

재활용 PET를 이용한 폴리머 콘크리트의 경화수축에 관한 실험적 연구

The Experimental study on setting shrinkage of polymer concrete with recycled PET

조 병 완* 태 기 호** 윤 영 한*** 박 재 옥****
Jo, Byong Wan Tae, Ghi Ho Yun, Yeong Han Park, Jae Ook

ABSTRACT

This paper deals with a reduction in the setting shrinkage of polymer concrete using bentonite as shrinkage reducing agent. This study with polymer concrete using unsaturated polyester(UP) based on recycled PET waste was performed to verify the effect of various shrinkage reducing agent contents and the types of filler which are fly ash and CaCO₃. Setting stress induced by setting shrinkage was investigated in terms of mechanical and chemical combination.

1. 서론

합성수지를 콘크리트에 이용하기 시작한 것은 1970년대 초부터 시작되었으나, 1990년대에 이르러 본격적인 연구와 실용화가 활성화되었다. 이것은 지금까지의 대표적인 건설재료인 시멘트 콘크리트의 여러 가지 장점에도 불구하고 인장강도나 접착성, 수밀성 등의 많은 취약점을 보완하기 위하여 새로운 건설재료 개발에 대한 필요성이 대두되었기 때문이다.

폴리머 콘크리트(PC)는 고강도이며 마모저항, 충격저항, 내약품성 등의 여러 가지 장점에도 불구하고, 수지 가격에 따른 고비용과 시멘트 콘크리트의 건조 수축에 비해 큰 경화 수축의 영향으로 발생하는 경화 응력은 재료의 균열을 초래하는 문제점들로 대두되어 지고 있다.

수지가격에 대한 경제성은 산업폐기물로 매년 증가되는 PET병을 재활용하여 제조된 불포화 폴리에스테르(UP)를 사용함으로써 PC에 대한 경제성과 더불어 근래에 중시되어지는 친환경적인 재료로써 활용될 수 있다. 또한 폴리머 중합반응(polymerization)에 의한 경화과정을 이해하여 경화수축을 감소시키는 것이 균열에 대한 문제점을 해결할 수 있는 방안이다.

* 정회원, 한양대학교 토목공학과 교수

** 정회원, 한양대학교 토목공학과 박사수료

*** 정회원, 한양대학교 토목공학과 석사수료

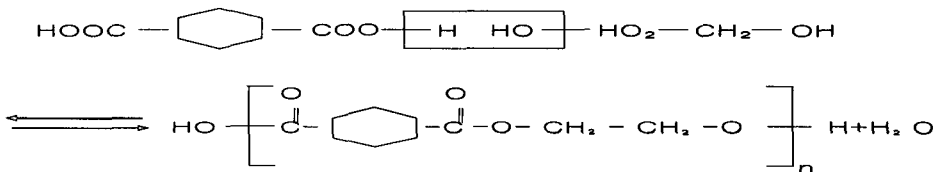
**** 정회원, 한양대학교 토목공학과 석사과정

본 연구에서는 PET를 재활용하여 얻은 불포화 폴리에스테르를 결합제로 사용하여 폴리머 모르타르 길이변화 시험체에 대해 경화 시간과 재령에 따른 수축변형률 및 응력을 측정함으로써 경화수축 메카니즘에 대해 살펴보았다.

2. 결합 메카니즘

폴리머의 결합을 중합반응이라고 하며, 다른 말로는 경화 또는 양생되어간다고도 설명할 수도 있다. 즉, 중합반응은 자유라디칼 분자들이 체인을 점점 크게 망상구조로 만들어가는 결과로써, 열을 발생시키는 화학적 반응이다. 또한 시멘트입자들이 혼합되면서 각각 분리된 결합재들로 구성된 시멘트의 수화 반응과는 다르게, 폴리머 결합재는 연속적인 면으로 나타난다. 즉, 결합재는 내부에서 골재를 구속시키면서, 재료의 한 부분이 되는 것이다.

PET는 테레프탈릭 산(TPA)이나 디메틸 테레프탈레이트(DMP)와 에틸렌 글리콜(EG)로부터 중합된 폴리머로 얻어지며 중합은 안티몬(Sb) 촉매나 몰, 메탄올 반응과 같은 열 시스템에 의해 일어난다. 일반적인 글리콜과 산의 반응은 그림1 과 같다.



Where n = 100 - 220

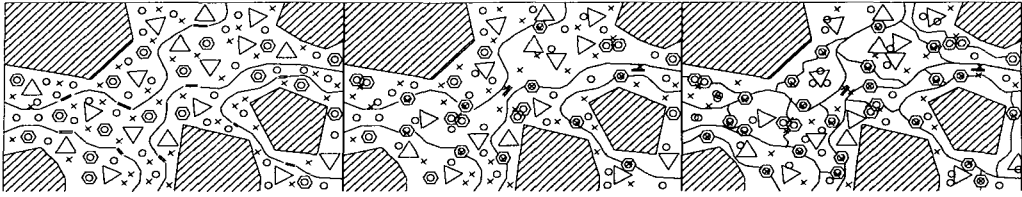
그림 1 Reaction of glycol and acid

주목할 만한 것은 가역 반응인데 앞의 방향은 중합이 에스테르화에 의해 일어나고 반대방향은 역중합이 가수분해에 의해 일어난다. 코폴리에스터(Copolyester)는 PET의 투명함이 감소되면서 생산되고 다른 디베이직 산이나 글리콜 또는 양쪽 모두의 TAP나 EG의 일부가 교체되어 만들어진다.

사용 후에 폐기된 PET의 재활용 방법은 재생재료 리사이클, 소각, 화학적 리사이클 등으로 나눌 수 있다. 재생 재료로 리사이클하는 경우 PET병을 수거하고 이물질들을 제거하여 효과적으로 재생된 원료는 카페트 제조용 섬유, 화섬면, 타수지와 블랜드한 엔지니어링 플라스틱 제조등의 용도로 사용된다. 소각의 경우 연소를 통하여 열에너지를 회수한다. 화학적리사이클의 경우 가수분해, 메탄올리시스, 글리콜리시스 등으로 나누어 볼 수 있다. 가수분해는 PET를 TPA(terephthalic acid) 와 EG (ethylene glycol)로 해중합하는 반응을 말한다. 이때 반응 속도를 높이기 위하여 산 또는 알카리 촉매를 사용하고, 150~250℃에서 4시간 정도 소요된다. 이러한 화학적 재생중 폴리머 콘크리트용으로서 이용할 경우, 글리콜리시스 시스템에 의해 진행된다.

재생된 PET조각은 에틸렌, 프로필렌, 또는 네오펜탈 글리콜을 사용하여 글리콜라이즈 모노머와 올리고머로 분해된다. 이러한 올리고머는 불포화산 또는 아ни드라이드와 반응하여 불포화 폴리에스터 수지로 합성된다. 이 때 분자쇄의 유연성이나 강성 등 여러 특성을 가지는 성분이 추가로 첨가된다. 불포화 폴리에스터 수지를 용재인 스티렌 모노머에 녹이면 점도가 낮아지게 되어, 여기에 자유라디칼 개시제와 촉진제를 넣으면 3차원 망상구조로 공중합에 의해 가교반응하여 경화된다.

UP와 스티렌에 대한 Mekpo의 영향으로 중합반응을 일으키는 과정을 도시하면 그림 2와 같다.



i. 혼합 직후 반응 전 단계 ii. Mekpo공격에 스티렌-UP 결합 iii. 망상구조의 확대
그림 2 Polymerization 과정

3. 실험

본 실험은 ASTM C531 규정에 의거하여, 실험재료 준비와 공시체를 제작·측정하여 경화 수축과 온도팽창계수를 구하였다. 이 기준에 여러 가지 변수를 설정하여 변수에 의한 결과를 관찰하였다.

재료적 변수와 실험적 변수는 표1, 표2와 같다.

표 1 재료적 변수

기호	분	류	변화요소
PF	Fly ash	UP+축매(Mekpo1%)+Fly ash	충진재 (Fly ash) / Bentonite 함유량
PFB1		PF+수축저감재(Bentonite1%)	
PFB3		PF+수축저감재(Bentonite3%)	
PFB5		PF+수축저감재(Bentonite5%)	
PFB8		PF+수축저감재(Bentonite8%)	
PC		CaCO ₃	
PCB5	PC+수축저감재(Bentonite5%)		

표 2 실험적 변수

기호	분	류	변화요소
T20t3	탈형 후 20℃ 3일 양생	온도(T)	
T50t3			
T70t3			
T100t3			
T70t1	탈형 후 70℃ 1일 양생	시간(t)	
T70t2			
T70t3			
T70t4			
T70t5			
Wt3	탈형 후 수중 3일 양생	수중양생	
T70t3-M80	탈형 후 70℃-습도80% 3일 양생	습도(M)	

4. 실험 결과

4.1 경화 수축 측정

경화수축 측정은 두가지 기준으로 나누어 실시하였다. 즉, 탈형 직후의 길이를 기준으로 한 것과, 탈형한 공시체를 임의의 온도에 3일전후로 양생시킨 후의 초기길이를 기준으로 하여 각각 측정하였다.

그림 3과 그림 5는 재료별 변수에 따른 각시편의 시간에 따른 길이변화를 보여주고 있다. 수축저감재로 쓰인 Bentonite가 경화 수축 경감에 큰 역할을 했으며, 그 함량의 증가에 따라 수축량도 눈에 띄게 줄었다. 충진재 비교해보면 CaCO₃가 Fly ash보다 Bentonite와 더 잘 반응하여 경화수축이 더 작게 나타나는 것을 알 수 있다. 그림 4와 그림 6은 양생온도에 따른 길이변화로 3일간 양생 후의 공시체들의 변화를 살펴보면, 20℃와 물에서 양생시킨 시편은 거의 길이 변화가 없고, 온도가 높을수록 길이변화량이 큰 것을 알 수 있다.

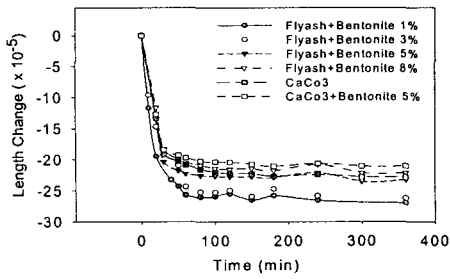


그림 3 재료별 변수에 따른 길이변화(오븐양생후)

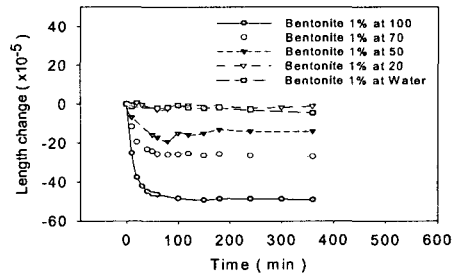


그림 4 양생온도에 따른 길이변화(오븐양생후)

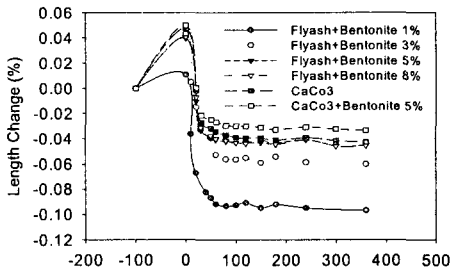


그림 5 재료별 변수에 따른 길이변화(탈형직후)

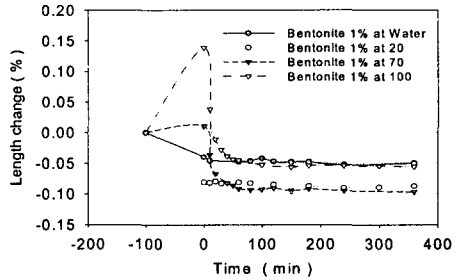


그림 6 양생온도에 따른 길이변화(탈형직후)

4.2 온도팽창계수 측정

온도팽창계수의 측정을 위하여 제작된 공시체는 경화수축 측정을 실시한 후의 공시체를 그대로 사용하였다. 21℃에서 16시간 이상 동안 저장한 후에 길이를 측정한 후, 100℃에서 16시간 이상을 가열한 후에 20℃전후의 실험실에서 팽창된 공시체의 길이를 측정하여 온도팽창지수를 산출하였다.

그림7과 그림 8로부터 벤토나이트 함량에 따라 온도 팽창 계수가 감소되는 것을 알 수 있으며, 또한 양생온도가 상승함에 따라 온도팽창계수가 작아지는 것은 고온으로 양생 시, 이미 폴리머의 반응이 더욱 조밀해 졌기 때문으로 판단된다.

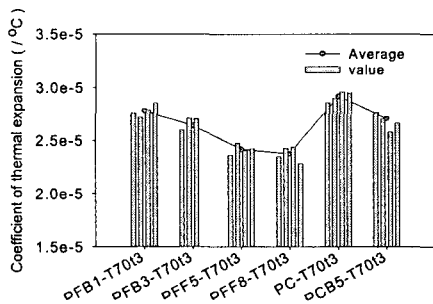


그림 7 재료별 변수에 따른 온도팽창계수

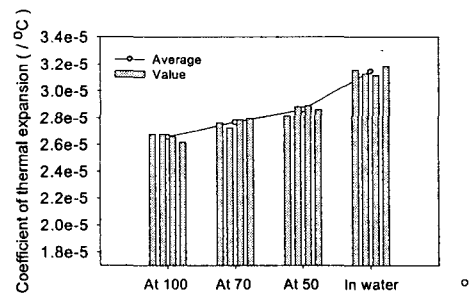


그림 8 양생온도에 따른 온도팽창계수

4.3 Strain measurement

Comparator기를 이용한 경화 수축은 수동으로 측정해야 하는 어려움과 열에 민감한 PC가 열에 어떤 영향을 보이고, 공시체 제작 직후의 초기 양생에 대해서는 직접적인 측정이 불가능하므로 Strain

gauge를 매립하여 시간과 열에 의한 거동을 파악하였다.

Strain gage 그래프는 PC가 열에 얼마나 민감한지를 나타내고 있으며, 공시체 제작 직후, 2~3시간까지는 중합반응으로 골재간의 간격이 좁아지므로 공시체가 수축한 후, 그 이후로 팽창이 발생한다. 또한, 공시체 탈형 직후 오븐 양생을 할 경우에는 선형적으로 공시체가 팽창되고 있으며, 오븐양생이 끝난 후, 항온기 저장시 장기간 거동을 관찰하면, 계속적으로 작은 양의 수축이 일어나고 있으나, 전체적인 면에서는 큰 차이를 보이지 않는다. 그림12로부터 초기의 오븐양생과 한달이 경과한 후에 다시 오븐에 넣었을 경우를 비교하면, 탈형 직후의 초기 오븐 양생시 팽창이 일어나는 반면, 후자에서는 수축이 일어나고 있다.

그림13과 그림 14는 재료별 변수에 따른 변형율을 보여주고 있다. 즉, 초기양생시에는 중탄산칼슘보다는 Flyash의 변형률 폭이 더 크다는 것을 알 수 있으며, 오븐양생중에는 초기에 중탄산칼슘의 팽창이 더 크고, 시간이 흐를수록 Flyash가 더 팽창하고 있다.

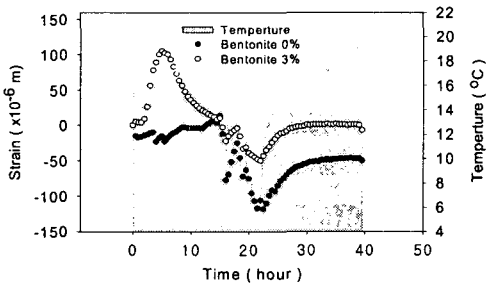


그림 9 공시체 제작 직후부터 탈형전까지의 초기양생

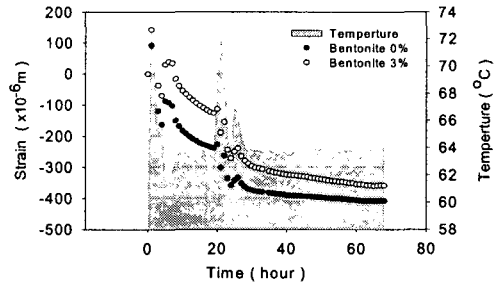


그림 10 공시체 탈형후 3일간의 오븐양생 기간

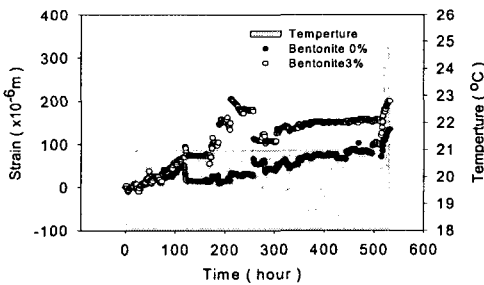


그림 11 오븐양생 후의 항온저장

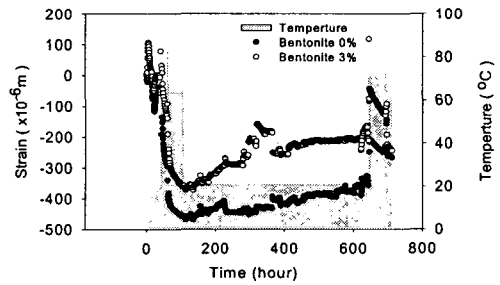


그림 12 공시체 제작부터 연속된 변형률

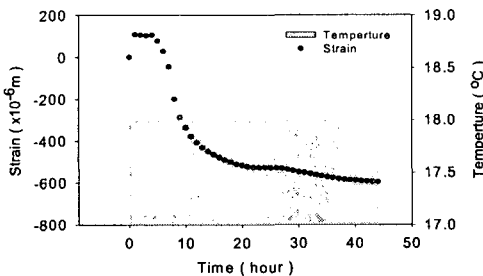


그림 13 초기 변형률 거동을 위한 예비실험

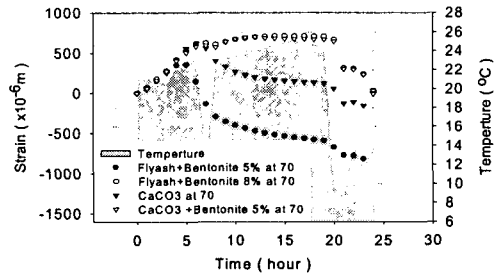


그림 14 재료별 변수에 따른 초기 양생 변형률의 변화

5. 결론

본 연구는 PET를 재활용하여 얻은 불포화 폴리에스테르를 결합제로 사용하여 폴리머 모르타르 길이변화 시험체에 대해 경화 시간, 재령과 양생온도에 따른 수축변형을 및 응력을 측정함으로써 경화수축 메카니즘을 규명하는데 그 목적이 있으며, 이에 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 수축저감재로 이용한 Bentonite는 경화수축감소에 큰 영향을 미치고 그 함량이 증가할수록 수축량은 감소한다. 결과적으로 벤토나이트의 함량에 의해 폴리머 콘크리트의 경화 수축을 경감시킬 수 있다는 것이 밝혀졌으며, 이는 곧 수축 응력을 줄일 수 있는 방법이기도 하다. 차후에 실험적으로 수축 응력의 감소로 인한 부재의 강도 증가에 대한 증명할 필요가 있다 생각된다.
- 2) 충전재에 따른 비교에는 CaCO₃이 Flyash에 비해 Bentonite와 초기 경화수축 반응면에서 활발한 것으로 나타났으며, 완전경화 후에는 열에 대한 반응면에서 CaCO₃이 더 민감하게 반응하여 열팽창계수가 큰 것으로 나타났다.
- 3) 양생온도에 따라 온도가 높을수록 길이변화량이 크고, 20℃와 물에서는 길이변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 그리고, 변형은 초기 2시간 이내에 거의 이루어지는 것을 알 수 있다.
- 4) Bentonite 함량이 높을수록, 양생온도가 상승함에 따라 온도팽창계수가 감소하였다. 이는 고온 양생 시, 이미 폴리머의 반응이 더욱 조밀해 졌기 때문으로 생각된다.
- 5) Strain gage 그래프로부터 PC가 열에 민감하다는 것을 알 수 있다. 또한, 초기 양생 시에는 중탄산칼슘보다 Flyash의 변형을 폭이 더 크고, 오랜 양생 중에는 초기에는 중탄산칼슘의 팽창이 더 크고, 시간이 지날수록 Flyash가 더 팽창하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Enamul Haque, Pysicochemical Interactions Between Montmorillonite and Polymerizing Systems, Dissertation for Ph.Doc in Houston at Texas, April 1986, pp.3-7, 147-148.
2. 권혁진, UDA 변성 불포화 폴리에스테르 수지의 TTT경화 거동 연구, 한양대학교 석사논문, 1997년 12월, pp.12-14.
3. Y.Ohama, K.Kobayashi and K.Nawata, Reduction in Setting Shrinkage of Polyurethane Methacrylate Concrete, The Production Performance & Potential of Polymers in Concrete, Proceedings of the 5th ICPIC, pp.179-184.
4. Peschke, H.J., Stress and Strain Analysis Between Cementitious Concrete and Polymer Concrete, 3th ICPIC, pp.477-489.
5. Karim S.Rebeiz, David W.Fowler and Donald R.Paul, Mechanical Properties of Polymer Concrete Systems Made with Recycled Plastic, ACI Material Journal V.91, No.1, Jan-Feb 1994, pp.40-45.