

폴리우레탄 액상고무를 이용한 불포화 폴리에스테르 모르타의 인성개선에 관한 실험 연구

An Experimental Study on Toughening of Unsaturated Polyester Mortar Using Polyurethane Liquid Rubber

박준철*
Park, Jun Chul

배근철*
Bae, Keon Chul

박준호*
Park, Jun Ho

최영준**
Choi, Young Jun

김화중***
Kim, Wha Jung

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate toughening of unsaturated polyester resin by addition of polyurethane liquid rubber. In general, unsaturated polyester resin has strong brittleness in spite of its high strength. Therefore, it is difficult to use unsaturated polyester mortar for the place where impact resistance is demanded. In this study, it was evaluated strength and Gf by using polyurethane liquid rubber. As a result, the toughness of unsaturated polyester mortar was increased by polyurethane liquid rubber.

1. 서론

불포화 폴리에스테르 액상수지(이하 UPE)를 사용한 폴리머콘크리트는 시멘트콘크리트에 비해 강도 발현이 빠르고, 내구성, 내약품성 등이 우수한 것이 장점이며, 이러한 물성은 UPE의 성질에 의해 좌우되는 경향이 크다. 그러나, 열경화성 수지인 UPE는 강도가 우수하지만, 가교거리가 매우 짧아 높은 가교밀도를 가짐으로 인해 취성인 성질이 강해서 충격에 의해 쉽게 깨지는 단점을 가지고 있다. 이러한 UPE의 단점을 보완하는 방법 중 하나로 고무에 의한 강인화(toughening)가 있으며, 고무를 미세한 입자로 매트릭스 안에 균일하게 분포시켜 응력을 받으면 고무입자주위의 매트릭스에서 소성변형이 생겨 다른 기계적인 성질을 손상시키지 않으면서 인성을 증가시키는 방법이다.

박¹⁾등의 연구결과에서는 액상고무를 UPE 수지의 합성시 주쇄에 도입시켜 UPE 수지의 연성을 증가시키는 것보다는 물리적으로 액상고무를 UPE 수지에 혼합시켜 고무입자를 상분리시키는 방법이 파괴인성 향상에 있어서 효과적인 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서도 폴리우레탄 액상고무를 UPE에

* 정회원, 경북대학교 건축공학과 석사과정

** 정회원, 경북대학교 건축공학과 박사과정

*** 정회원, 경북대학교 건축공학과 교수

혼합시킨 후 UPE 모르터를 제작하는 방법으로 UPE 모르터의 인성을 개선시키고자 하며, 이전 연구²⁾에서는 시판되고 있는 폴리우레탄 액상수지(이하 PU)를 UPE수지에 첨가하여 인성개선을 시도한 결과, 인성개선의 효과는 얻었으나 압축 및 휨강도등의 역학적 성능이 저하되는 결과를 얻었다. 따라서, 본 연구에서는 이전 결과의 개선책으로서 폴리우레탄 액상고무의 분자량을 변화시켜 UPE수지에 일정량 혼합함으로써 UPE모르터의 인성을 강화해보고자 한다.

2. 실험개요 및 방법

2.1 사용재료

2.1.1 불포화폴리에스테르 액상수지(UPE)

본 실험에 사용된 폴리머는 국내 E사의 올소타입(ortho type) 불포화폴리에스테르 수지(비중 1.12, 스티렌함량 : 38%)로서 코발트계 경화촉진제가 첨가되어 있으며, 경화제로는 MEKPO 55%, DMP 45%로 구성된 표준경화형 촉매제를 사용했다.

2.1.2 폴리올(Polyol)

폴리올은 분자중에 수산기 (Hydroxyl Group, -OH) 혹은 아민기 (Amine Group, -NH₂)를 2개이상 갖는 다관능(Multifunctional)알콜 또는 방향족 아민등의 개시제(Initiator)와 산화프로필렌(Propylene Oxide, PO) 또는 산화에틸렌(Ethylene Oxide, EO)을 적정 조건하에서 반응시켜 얻어지는 물질로써, 폴리우레탄 제조에 필수적인 원료이다. 폴리올은 크게 폴리에테르 폴리올(Polyether Polyol)과 폴리에스테르 폴리올(Polyester Polyol)로 분류되며 본 실험에서는 국내 H사의 폴리에테르계 폴리올을 사용하였다. 사용된 폴리올의 물성은 표 1과 같다.

표 1. Polyester Polyol의 물성

| 분자량 | Hydroxyl가 (mgKOH/g) | 산가 (mgKOH/g) | 수분(%) | 비중 (25℃) | 외관 |
|-------|------------------------|-----------------|--------|-------------|----------|
| 750 | 145~155 | 0.04이하 | 0.05이하 | 1.010 | 투명한 균일색상 |
| 1,000 | 108~116 | 0.04이하 | 0.05이하 | 1.008 | 투명한 균일색상 |
| 2,000 | 54~58 | 0.03이하 | 0.05이하 | 1.006 | 투명한 균일색상 |
| 3,000 | 33~37 | 0.03이하 | 0.05이하 | 1.005 | 투명한 균일색상 |

2.1.3 이소시아네이트(Isocyanate) 및 촉매

이소시아네이트는 경질 및 반경질분야에서 폭넓게 사용되고 있는 H사의 범용제품인 Polymeric MDI를 사용하였으며, 물성은 표 2와 같다. 반응을 촉진시키기위한 촉매로는 H사의 디부틸렌 디아오레이트를 사용하였으며, 아세톤에 25%로 희석시켜 사용하였다.

표 2. Polymeric MDI의 물성

| NCO함량 (wt%) | 점도 (cps) | H.C 함량 (%) | Acid 함량 (%) | 비중 (25℃) | 분자량 (g/mol) | 외관 |
|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|----------------|------|
| 30.0~32.0 | 150~230 | Max 0.3 | Max 0.1 | 1.23~1.25 | 350~400 | 갈색액체 |

2.1.4 충전재 및 골재

충전재로는 쌍용양회 광양공장의 고로슬래그 미분말(비중 2.92, 분말도 4,480cm²/g)을 사용했으며, 100℃에서 24시간 건조시켜 사용했다.

골재로는 경북 해평산 강모래(비중 2.57, FM 2.57)와 페콘크리트를 재활용한 재생골재(비중 2.45, FM 2.90, 입경 0.15~4.75mm)를 50%씩 사용하였는데, 재생골재는 실험실에서 압축강도 210~300kg/cm²인 공시체를 제작한 후 2년뒤에 파쇄기로 파쇄하여 제조하였으며, 절건상태로 사용하였다.

2.2 배합비

UPE모르터의 배합비는 PU의 분자량을 750, 1000, 2000, 3000으로 변화시키고, 전체 폴리머중량에 대한 PU(Polyol+MDI)의 치환율을 0, 3, 6, 9, 12%로 변화시키는 배합안을 작성했으며, 이전 실험결과를 참조해서 배합비와 재생골재의 치환율(50%)을 결정하였다. UPE 모르터의 배합비는 표 3과 같다.

2.3 공시체 제작 및 시험방법

2.3.1 배합 및 공시체 제작

UPE 모르터의 혼합은 우선, Polyol과 MDI를 혼합한 후 UPE 수지와 3분간 혼합하고, 미리 건비빔된 충전재와 골재에 투입하여 3분간 혼합하였다. 그리고, 경화제를 투입한 후 혼합하여 UPE 모르터의 혼합을 완료하였다.

공시체 제작은 휨강도 공시체는 4×4×16cm로 제작하고 압축강도는 휨강도 시험후 파편을 이용하여 휨인성 측정을 위한 공시체는 10×10×40cm로 제작하였고, KS F 2419(폴리에스테르 래진 콘크리트의 강도 시험용 공시체 제작방법)에 준하여 행하였으며, 기중에서 7일간 양생후 제시험을 행하였다.

표 3. UPE 모르터의 배합비

| PU / (UPE+PU) (vol%) | 중 량 비 (%) | | | | |
|----------------------------|-----------|-----|------|------|------|
| | UPE | PU | 충전재 | 강모래 | 재생골재 |
| 0 | 17.2 | 0.0 | 19.6 | 32.6 | 30.6 |
| 3 | 16.7 | 0.5 | | | |
| 6 | 16.2 | 1.0 | | | |
| 9 | 15.6 | 1.5 | | | |
| 12 | 15.1 | 2.1 | | | |

2.3.2 강도시험

휨강도 시험은 중앙점 재하방법으로 행하였으며, 압축강도시험은 휨강도시험후 파편을 이용하여 4×4cm의 면적에 하중을 재하시켜 시험을 행하였다.

2.3.4 휨인성 시험

휨인성 측정을 위한 시험체는 10×10×40cm로 하였고, 노치의 깊이는 50mm로 하였으며, 휨인성 시험은 제작된 휨인성 시험용 프레임에서 허용용량 20ton의 로드셀(load cell)을 1mm/min의 속도로 중앙점 재하방법으로 행하였다. 본 실험에서 수직변위는 재하점과 지지부의 국소적인 파괴로 인하여 측정에 큰 영향을 미치므로 그림 2에 보이는 변위측정용 프레임을 사용하여 오차를 줄였다. 변위측정기는 일본 Tokyo Sokki사의 제품을 사용하였는데, 수직변위는(VT)는 감도 1×10⁻²mm의 변위계를 부착하고, 2개소에 크랙의 개구변위 (CM1, CM2)는 감도 547×10⁻⁵mm의 클립게이지(Clip Gauge)로 측정하였다. 그리고, 파괴에너지(Gf)는 하중-변위 곡선에서 곡선의 면적을 파괴된 면적(A)으로 나눈 값으로 구하였다.

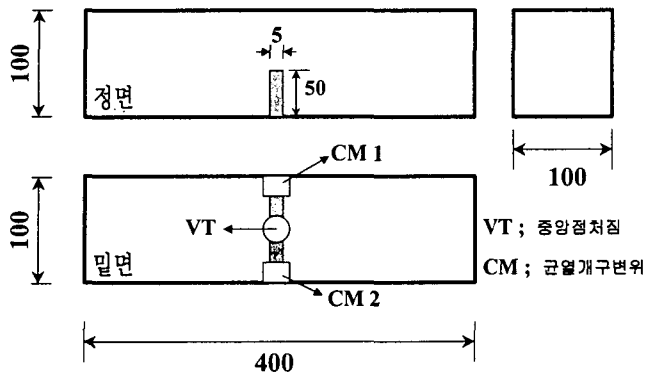


그림 1 시험체 개요 및 측정위치

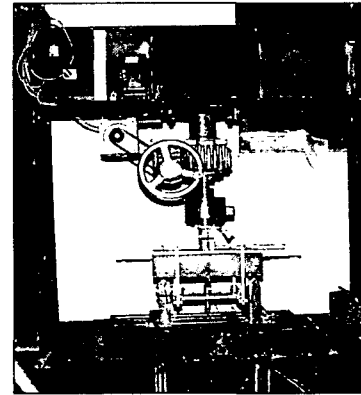


그림 2 휨인성 시험장면

3. 실험결과 및 고찰

Polyol의 분자량과 PU(Polyol+MDI)의 치환율을 변화시킨 시험체의 압축, 휨강도 및 휨인성 시험결과는 표 4에 나타내었다.

3.1 압축강도 및 휨강도

PU(Polyol+MDI)를 UPE에 치환하여 사용한 시험체의 압축강도는 표 4에서 볼 수 있듯이 968~

표 4. 시험 결과

| Polyol의 분자량 | PU % | 압축강도 (kg/cm ²) | 휨강도 (kg/cm ²) | 휨인성 시험결과 | | | | |
|-------------|------|----------------------------|---------------------------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------|
| | | | | maxLoad (kg) | VT (at MaxLp) | CM-1 (at MaxLp) | CM-2 (at MaxLp) | Gf (kg/m) |
| - | 0 | 983 | 237 | 495.0 | 0.121 | 0.121 | 0.121 | 251.21 |
| 750 | 3 | 1,040 | 240 | 518.1 | 0.132 | 0.131 | 0.128 | 270.02 |
| | 6 | 1,094 | 239 | 561.0 | 0.126 | 0.112 | 0.121 | 286.99 |
| | 9 | 1,017 | 237 | 514.8 | 0.126 | 0.122 | 0.121 | 304.23 |
| | 12 | 1,076 | 203 | 524.7 | 0.136 | 0.119 | 0.118 | 294.39 |
| 1,000 | 3 | 968 | 236 | 521.4 | 0.130 | 0.130 | 0.138 | 289.38 |
| | 6 | 1,028 | 218 | 514.8 | 0.156 | 0.148 | 0.159 | 306.13 |
| | 9 | 1,123 | 215 | 488.4 | 0.164 | 0.145 | 0.159 | 319.39 |
| | 12 | 1,088 | 214 | 501.6 | 0.118 | 0.105 | 0.111 | 285.94 |
| 2,000 | 3 | 1,199 | 227 | 508.2 | 0.142 | 0.136 | 0.133 | 298.15 |
| | 6 | 1,099 | 222 | 508.2 | 0.158 | 0.137 | 0.157 | 351.03 |
| | 9 | 1,179 | 223 | 521.4 | 0.136 | 0.133 | 0.151 | 312.63 |
| | 12 | 1,092 | 212 | 521.4 | 0.140 | 0.127 | 0.143 | 334.62 |
| 3,000 | 3 | 1,139 | 233 | 531.3 | 0.158 | 0.142 | 0.177 | 337.88 |
| | 6 | 1,094 | 226 | 545.0 | 0.147 | 0.140 | 0.155 | 345.28 |
| | 9 | 1,152 | 264 | 550.0 | 0.150 | 0.142 | 0.158 | 419.21 |
| | 12 | 1,101 | 246 | 561.0 | 0.174 | 0.153 | 0.167 | 381.33 |

1,199kg/cm²의 범위를 보이고 있으며, PU첨가에 의해 최고 22%정도의 강도향상을 보이고 있다. 분자량의 변화에 따라서는 분자량 2000인 경우가 가장 우수한 압축강도값을 보이고 있다. 휨강도는 전체적으로 212~240kg/cm²의 범위를 보이고 있으며, 분자량 750의 치환율 9%까지는 큰 차이를 보이지 않다가 분자량 1,000이상에서는 치환율이 증가함에 따라 휨강도값이 약간씩 감소하는 경향이다.

압축 및 휨강도 시험결과를 종합해 보면, Polyol의 분자량 및 PU(Polyol+MDI)의 치환율을 변화시켜 UPE에 사용하게 되면 압축강도는 증가하고 휨강도는 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있어서, UPE 모르타의 역학적 성질을 저해시키지 않으면서 휨인성을 개선시킬 수 있음을 알 수 있다.

3.2 휨인성 시험결과

PU(Polyol+MDI)를 UPE에 치환하여 사용한 시험체의 휨하중-변위의 관계는 그림 4와 같으며, 파괴에너지(Gf)의 변화는 그림 3과 같다.

그림 4에서 PU를 사용하지 않은 UPE 모르타는 파괴하중에 다다른 후 급격히 파괴되는 현상을 보이고 있으나, PU를 사용함에 따라 균열이 발생한 후에 급격한 파괴를 보이지 않고 서서히 변위가 증가되고 있음을 알 수 있다. 분자량이 커질수록 이러한 경향이 뚜렷하게 나타나고 있는데, 분자량 3000인 Polyol을 9% 사용한 UPE 모르타가 최대파괴하중 후의 곡선이 가장 완만하게 감소하는 것으로 나타났다. 그림 3의 파괴에너지 결과에서도 PU가 증가함에 따라 파괴에너지(Gf)가 향상됨을 알 수 있으며, 7~66% 정도의 향상을 보이고 있다.

따라서, PU(Polyol+MDI)을 사용하여 UPE 모르타의 인성을 개선시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

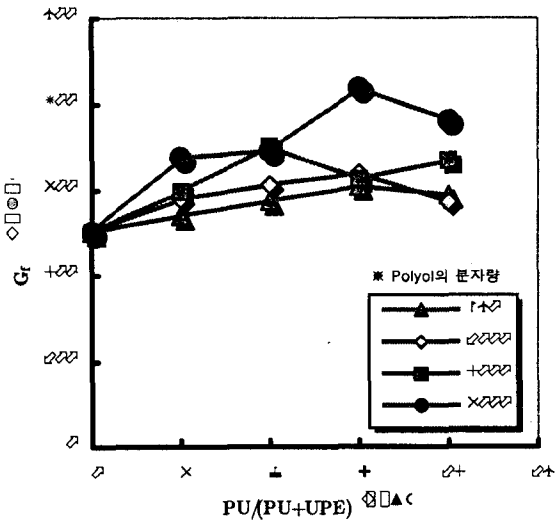


그림 3. PU의 사용에 따른 파괴에너지(Gf)의 변화

4. 결론

불포화폴리에스테르(UPE) 모르타에 폴리우레탄 액상수지(PU)를 사용하여 시험체의 파괴인성의 개선을 시도한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Polyol의 분자량 및 PU(Polyol+MDI)의 치환율을 변화시켜 UPE에 사용하게 되면 UPE 모르타의 압축, 휨강도등의 역학적 성질을 저해시키지 않으면서 휨인성을 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다.
- 2) 노치를 가진 휨시험체를 시험한 결과, PU를 사용하지 않은 시험체는 균열이 발생한 이후, 급격한 파괴를 나타내었지만, PU를 사용한 시험체는 급격한 파괴를 보이지 않고 파괴하중이후 곡선이 완만하게 감소되는 경향을 보여 인성이 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 그리고, 분자량이 커짐에 따라 뚜렷한 경향을 보이고 있다.
- 3) 따라서, 폴리우레탄 액상고무(Polyol+MDI)를 이용한 불포화폴리에스테르(UPE)의 개질을 통해 UPE 모르타의 인성개선이 가능함을 확인할 수 있었으며, 앞으로 건설마감재료의 적용에 관한 연구를 계속하여 진행할 예정이다.

감사의 글

본 논문은 학술진흥재단의 대학부설연구소과제 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

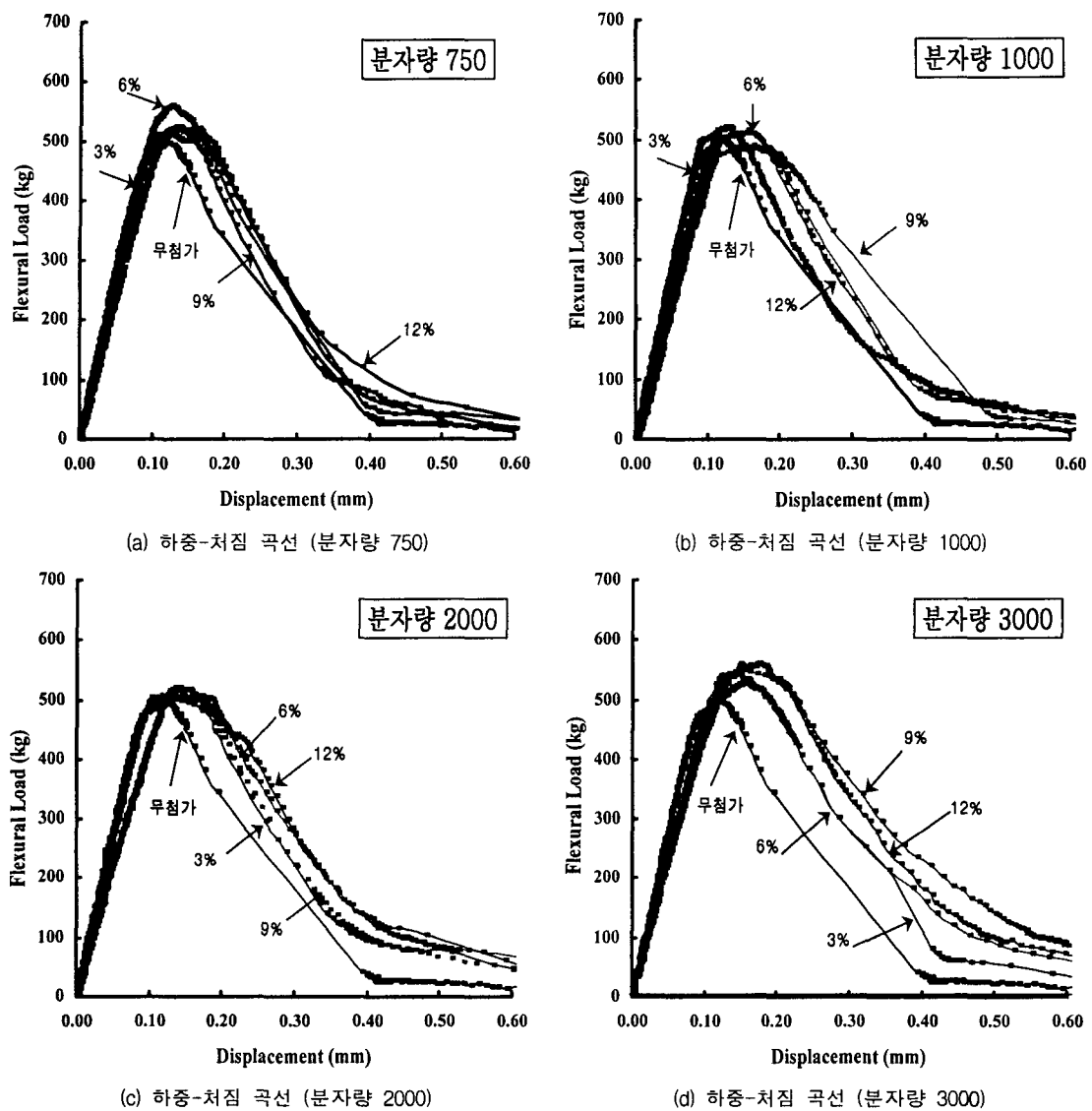


그림 4. Polyol의 분자량 및 치환율에 따른 UPE 모르타의 휨하중-변위 관계

참고문헌

1. 박찬언, "불포화 폴리에스테르 수지의 고무에 의한 강인화", Polymer(Korea) Published by the Polymer society of Korea, Vol. 14, No. 3, 1990
2. 김화중외 3인., "불포화 폴리에스테르 모르타의 인성강화에 관한 실험 연구", 한국콘크리트학회 2000 가을학술발표회 논문집, 제 12권 2호, pp. 1115~1120
3. C. Keith Riew and Anthony J.Kinloch, "Toughened Plastics II", American Chemical Society, 1994