCC는 1950년대 미국을 시작으로 구미, 일본, 소련에서 여러 형태로 응용됐으며, PIC는 미국에서, PC는 일본,

소련, 구미에서 특히 이용도가 크다. 용도에 따라 이용되는 재료와 기술도 다양하며, 생산기업의 고유기술로 되어있다.

국내에서는 이 방법의 체계적인 연구와 검토가 미약하며 epoxy 등이 타일 및 콘크리트접착용으로 이용되고 있을 뿐이다. 그러나 앞으로 이 분야의 관심이 증대할 것이며, 필요성도 요구될 것이다. 이에 본보는 합성수지의 콘크리트 분야 도입에 관한 추세와 전망, 기술과 용도를 검토하였다. 최근 본 연구실에서는 이 방법의 조사 연구를 진행하여 PPCC 형태의 latex를 합성하였으며 앞으로 증대되는 관심과 함께 PPCC는 물론 PIC, PC의 연구도 진행할 계획이다.

2. 재료와 이용방법

2.-1. PPCC

PPCC는 시멘트 콘크리트의 혼합물에 적당량의 합성 수지를 섞어 이용하는데, 단량체를 도입하는 방법과 합성수지를 직접도입하는 방법이 있다.

2-1-1. 단량체의 도입

단량체를 시멘트 콘크리트의 조성물질과 섞어 중합시키는 방법이 시도됐으나 바람직한 결과를 얻지 못하였다. 일반적으로 유기단량체는 물과 섞이지 않고, 알칼리성 조건에서 불안정하며, 시멘트의 수화를 방해하기 때문이다. 단량체 도입 방법의 성공예는 furfuryl alcohol이 있으나^{8,9} 강

*한국화학연구소

(Sub B. Rhee and Seok K. Noh, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea)

도를 가지기 위해 경화시간이 45일이나 소요된다고 한다. 따라서, 단량체를 직접 도입, 중합시키는 방법은 거의 이용되지 않고 있다.

2-1-2. 합성수지의 도입-Latex의 이용

합성수지를 도입시키는 방법은 수용성고분자를 이용하는 방법과 물과 섞일 수 있고, 알칼리 조건에서 안정한 latex를 합성하여 이용하는 방법이 주를 이룬다. 수용성 고분자의 PPCC는 물에 대한 저항성이 나쁠 것이므로 보다 일반적인 방법은 latex의 이용이다. poly(vinyl acetate) (이하 PVAc), polystyrene, poly(vinyl chloride), polyacrylics, 천연고무, 합성고무등 많은 물질이 이용된다. 초기에는 vinylester를 많이 이용하였으나 알칼리조건에서 큰 안정성이 없고 분해하여 초산, 유기산, poly(vinyl alcohol)을 생성한다.^{10,11} 따라서 건조한 상태에서는 콘크리트의 강도를 향상시키나, 젖은 상태에서는 poly(vinyl alcohol)이 물에 녹음에 따라 물성이 떨어지게 된다. 천연, 합성 고무는 유연성이 좋은 반면 강도가 떨어지고 polystyrene은 크게 이용되지는 않는다. 널리 이용되는 재료는 polyacrylics이며,^{10,11} latex는 2개 이상의 단량체를 공중합시킨 공중합체를 쓰고 있다(표 6 참조). Latex를 합성할 때 필요에 따라 가소제, 안정제등이 첨가된다. Latex이

용시 용도와 제품에 따라 일정한 시켄트와의 조성으로 쓰며 적합한 조성을 만들므로써 같은 양의 재료로 최대의 효과를 얻을 수 있다. 아래 표 1은 Rhom & Haas 사의 Rhoplex의 일반용도 조성을 나타낸 것이다, 표 1에서 보듯이 latex 이용시 소포제를 첨가시킨다. 이것은 latex 중합시 첨가되는 여러가지 화합물로 인해, 시켄트 혼합물과 latex를 섞을 때 다량의 기포가 생성되기 때문이다. 기포의 생성은 PPCC의 밀도를 줄이고 강도를 저하시키는 결과를 가져온다.

2-2. PIC

PIC는 단량체를 완전 성형된 콘크리트에 흡수시킨 뒤, 중합시키는 데, 단량체의 선택은 제조 공정, PIC 물성에 중요한 역할을 한다. 함께 이용되는 가소제, 가교제, 촉매등은 합성수지의 물

표 1. Rhoplex E-330의 조성(무계비)(33)

모 래	300
Portland cement	100
Rhoplex E-330	21.0
소 포 제	0.~10
물	29
물/cement 비율 :	0.4
모래/cement 비율 :	3.0

표 2. PIC와 PC에 이용되는 단량체의 물성

Monomer	Viscosity (Centipoise) ⁷	Density gm/cc ⁸	Vapor Pressure (mmHg) ⁹	B.P. (°C)	Solubility in water (%)
Acrylonitrile	0.34 ³	0.81	85 ²	77	7.4 ³
Diallyl phthalate	12.0 ²	—	2.54 ⁶	300	Insoluble
Methyl methacrylate	0.57 ³	0.94	35 ²	100	1.5 ⁴
Monochlorostyrene	1.04 ³	1.11	0.68 ²	180	0.0364 ³
Sytrene	0.76 ²	0.91	2.9 ²	135	0.070 ³
Tert-butylstyrene	1.46 ³	0.88	1.0 ⁵	218	0.0005 ³
Vinyl acetate	0.43 ²	0.93	115 ³	73	2.5 ²
Vinyl chloride	0.28 ¹	0.91	1660 ²	-13.9	Slight
Vinylidene chloride	—	1.21	599 ³	32	Insoluble

(1) -20°C (2) 20°C (3) 25°C (4) 30°C (5) 46°C (6) 150°C

(7) centipoise=millipascal-second (8) gm/cc=1000kg/m³ (9) mmHg(at 0°C)=133Pa

성 조절에 필수적이다.

2-2-1. 단량체의 선택

PIC에 적합한 단량체의 선택은 impregnation의 정도, 중합특성, 최종고분자의 물성을 고려한 후 결정되어야 한다. 단량체의 특성중 점도와 증기압이 중요한 요소이다. 표 2에 PIC에 이용되는 비교적 낮은 점도의 단량체가 나타나 있다. 단량체의 점도가 커지면 impregnation이 어려워지게 된다¹². 특수한 목적을 위해 20 centipoise 이상의 단량체를 이용하는 경우는 제 2의 단량체나 점도를 줄여주는 화합물과 섞어서 전체계의 점도를 낮춰준다. 단량체의 증기압이 높으면 중합시 중합온도로 인하여 콘크리트의 표면이나 표면에서 가까운 곳의 단량체가 증발하게 되므로 지나치게 높은 값을 갖지 않아야 한다. 단량체의 증발은 PIC 구조의 불연속성을 갖게하여 물성이 떨어지게 될 것이다¹³. 일반적으로 낮은 점도의 물질은 낮은 비점을 갖고 높은 점도의 물질은 높은 비점을 갖는다. 따라서 점도와 증기압의 상반되는 효과를 신중히 검토하여 적절한 PIC 단량체를 선택해야 한다.

2-2-2. 합성수지 특성의 선택

합성수지 특성중 중요한 요소는 T_g 이다. T_g 이상의 온도에서는 합성수지가 강도를 유지하지 못하기 때문이다. T_g 는 고분자를 가교시킴에 따라 상승된다. 표 3은 poly(methyl methacrylate)와 polystyrene의 가교에 따른 T_g 의 증가를 보여주고 있다. PIC가교제로서 주로 쓰이는 화합물은 diallyl phthalate (DAP), trimethylolpropane trimethylacrylate(TMP-TMA)이며 양이 증가할 수록 가교의 정도가 커진다. T_g 의 한계는 매우 뚜렷하다. 예로서, MMA-TMPTMA 70-30계의 PIC는 높은 온도에서 물에 안정하지 못하나, styrene-TMPTMA 60-40계의 PIC는 같은 조건에서 안정하다.

그외 합성수지의 물성조절을 위해 가소제, 난연제가 첨가된다. 가소제는 유연성을 증가시켜 결합력을 강화시키는데 내부가소제로서 butyl acrylate, 외부가소제로서 DOP, DBP 등이 쓰인다.

표 3. 공중합체의 T_g

Copolymers	$T_g, ^\circ\text{C}$	Copolymer	$T_g, ^\circ\text{C}$
100% MMA	109	100% PS	93
90% MMA-10% DAP	185	60% PS-40% TMPTMA	213
70% MMA-30% TMPTMA	160	60% PS-40% Poly(acrylonitrile)	110

난연제는 염소, 브롬, 인, 안티몬, 붕소, 질소를 포함하는 화합물을 첨가시킨다. 난연제에 따라 고분자 구조의 일부로서 반응시키거나, 비활성의 물질을 첨가시켜 이용한다.

2-3. PC

PC는 합성수지의 콘크리트분야 이용의 가장 적극적인 방법이며, 합성수지의 특성이 주는 영향이 PPCC 나 PIC 보다 민감하다.

2-3-1. 단량체와 수지

PC에서 쓰이는 단량체는 PIC에서 이용하는 단량체의 물성과 같은 것을 이용한다. 즉, 낮은 점도와 비교적 낮은 증기압의 물질을 쓴다(표 2 참조). 그러나 PIC와 PC에 같은 단량체를 쓰더라도 같은 특성을 보이지는 않는다. 일반적으로는 강도특성은 비슷하나, 내구성엔 PC가 앞선다. PC의 재료로서 단량체와 함께 보편적으로 쓰이는 물질은 수지이다. 수지는 경화도중 수지의 손실이 없으며, 취급이 단량체보다 편리하다. 이용되는 화합물은 polyester, polyester-styrene계, furan, epoxy, polyurethane, vinylester 등이다^{7,8,15,16,17}. 적당한 재료의 선택은 저렴한 가격, 용도, 손쉬운 취급, 쉬운 중합등의 요소가 영향을 미치며, polyester 수지를 가장 많이 이용한다. 각 수지에 따른 물성은 표 13을 참조하면 된다.

2-3-2. 수지의 첨가제 및 조성

합성수지의 물성조절을 위해 PIC와 같이 가소제, 가교제, 난연제가 첨가되며, 이에 쓰이는 물질 역시 같은 종류로 쓸 수 있다. 또한 유기 합성수지 물질과 무기 aggregate 사이의 결합력을 강화시키기 위해 결합제(coupling agent)를 첨가

표 4. Aggregate의 조성

Siliceous aggregate 90% No. 20 Sieve 통과	50%
Siliceous aggregate 25% No. 20 Sieve 통과	15%
Siliceous aggregate 95% No. 60 Sieve 통과	8%
Aluminum trihydrate	25%
다른 첨가제	2%

하며 silane 화합물을 많이 쓴다. RSi(OH)_3 의 결합제는 R이 유기물질과 결합한다. 보통 PC의 모든 조성과 함께 섞어 이용하는데 aggregate를 결합제로 전처리하여 사용하는 것이 더 효과적이라고 한다^{14,18}.

PC의 고분자외의 부분은 충전제와 aggregate이다. 충전제와 aggregate를 적당히 이용하므로서 합성수지의 효율을 올릴 수 있고 PC의 물성 또한 증대시킬 수 있다. 충전제는 2.5μ 이하의 작은 입자를 쓰며, 석회석을 비롯 진흙도 쓴다.

Aggregate는 여러크기의 것을 적당한 조성으로 섞어 쓴다. 표 4는 대표적인 조성을 표시한 것이다. Aggregate의 재료는 규사, quartz, flyash, portland cement 등이 쓰인다. 특히 높은온도에서는 규사가 유용하다고 한다.²¹

3. 제조 방법

3-1. PPCC

PPCC의 제조과정은 그림 1과 같으며 일반 시멘트콘크리트의 제조과정과 유사하다. 이 과정에서 합성수지의 합성이 가장 중요한 기술이며 경화 조건이 기존의 시멘트 콘크리트의 조건과 다르다.

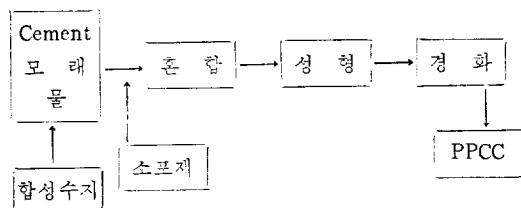


그림 1. PPCC의 제조과정

3-1-1. 수지의 합성—Latex의 합성

합성수지도입의 여러 형태중 가장 효과적이고 널리 이용되는 형태는 latex이다. Latex는 단량

체를 적당한 조건으로 유화중합시켜 고형분 함량 45~50%의 것을 합성하여 이용한다. 자세한 조성과 반응조건은 알려져 있지 않으며, 각사의 고유기술로 되어있다^{18,19,20}. 합성된 latex는 입자크기, 유연성, 내후안정성, 접착력, 물의 침투방지가 좋아야 하는 데, 이는 유화중합시 중합방법, 유화제의 종류와 양, 반응온도, 공중합시 단량체들의 비율에 따라 결정된다. 입자의 크기는 $0.3\sim2\mu$ 크기의 입자가 섞여 있는것이 좋고 유화제는 보통 비이온성 유화제를 쓴다. 합성시 가소제, 안정제등이 필요에 따라 첨가된다. Latex의 합성요소는 대단히 복잡하므로 참고문헌을 참조하기 바람에 몇가지의 예를 표 5에 나타내었다.

3-1-2. 혼합, 성형과 경화

Latex와 적당한 조성(표 1 참조)의 혼합은 latex의 균일한 분포가 목적이며 일반 시멘트콘크리트의 혼합방법과 기구로서 수행하면 될 것이다. 성형은 역시 시멘트콘크리트와 같은 방법이나 이형시 성형기와 PPCC의 접촉으로 인한 문제의 해결을 위해 이형제를 이용한다.

경화조건은 일반 시멘트 콘크리트의 경화조건보다 간편하다. 수중 경화나 100% 상대습도하의 경화는 오히려 좋지 않으며, 상온이나 심지어 약간의 가열조건하에서 경화시키는 것이 좋다.

3-2. PIC

PIC의 제조과정은 크게 4단계로 나눌 수 있다. 성형콘크리트의 제조, 콘크리트의 건조, 단량체의 impregnation과 중합이다. 그림 2는 PIC의 제조과정을 나타낸 것이다. PIC의 제조는 각 단계마다 어려운 문제들이 있다.

3-2-1. 성형콘크리트의 제조

PIC의 특성은 성형콘크리트의 기공에 고분자가 채워지므로서 시멘트와 aggregate의 결합을 강화시켜 발생된다. 그림 3은 고분자가 채워진 구조와 채워지지 않은 구조의 비교이다. PIC의 물성은 단량체의 흡수량에 따라 결정되며 단량체의 흡수는 성형콘크리트의 기공구조와 직결된

표 5. PPCC용 Latex의 물성

Polymer Type	Polyvinyl Acetate	Styrene Butadiene	Acrylic	Poly(vinylidene chloride)-PVC Copolymer (Saran)	Neoprene
Percent solids	50%	48%	46%	50%	42%
Stabilizer type	nonionic	nonionic	nonionic	nonionic	nonionic
Specific gravity (25°C)	1.09	1.01	1.05	1.23	1.10
Weight per gallon (pounds @25°C) ¹	9.21	8.4	8.8	10.25	9.3
pH	2.5	10.5	9.5	2.0	9.0
Particle size(Å) ²	N.A. ⁵	2,000	N.A. ⁵	1,400	N.A. ⁵
Surface tension (dynes/cm ² @25°C) ³	N.A. ⁵	32	40	33	40
Shelf life	N.A. ⁵	2 years	excellent	6 months	N.A. ⁵
Freeze thaw stability (-15°C to 25°C)	N.A. ⁵	5 cycles	5 cycles	None	N.A. ⁵
Viscosity (cps @20°C) ⁴	17	24	250	15	10

1. 1b/gal=119.8kg/m³

3. dyne/cm²=.1 pascal

5. N.A.=Not Available

2. Å=.1 nanometre

4. centipoise=millipascal-second

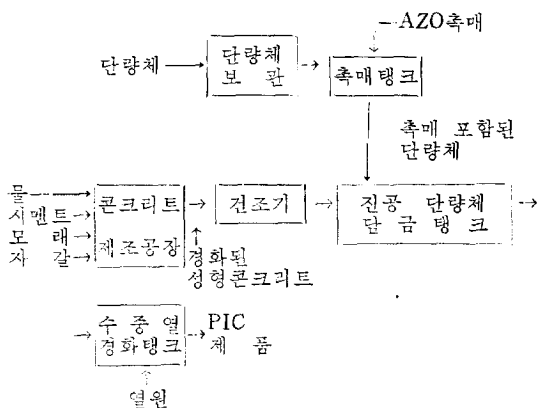


그림 2. PIC의 제조과정

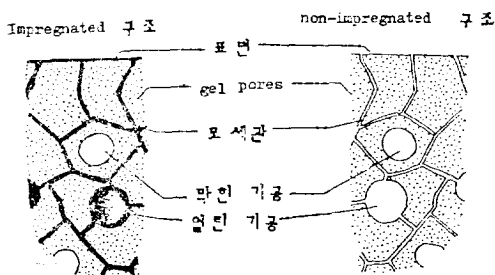


그림 3. Impregnated 구조와 non-impregnated 구조의 비교

다. 따라서 성형콘크리트는 미리 용도와 제조공정을 고려하여 제작, 설계되어야 한다.

3-2-2. 건조 과정

성형된 콘크리트는 상당한 양의 물을 포함하는데 물을 제거치 않으면, 유기단량체의 효과적인 impregnation에 방해가 된다. 따라서 건조과정은 필수적이며, 건조의 깊이에 따라 단량체 침투의 깊이가 결정되므로 최종 PIC의 특성과 밀접한 관계가 있다.

건조방법은 가스불에 의한 가열, 가스불에 의한 IR, microwave radiation, 가열된 공기에 의한 가열, 전기 삼투 건조, 전기저항건조등을 이용하고 있다^{21,22}. 방법의 선택은 여건과 공정상의 문제이다. 건조의 정도는 보통 표면에서 4 in ~6 in.의 깊이까지인데 이 부분에서의 온도가 110°C를 유지해야 완전한 물의 제거가 이룩된다고 이를 위하여 콘크리트표면의 온도는 320°C정도가 요구된다. 이와같은 높은 온도의 가열로 인하여 콘크리트 구조에 금이가는 수가 있다. 이를 막기 위하여 가열 속도를 빠르지 않게 (보통 38°C/hr) 하거나, 기술적으로는 성형콘크리트 판 위에 1in. 정도의 두께로 모래를 덮은 후 가열하면 된다고 한다²². 효과적인 건조는 가열과 냉각

을 적당하게 반복하는 방법이며 냉각시 표면의 온도가 40°C 이하로 떨어지지 않은 상태에서 다시 가열한다. 이렇게 하여 건조시간 4~6시간에 콘크리트의 손상없이 4in.~6in 깊이 까지의 물을 완전히 제거할 수 있다.

3-2-3. 단량체의 Impregnation

Impregnation은 짧은시간에 많은 양의 단량체를 침투키는 것이 바람직하다. 단량체의 impregnation 길이 L 은 다음과 같이 표시된다.

$$L = (rt/\eta)^{1/2} \Delta P$$

위식에서 r 와 η 는 단량체의 표면장력과 점도, t 는 impregnating시간, ΔP 는 압력차이다. 즉, 단량체의 점도가 작을수록, impregnation 시간이 길수록, 압력차가 클수록, impregnation의 정도가 커진다는 것을 알 수 있다²³.

Impregnation의 방법은 상압하의 방법과 감압 혹은 가압하는 방법이 쓰인다. 상압하에서 성형 콘크리트를 단량체에 담구는 방법이 간단하고 손쉬운 방법이다. 이것은 위 관계로부터 알 수 있듯이 효과적인 침투를 위하여 많은 시간이 소모된다. 가압방법의 이용시 15 psig의 압력이 되어야 4in.~6in.까지 효과적인 impregnation이 된다. 가압법은 침투 효율이 좋으나 성형콘크리트의 표면적이 커지게 되면, 가해야 할 압력이 대단히 증가하므로 가압장치에 한계가 따르게 된다. 따라서, 방법의 선택은 PIC의 크기와 용도, 경제성에 따라 결정된다.

3-2-4. 중합 과정

중합에 앞서, 중합도중 증발로 인한 단량체의 손실을 막기위해 impregnation 시킨 콘크리트를 밀폐시키는 것이 필요하다. 보통 polyethylene이나 aluminum foil 으로 싸거나 수중에서 중합시킨다^{14, 23}. 특히 수중중합은 실제적 이용에 많이 도입, 연구됐으며, 결과 또한 우수하다고 한다²⁴. 중합방법은 radiation-induced중합, thermal-catalytic 중합, promoter-catalyst 중합의 3가지가 있다.

Radiation-induced 중합은^{12, 14} 촉매를 쓰지 않고 상온에서 중합시키며 일정속도로 중합시킬 수 있는등의 장점이 있으나, radiation 원의 비싼 경비, 낮은 중합속도, 차폐장치의 필요등의 단점들이 있으므로 현 단계로는 널리 이용되는 방법은 아니나, 최근 이방법의 개선에 관한 연구가 활발하다.

Thermal-catalytic 중합은 촉매하에서 열적으로 중합시키며 가장 많이 쓰고 있다. 촉매는 benzoyl peroxide, 2,2'-azobisisobutyronitrile 등의 자유라디칼촉매를 쓴다. 주요장점은 반응속도가 빠르고 중합설비가 어렵지 않은 데 있다. 그러나 균일한 중합을 위해 impregnation 전에 촉매를 단량체에 넣어 보관해야 한다. 촉매를 포함한 단량체의 저장과 취급은 각별한 주의를 요한다^{14, 18}.

Promoter-catalyst 중합은 촉매의 개시를 촉진

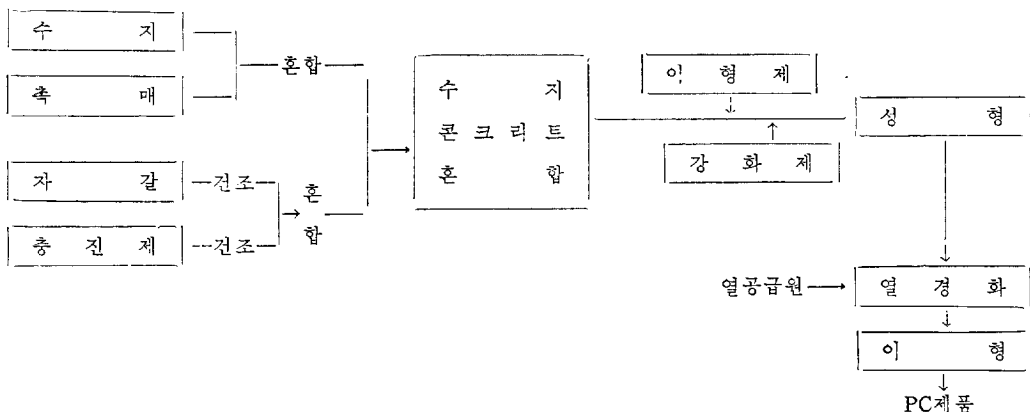


그림 4. PC 제조과정

제 (methylaniline, dimethyl-*p*-toluidine, cobalt naphthenate, mercaptan)에 의해 시키므로, 5°C 이하의 낮은 온도에서 중합시킬 수 있다. 그러나 중합시간을 예측키 어려운등 많은 문제로 인해 현재 실용적인 이용이 극히 제한되어 있다^{14, 24}.

3-3. PC

PC의 제조과정은 그림 4와 같으며 공정상으로 크게 혼합과 중합의 2단계로 나눌 수 있다.

3-3-1. 혼 합

혼합할 때 모든조성이 균일하게 섞여야 한다. 혼합의 잘못으로 인한 PC의 실패예가 보고되고 있다²¹. 혼합의 장치는 일반 시멘트콘크리트의 그것과 크게 다를 것이 없을 것이다. 혼합시 단량체나 수지의 양은 혼합시 작업성을 원만하게 하는 양이면 되는데, 보통 5~30% (무게비)의 범위이다. 혼합방법은 모든조성과 함께 유기물을 섞어 수행하는 것이 일반적이나 aggregate가 대부분 모래일 때는 모래를 성형기에 잘 넣은 뒤 단량체를 포화시켜 이용한다. 혼합에 앞서 PC의 모든 조성은 물을 2%이하 포함하도록 건조시킨다.

3-3-2. 중 합

PIC와 같이 radiation-induced 중합 thermal-catalytic 중합, promoter-catalyst 중합이 이용

될 수 있다. PC는 PIC와는 달리 중합단계에서 온도를 올리기가 어렵다. 이것은 PC 자체의 특성이 열에 민감하고, 단량체의 손실, 위험도등이 증대하기 때문이다. 따라서 주로 promoter-catalyst 중합을 이용하여 5~25°C의 상온에서 수행한다. 촉매와 촉진제는 0.5~1% 정도 이용하고, 반응시간은 1시간 정도로 조절한다.

4. 특 성

4-1. PPCC

4-1-1. 합성수지에 따른 PPCC의 특성

몇 가지 latex 재료에 대한 기계적강도 특성이 표 6에 나타나 있다. 특징적 사실은 압축강도는 증가폭이 작거나, poly(vinyl acetate) latex의 경우는 줄어 들었다. 반면, 인장강도, 휨강도등은 1.5~3배의 현저한 증가를 나타낸다. Acrylics의 PPCC는 Saran에 미치지 못하나 전반적으로 우수한 특성을 보인다. 표 7은 PPCC를 수중에서 7일동안 방치후 물성의 변화를 조사한 것이다. PVAc를 제외한 수지는 물에 대한 저항성이 우수함을 알 수 있다. PVAc의 물중에서 특성의 급한 손실은 앞서 설명과 같이 수용성 poly(vinyl-alcohol)의 생성때문이다. 표 8은 PPCC의 화학약품에 대한 저항을 나타낸 것이다. Latex를 이용하므로써 저항성이 많이 향상됨을 볼 수 있다. 살피본 바와 같이 합성수지에 따라 여러물성

표 6. Latex로 제조한 mortar의 기계적 강도 (모래/cement=3, latex/cement=0.20, 50% 상대습도에서 28일 경화) (32)

	보 통	Mortar	Styrene-butadiene	Saran ¹	Acrylic	PVAc
Compressive strength (psi) ²	4500	(5800 ⁴)	4800	8430	5700	3700
Tensile strength (psi)	310 380	(535 ⁴)	620 830	910	835	700
Flexural strength (psi)	610 820	(1070 ⁴)	1430 1730	1820	835	1840
Modulus of elasticity (10 ⁶ psi)	3.40		1.56	2.25	—	—
Shear bond strength (psi)	50—200		650 ³	>650	>650	>650

1. Vinyl chloride-vinylidene chloride co-polymer
2. psi=7KPa
3. Exceeds shear strength mortar
4. Moist cured 28 days

표 7. Latex로 제조한 mortar를 수중에 7일 방치하였을 때의 강도 영향(32)
(모래/cement=3, latex/cement=0.20, 50% 상대습도에서 28일 경화)

	Strength in psi ²							
	Compressive		Tensile		Flexural		Shear bond	
	Dry	Wet	Dry	Set	Dry	Wet	Dry	Wet
Control	2390	4420	300	310	610	735	40	140
Styrene-butadiene	4950	4100	600	350	1425	925	>650 ^a	350
	4800	3680	—	—	1730	770		
Saran ¹	8430	7150	—	—	1820	1100	>650	>650
Acrylic	5690	5460	835	490	1835	1050	>650	340
PVAc	3750	1300	700	50	1840	320	>650	130

1. Vinyl chloride-vinylidene chloride co-polymer
2. psi=7KPa
3. Exceeds shear strength of mortar

표 8. Latex로 제조한 mortar의 화학약품에 대한 내구성

Polymer Loading		10% HCl	5% Acetic acid	Percent weight loss after 28days immersion in chemical.				Methyl-isobutyl Ketone
				5% H ₂ SO ₄	10% NaOH	Xylene	Chlorothene	
Control		(1)	66	40	-5	-4	-3	-5
Styrene-butadiene	15%	54	25	46	-3	(1)	0	(1)
	20%	17	10	44	-3	2	0	4
Saran ²	20%	44	13	29	-2	-5	-3	-5
	25%	37	8	27	-2	-2	0	-2

- (1) Sample completely destroyed
- (2) Vinyl chloride-vinylidene chloride co-polymer

이 다소 차가 있으나 기존 시멘트에 비해 뚜렷한 향상이 관찰된다. 특히 시멘트콘크리트의 약점의 보완에 PPCC는 효율적이라 할 수 있다.

4-1-2. 조성의 영향

PPCC 물성에서 밀도와 물/시멘트 비가 조성에서 중요한 요소이다. 그림 5는 밀도에 따른 PPCC의 인장강도, 그림 6은 물/시멘트 비에 따른 PPCC의 인장강도의 관계를 보여준다.

그림 5에 따르면, PPCC 밀도가 증가할 수록 인장강도가 증가한다. PPCC에서의 밀도는 PPCC 내의 기공의 양에 좌우된다. 따라서 소포제의 이용은 기공을 줄이고, 밀도를 높여 PPCC의 강도를 증가시키므로 반드시 이용하는 것이 바람직 하다.

물/시멘트 비가 증가함에 따라 인장강도의 저하를 그림 9에서 알 수 있다. 그런데 물/시

멘트 비는 PPCC의 작업성과 관계가 있다. 지나치게 낮은 값은 작업성을 좋지 않게 한다. Latex의 이용은 물/시멘트비가 0.3~0.35 정도에서 충분한 작업성을 보인다. 따라서 강도의 증가와 함께, 작은 물의 양으로 작업성도 높일 수 있다.

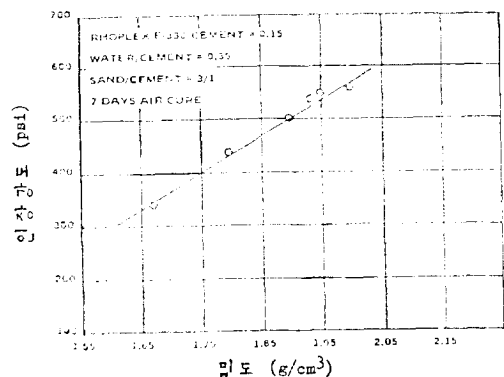


그림 5. 밀도에 따른 PPCC의 인장강도 변화

4-2. PIC

PIC의 기계적 강도특성은 aggregate와 시멘트의 결합력에 의존한다는 원칙에 의해 다음과 같은 경험식을 이용 물성을 예측할 수 있다²⁵.

$$S = S_m V_m + ABSdVd$$

S, S_m, Sd : PIC, cement paste, aggregate의 강도

V_m, Vd : cement paste와 aggregate의 부피

A : 상수, 0.35

B : cement와 aggregate 사이의 결합인자 (0.5~1)

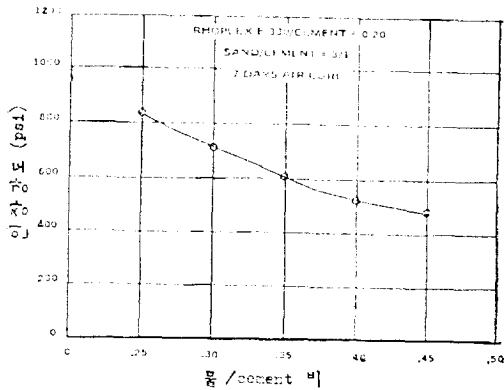


그림 6. 물/cement 비에 따른 인장강도 변화

이 식은 정성적으로 유용하나 정량적으로는 절대적인 값을 보이지는 않는다. 예로서 기공이 많은 성형콘크리트로 PIC를 제조했을때, 단량체의 결합량이 커져, 결합력이 증가하여 B 는 증가하나 S_m 의 값이 작으므로 결과적인 PIC강도 S 가 줄어드는 경우가 있기 때문이다. 그러나 정성적으로는 편리하게 이용된다.

4-2-1. 단량체의 Impregnation의 영향

여러가지 단량체계의 기계적강도의 비교가 표 9에 나타나 있다. 결과는 3~4배의 증가를 보이고 PPCC보다 압축강도는 물론 대부분의 특성이 더욱 우수하다. MMA계는 압축강도 21590 psi, 인장강도 1600psi, 휨강도 2200psi를 나타내 가장 우수하다. PIC강도는 단량체의 첨가량에 비례하는데 그림 7, 표 10에 이 효과를 나타내었다. 그림 7을 보면 단량체의 첨가량이 커짐에 따라 PIC 기계적강도가 증가하고 있다. 표 10에서 점도가 낮은 단량체가 큰 단량체에 비해 높은 강도를 보인다. 이것은 고분자의 특성이라기 보다 표 10에서 알 수 있듯이 낮은 점도의 단량체가 큰 단량체에 비해 단량체의 첨가량이 크기 때문이다. MMA는 5.27%의 첨가가 됐으나 나

표 9. PIC의 대표적인 기계적 성질 (14)
(Concrete dried at 221°F (105°C) overnight, radiation polymerization)

	Polymer loading wt%	Strength (psi) ²			Modulus of Elasticity, 10 ⁶ psi	
		Compressive	Tensile	Flexural	Uniaxial Test	Beam Test
Unimpregnated	0	4,950	335	630	2.7	3.0
MMA	4.6—6.7	20,250	1,630	2,640	6.3	6.2
MMA+10% TMPTMA	5.5—7.6	21,590	1,510	2,220	6.1	6.1
Styrene	4.2—6.0	14,140	1,100	2,300	6.3	6.3
Acrylonitrile	3.2—6.0	14,140	1,040	1,470	5.9	4.5
Chlorostyrene	4.9—6.9	16,090	1,120	2,380	5.6	6.3
10% Polyester+90% Styrene	6.3—7.4	20,500	1,500	3,300	6.5	6.4
Vinyl chloride ¹	3.0—5.0	10,240	675	—	4.2	—
Vinylidene chloride ¹	1.5—2.8	6,650	370	—	3.0	—
t-Butyl styrene	5.3—6.0	18,150	1,445	—	6.4	—
60% styrene+40% MPTMA ¹	5.9—7.3	17,140	910	—	6.3	—

1. Dired at 302°F (150°C) overnight.

2. psi=7KPa

표 11. 중합방법에 따른 PIC의 강도 영향(18)

Polymer	Strength, (psi) ²					
	Compressive		Tensile		Flexural	
	R. ¹	T. ¹	R.	T.	R.	T.
Control	4,950	5,260	335	383	632	666
MMA	20,620	18,160	1,630	1,510	2,640	2,290
MMA+10% TMPTMA	21,950	19,000	1,510	1,250	2,200	—
Styrene	14,140	8,790	1,100	720	2,300	1,060
Chlorostyrene	16,090	14,390	1,120	1,200	2,380	1,580
Acrylonitrile	14,410	10,750	1,040	870	1,470	620

1. R=Radiation; T=Thermal-Catalytic.

2. psi=7KPa

표 12. PIC의 온도에 따른 압축강도 변화 (14, 18)

	Compressive Strength, psi ¹					
	—23°C	21°C	121°C	143°C	177°C	
Unimpregnated Concrete	5,900	5,000	5,200	5,100	5,000	
(60—40) Styrene-TMPTMA PIC	18,900	16,900	161,00	15,000	14,600	

(1) psi=7KPa

표 13. Polymer Concrete의 기계적 특성 (30)

Polymer	Polymer; aggregate Ratio	Density (g/cm ³) ³	Strength psi ²			Modulus of Elasticity 10 ⁶ psi
			Compressive	Tensile	Flexural	
Polyester	1 : 10	52—2.34	15,650—17,800	1,700—2,000	5,000—5,700	4—5
Polyester	1 : 9	2.33	9800	—	2400	4
Polyester-styrene	1 : 4	—	11,650	—	—	—
Epoxy + 40% dibutyl phthalate	1 : 1 ¹	1.65	7100	18,500	—	0.3
Epoxy+polyaminoamide	1 : 0	2.28	9250	—	3250	4.5
Epoxy-polyamide	1 : 9	9—2.1	12,800—14,200	—	4250—5000	—
Epoxy-furan	1 : 1 ¹	1.7	8500—10,000	1000—1150	14	—
MMA-TMPTMA	1 : 15	2.40	19,600	1430	3100	5

1. Polymer Mortar

2. psi=7KPa

3. 10⁻³g/cm³=Mg/cm³

손실이 있으나 PIC는 같은 조건에서 23%의 손실을 보여 온도에 민감함을 알수 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라 PIC내의 고분자가 물성을 잃기 때문이다. 주위의 온도가 260°C에 이르면 PIC에 흡수된 고분자는 PIC 강도에 아무런 영향도 미치지 못한다고 한다^{31, 32}.

4-3. PC

4-3-1. 수지의 조성에 의한 영향

수지의 결합력은 시멘트의 결합력에 비해 뛰어나다. PC는 수지만으로 결합력을 나타내므로 강도가 우수하나 합성수지의 특성에 PC의 모든

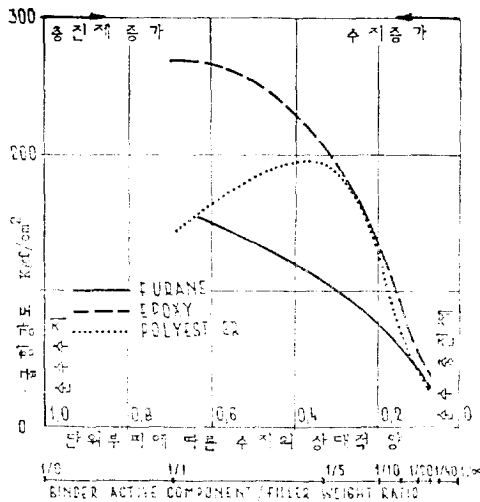


그림 9. 조성에 따른 PC의 굽힘강도

물성이 의존한다. 표 13은 여러 조성의 합성수지에 따른 PC의 특성이다. 이 용합성수지의 조성에 따라 강도특성의 차가 많다. 전반적으로는 압축강도는 PPCC보다는 훨씬 좋으나 PIC와는 비슷하며 인장강도와 휨강도는 PIC보다도 우수하게 나타난다. 이것은 결합제로 수지만을 쓰므로 나타나는 당연한 결과이다. 따라서, PC는 PIC에 비해 강도는 비슷하나 내구성이 앞선다. 그림 8과 그림 9는 합성수지의 조성에 따른 PC의 압축강도와 휨강도를 나타낸 것인데, 합성수지의 증가에 따라 강도역시 증가한다. 압축강도의 경우 충진제의 조성이 0.4에서 최대치를 보이고 휨강도는 polyester 수지의 경우 0.4에서 최대치를 보이고 있다. 그러나 실제이용에 있어 고분자의 이용한계는 30%를 넘지 않으므로 합성수지의 증가에 따라 강도가 증가한다고 생각된다.

4-3-2. 조성과 PC의 열적성질

합성수지는 열에 민감하다. PC는 다른 결합제가 없으므로 합성수지가 결합력을 잃으면, 최소한의 강도도 기대할 수 없다. 따라서 PC의 온도영향은 PPCC나 PIC에 비해 훨씬 중요한 문제이다. 표 14는 MMA계의 온도영향을 나타낸 것이다. -23°C 에서 88°C 가 되면 압축강도가 40%나 저하된다. 모든 PC가 똑 같은 결과를 보이는 것은 아니나 PC 이용시 온도환경의 고려는 신중

표 14. 여러온도에서의 MMA-TMPTMA PC의 물성 (14)

Test	Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Result
Tensile splitting strength	-26	1,510 psi ¹
	21	1,430 psi
	88	1,370 psi
Compressive strength stress	-26	24,800 psi
	21	19,600 psi
	49	15,800 psi
	88	14,100 psi
Modulus of elasticity	-26	6.11×10^6 psi
	21	5.28×10^6 psi
	88	4.44×10^6 psi
Poisson's ratio	-26	0.24
	21	0.23
	88	0.22
Elastic limit stress	-26	14,000 psi
	21	7,500 psi
	88	4,800 psi
Ultimate compressive strain	-26	$5,360 \mu\text{in./in.}^2$
	21	$7,080 \mu\text{in./in.}$
	88	$8,000 \mu\text{in./in.}$
Coefficient of expansion	-20 to 21	5.30×10^{-6} in/in/ $^{\circ}\text{F}$ $(9.54 \times 10^{-6}$ cm/cm/ $^{\circ}\text{C}$)
	21 to 60	7.53×10^{-6} in/in/ $^{\circ}\text{F}$ $(13.6 \times 10^{-6}$ cm/cm/ $^{\circ}\text{C}$)

1. psi=7KPa
2. $\mu\text{in./in.}=\mu\text{m/m}$

하게 결정해야 한다. 온도에 따라 강도의 저하뿐 아니라 열팽창과 수축의 변화가 나타난다. 그림 10과 11은 조성에 따른 열팽창과 수축을 나타냈으며, 합성수지양이 증가함에 따라 큰 증가를 보이고 있다. 실제이용에 있어 이러한 PC의 열에 민감한 변화로 인하여 갈라지거나 주름이 생기는 등 많은 문제가 야기되고 있다³¹⁾. PC의 열적 민감도는 고분자의 양이 증가함에 따라 커지고, 강도도 커지게 된다. 이 상반되는 문제의 해결은 용도와 환경에 따라 결정된다.

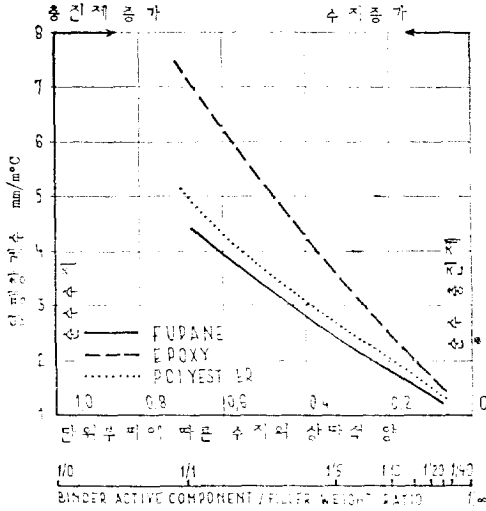


그림 10. 조성에 따른 PC의 열팽창계수

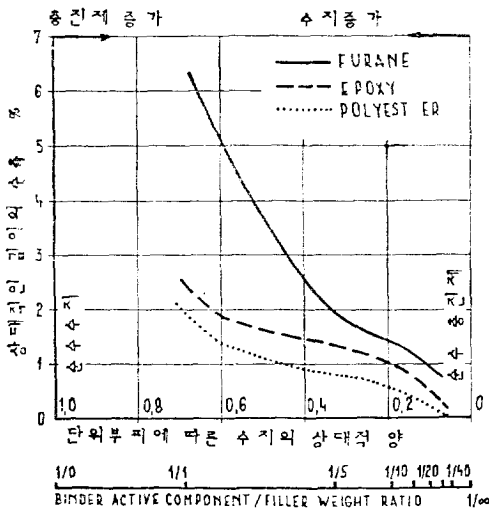


그림 11. 조성에 따른 PC의 수축

5. 특성비교와 주요용도

5-1. 특성의 비교

PPCC, PIC, PC는 각각 그 특성이 다르다. 다 음표 15는 일반 시멘트콘크리트와 합성수지 도입 시의 특성의 개괄적 비교이며, 표 16은 PPCC, PIC, PC의 특성비교이다. 이 표를 살펴보면 일반 시멘트콘크리트의 강점인 고압축강도를 합성 수지를 이용하여 더욱 향상시키며 약점인 모든 점을 보완하고 있다. 가격은 비싸나 장기적인

표 15. 기존 Cement concrete와 고분자 도입시의 비교

특 성	일 반 Cement concrete	Polymers in Concrete
압 축 강 도	4,500 psi	2-3배 증가
인 장 강 도	350 psi	2-3배 증가
휨 강 도	600 psi	1.5배-2.5배 증가
접 착 력	나쁨	매우 좋음
물 흡 수	크다	거의 없다
Freeze thaw저항	적다	크다
Chemical 저항	적다	크다
용 도 범 위	일반용도	특수용도 사용 가능
가 격	싸다	비싸다

표 16. PPCC, PIC, PC의 특성비

특 성	PPCC	PIC	PC
압축강도 (psi)	5,500	20,000	19,000
인장강도 (psi)	800	1,400	1,800
휨 강 도 (psi)	800	2,300	5,000
Modulus of Elasticity, 10 ⁶ psi	2	6	5
Shear bond strength	>650	—	>650
Water absorption(%)	—	0.6	0.6
Freeze-thaw 저항 (cycle 수/무게 감소)	—	3500/2	1600/0
Sulfate attack (날수/% expansion)	—	700/0.1	—
Resistance to Acid (항상효과)	4	10	>20
Abrasion resistance (항상효과)	10	5	10
이용시 고분자의 이용비 (무게 %)	10	10이하	15
제조 공정	간단	복잡	다소복잡
열적 민감도	적다	적다	크다
주로 많이 쓰이는 나라	일, 구미	미국	일본, 유럽
주 용 도	보수	구조물	보수, 구조물

관점으로 비교하면 합성수지의 도입이 결코 비싸지만은 않다는 결론이다.^{30, 31, 32}

5-2. 주요용도

5-2-1. PPCC

PPCC의 장점은 표 16으로부터 알 수 있듯이 이용의 간편, 강한 접착력, 내마모성이 크며, 전반적인 강도특성도 PIC, PC에 비해 좋지 않다.

수지의 이용량은 중간정도 이다. 이로부터 건축물의 구조물로는 PPCC를 거의 쓰지 않고, 주용도는 보수이다.

실제적인 예는 도로, 건물의 보수, 물과 화학약품의 저항을 높이기 위한 칠, 갈라진 틈의 보수이며 구조물로서 성형벽판을 제조하였다^{26,27}.

5-2-2. PIC

PIC의 장점은 강한 강도와 저항특성이다. PPCC와 PC에 비해 적은 양의 수지재료로 최대의 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 제조공정이 복잡, 어려우며, 성형된 콘크리트를 이용해야 하므로 보수에는 이용할 수 없는 결점이 있다. PIC 실용의 첫 예는 1974년 미국 Denver의 교량구조용이다^{28,29}. 최근 가장 활발히 발전되는 분야로서 용도 또한 다양하다. 성형 PIC 교량 구조물, 댐의 콘크리트표면, PIC벽판, PIC 파이프, 철도가로목, 지하 강의 지지대, 해상구조물, PIC배, 프렛폼 등이다.

5-2-3. PC

PC의 장점은 강한 강도, 이용의 비교적 간편함, 용도의 다양 (보수와 구조물에 모두 이용) 등이다. 결점은 열적성질의 민감, 많은 수지의 이용이다.

이용분야는 보수, overlay, PC벽판, PC펜홀, PC파이프, PC 돔구조물, PC파일, PC배, 해상구조물등이다.

6. 결론 및 국내전망

이상에서 지금까지 알려지고 활용되고 있는 합성수지의 콘크리트분야의 이용은 매우 효과적이며 날로 확대되어 가고 있음을 알 수 있다. 가격면에서 가장 문제가 되고 있지만, 장기적인 안목으로 보면, 비싸지도 않다고 인식되고 있으며, 미국을 비롯한 선진국에서 실제 여러방법으로 이용이 늘어가고 있다. 국내의 현황은 비싼 가격과 원료의 대부분을 수입해야 하며, 콘크리트 관련기관들의 인식의 결여로 인해 아직 주목을 받지 못하고 있다. 그러나 우리는 풍부한 시멘트자원이 있으며 그 활용도 또한 높다. 따라

서 용도의 다양화와 함께 제품의 고급화, 보수, 유지 등의 목적으로 합성수지의 이용은 바람직한 일이며 필요성과 함께 큰 이용도가 기대되는 바이다.

참 고 문 헌

1. M. Steinberg, J.T. Dikeou., etal., 'Concrete-polymer Materials, First Topical Report.' Brookhaven National Lab. and U.S. Bureau of Reclamation, BNL No. 50 134 (T-509) and USBR Gen. Report No.41 December (1968).
2. V.R. Riley and I. Razl, "Polymer Additives for Cement Composite: A Review," *Composites*, 5(1), 27 (1974).
3. S. Popovics, "Polymer-Cement Concretes for Field Construction," *Proceedings, ASCE* 100(CO3) 469(1974).
4. G. Idorn and Z. Fordos, "Cement Polymer Materials," Principal paper, VI International Congress on the Chemistry of Cement MOSCOW, Sept. (1974).
5. J. Clifton and G. Frohnsdorff "Polymer-Impregnated Concretes," *Cements Research Progress-1975*, 173 Amer. Soc. (1976).
6. A. Rio and E.M. Cermin "Polyblends of Cement Concrete and Organic Polymers," *J. Polym. Sci.: Macromol. Revs.* 9, 127(1974).
7. J.E. Dennard, Jr., Resin Concretes: A Literature Review, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg Miss., Miscellaneous Paper C-72-21, Sept (1972).
8. V.L. Solomatov, Polymer Cement Concretes and Polymer Concretes, Eng. Trans. by U.S.A.E.C., Div. Techn. Info. Series No. AEC-tr-7147 (Orig Russian publ. by Izadatel'stvo Literaturny Postroitel'stra, MOSCOW, 1967).
9. I.T. Antonova, V. Kh., Prokhorov, etal.,

- "Use of Polymer-Cement Concrete on a Base of Furfural Resin," *Hydrotech. Construction*, 8, Aug. (1970).
10. H.B. Wagner, "Hydration-Limited, Polymer-Modified Hydraulic Cements," *Ind. Eng. Chem. Prod. Div.*, 6, 223(1967).
 11. "Synthetic Resins in Building Construction," Proceedings, RILEM Symposium, Paris, 1967 (Editions Eyrolles, Paris, 1970).
 12. M. Steinberg, J.T. Dikeou, et al., Concrete Polymer Materials-First Topical Report, Brookhaven National Lab. and U.S. Bureau of Reclamation BNL No. 50134 (T-509) and USBR Gen. Report 41. December (1968).
 13. Polymers in Concrete, American Concrete Institute Publication SP-40, Detroit, Michigan (1973).
 14. L.E. Kukacka, G.W. Depuy et al. Concrete polymer Materials-Fifth Topical Report, Brookhaven National Lab. and U.S. Bureau of Reclamation BNL No. 50390 and USBR No. REC-ERC-93-12, December (1973).
 15. J.R. Lawrence 'Polyester Resins,' Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1960)
 16. "Resin Concrete," Proceedings, RILEM Symposium 1935, RILEM Bull No. 28, Sept. (1935).
 17. Ucrete, Imperial Chemical Industries, Ltd., Technical Information, November (1973).
 18. J.T. Dikeou, M. Steinberg, et al., Concrete Polymer Materials-Fourth Topical Report, U.S. Bureau of Reclamation and Brookhaven National Lab. USBR No. REC-ERC-72-10 and BNL No. 50529 Jan. (1972)
 19. P.C. Keijger "Improvements of Concretes and Mortars by Adding Resins," General Report on Topic 1a, RILEM International Symposium on Experimental Research on New Developments brought by Synthetic Resin to Building Techniques, (Paris, 1967).
 - Materials and Structures, 1(3), 187 Mag/June(1968).
 20. V.R. Riley and I. Razl, "Polymer Additives for Cement Composite: A Review," *Composite*, 5(1), 34, June(1974).
 21. H.C. Mehta, W.F. Chen. et al. "Polymer-Impregnated Concrete: Field Studies," *Transportation Engineering Journal*, ASCE, 101(TE1), 1(1975).
 22. J.A. Manson, W.F. Chen. et al. "Use of Polymers in Highway Concrete," National Cooperative Highway Research Program Report 190, (1978).
 23. L.E. Kukacka and A.J. Romano, "Process Technique: for Producing Polymer-Impregnated Concrete," Polymers in Concrete, American Concrete Institute Publication SP-40, p.15 Detroit, Michigan(1973).
 24. L.E. Kukacka and A.J. Romano, et al., Concrete-Polymer Materials for Highway Application-Progress Report No.2, Federal Highway Administration Report No. FHWA-RD-73-7 April (1972).
 25. F.W. Billmeyer, Jr. 'Textbook of Polymer Science' 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York(1971).
 26. Dow Latexes 460 and 464 Improve the Properties of Portland Cement Mortars Technical Bulletin, Dow Chemical Co., Midland, Mich., (1973).
 27. R.D. Eash and M.H. Shafer "Reaction of Polymer Latexes with Portland Cement Concrete," Polymer Concrete Transportation Research Board Record 542, p.1~8 Washington D.C. (1975).
 28. G.W. Depuy "Highway Application of Concrete-Polymer Materials," Polymer concrete Transportation Research Board Record 542, p.60~66 Washington D.C. (1975).
 29. W.G. Smoak Polymer Impregnation of New