각종 양생조건에 따른 비스페놀 A형 에폭시수지 혼입 모르타르의 강도성상

Strength Properties of Bisphenol A-Type Epoxy-Modified Mortars under Various Curing Conditions

김 완 기*
Kim, Wan-Ki

Abstract

The epoxy resin without hardener can harden by a ring-opening reaction in the presence of the alkalies produced by the hydration of cement in epoxy-modified mortars and concretes. This paper investigates the effect of curing conditions on the strength improvement of polymer-modified mortars using bisphenol A-type epoxy resin without hardener. The polymer-modified mortars using epoxy resin are prepared with various polymer-cement ratios, and subjected to ideal, water, dry and heat cures. In the heat cure, the epoxy-modified mortars are sealed or unsealed with a PVDC (polyvinylidene chloride) film. The epoxy-modified mortars are tested for flexural and compressive strengths at desired curing methods. The microstructures of the epoxy-modified mortars are also observed by scanning electron microscope. The effects of curing conditions on the strength development of the epoxy-modified mortars are examined. From the test results, the marked effectiveness of the heat cure under the PVDC film sealing against the development of the strength of the epoxy-modified mortar without the hardener is recognized. The flexural and compressive strengths of 7-day-90℃ heat-cured, PVDC film-sealed epoxy-modified mortars without hardener reach 7 to 17MPa and 24 to 44MPa respectively, and are two to three times of Unmodified mortar. Such high strength development of the epoxy-modified mortars may be achieved by the dense microstructure formation by cement hydrates and the hardening of the epoxy resin in the mortars.

키 워 드 : 에폭시수지, 폴리머 시멘트 모르타르, 가열양생, 강도
Keywords : epoxy resin, polymer-modified mortar, heat cure, strength

1. 서 론

에폭시수지를 이용한 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트는 경화제를 첨가하지 않고도 시멘트 매트릭스 내에 생성된 시멘트 수화물 중의 알칼리 존재 하에서 에폭시수지가 경화하는 것으로 밝혀져 있다. 이것은 시멘트 수화물의 생성과 그 알칼리의 존재 하에서 에폭시수지 경화의 상승효과에 의한 것이며[1],그 효과는 경화도의 차이에 따라 크게 영향을 받을 것이다. 따라서 시멘트 수화를 촉진하는 방법에 의해 그 성능은 개선될 것으로 판단되며, 이를 위해서는 여러 가지 양생방법을 도입해 볼 필요가 있다.[2]

본 연구는 경화제를 첨가하지 않고 비스페놀 A형 에폭시수지를 이용한 폴리머 시멘트 경화체의 강도발현 효과를 명백히 하기 위한 기초 실험으로써 이상양생, 수중양생, 기중양생 및 가열양생을 실시한 경우의 강도특성을 파악한다. 특히, 가열양생의 경우는 가열양생 시에 폴리염화비닐 필름에 의해 시일링한 것과 하지 않은 경우의 강도 발현에 대하여 가열양생온도별로 검토하여 그 최적 양생조건 및 온도를 제시한다.

* 협성대학교 건축공학과 부교수

1) Y. Jo, Y. Ohama and K. Demura, Strength, Adhesion and Chemical Resistance of Epoxy-Modified Mortars without Hardener, Proceedings of the First East Asia Symposium on Polymers in Concrete, Kangwon National University, Chuncheon, Korea, pp.81-90, 1994.5

2) 김완기, 조영국, 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 강도 증진방안, 한국콘크리트학회 가을학술발표논문집, 제18권 제2호, pp.465~468, 2006.11

2. 실험계획 및 방법

2.1 사용재료

2.1.1 시멘트 및 잔골재

시멘트는 KS L 5201(포틀랜드 시멘트)에 규정된 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 잔골재는 표준사를 사용하였다.

2.1.2 시멘트 혼화용 에폭시수지

시멘트 혼화용 에폭시수지로는 비스페놀 A형 에폭시수지(Diglycidyl ether of bisphenol A; DGEBA)를 사용하였다. 에폭시수지의 성질을 표 1에 나타냈다.

표 1. 비스페놀 A형 에폭시수지의 성질

Epoxy Equivalent	Molecular Weight	Hue (Gardner)	Density (g/㎤)	Viscosity (mPa·s, 20℃)
189	380	0.2-0.4	1.17	13000

2.1.3 시험체 밀봉(sealing)재

가열양생 시 공시체의 수분증발을 억제하기 위한 시일링재로써 폴리염화비닐(Polyvinylidene Chloride; PVDC) 필름을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1 공시체제작

KS F 2476(실험실에서 폴리머 시멘트 모르터를 만드는 방법)에 준하여, 표 2에 나타낸 배합의 공시 모르타르를 그 플로우 값이 170±5mm가 되도록 물시멘트비를 조정하여 비빔을 실시하였다. 공시 모르타르를 크기 40x40x160mm로 성형하고, 다음과 같은 4가지 양생방법을 실시하여 공시체를 제작하였다.

1) 이상양생: 2일 습윤양생(20℃, 80%R.H.) + 5일 수중양생(20℃)+21일 기중양생(20℃, 60%R.H.)
2) 수중양생: 2일 습윤양생(20℃, 80%R.H.) + 26일 수중양생(20℃)
3) 기중양생: 2일 습윤양생(20℃, 80%R.H.) + 26일 기중양생(20℃, 60%R.H.)
4) 가열양생: 1, 3 및 7일 가열양생(70℃, 80℃ 및 90℃)

표 2. 에폭시수지 혼입 모르타르의 배합

Curing Method	Cement : Sand (by Weight)	Polymer-Cement Ratio(%)	Water-Cement Ratio(%)	Flow (mm)
Ideal Cure	1 : 3	0	75	168
		5		170
		10		171
		15		171
		20		173
Water Cure	1 : 3	0	75	172
		5		174
		10		170
		15		169
		20		171
Dry Cure	1 : 3	0	75	166
		5		168
		10		173
		15		170
		20		170
Heat Cure	1 : 3	0	75	168
		5		170
		10		171
		15		171
		20		174

2.2.2 휨강도 및 압축강도

에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 휨강도 및 압축강도 시험은 KS F 2477(폴리머 시멘트 모르터의 강도 시험 방법)에 준하여 실시하였다.

2.2.3 주사형 전자현미경(SEM) 관찰

크기 40mm×40mm×160mm의 공시체를 다이아몬드 커터기로 크기 약 7mm×7mm×40mm로 시료를 절단하여 그것을 10mm 정도의 길이로 꺾어 잘라 낸 단면을 피관찰면으로 하였다. 그리고 피관찰면에 금을 증착시켜 주사형전자현미경(SEM)을 이용하여 시료 중의 폴리머 필름의 형성상황을 관찰하여 배율 1000배로 사진을 촬영하였다.

2.2.4 세공용적의 측정

크기 40mm×40mm×160mm의 공시체의 내부에서 채취한 모르터를 입경 약 3mm로 파쇄하여 시료로 사용하였다. 시료를 에탄올로 세정한 후 D-dry처리를 하고, 수은압입식 포로시메타를 이용하여 세공반경 3.75~7500nm의 범위에서 세공용적을 측정하였으며, 또한 전체 세공용적을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 각 양생조건에 따른 휨강도 및 압축강도

그림 1 및 2는 재령 28일에서의 경화제 무첨가 에폭시수지 혼

입 모르타르의 휨강도 및 압축강도를 나타낸 것이다. 양생방법에 관계없이, 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨강도 및 압축강도는 폴리머 시멘트 비가 증가함에 따라 증대하는 경향을 나타내고 있으며, 그 증가효과는 휨강도에 있어서 현저하게 나타났다. 또한 폴리머 시멘트 비 20%에서의 휨강도를 비교해 보면, 그 휨강도는 에폭시수지를 혼입하지 않은 보통 시멘트 모르타르의 1.5배에서 2배에 도달한다.

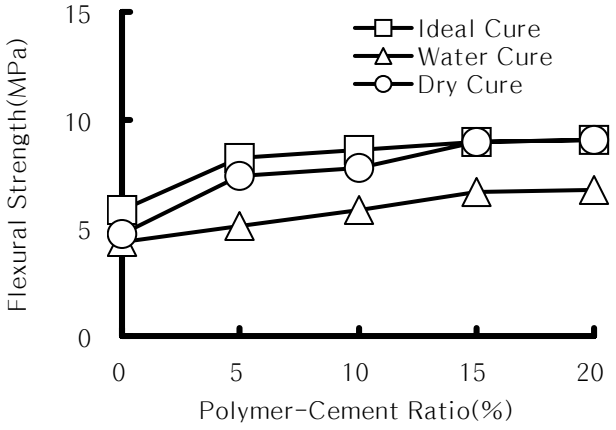


그림 1. 각 양생조건에 따른 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 휨강도

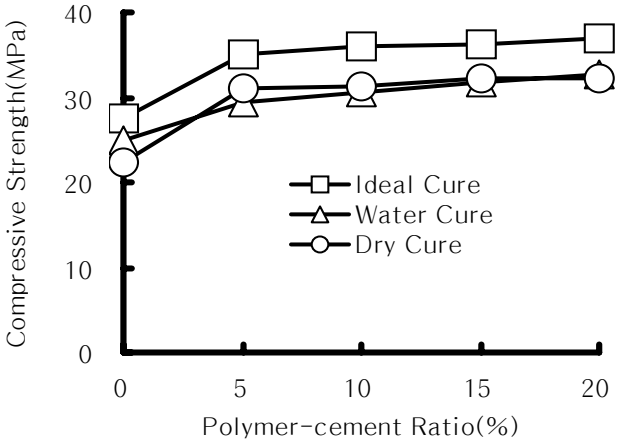


그림 2. 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 압축강도

양생방법에 따른 차이를 살펴보면 전체적으로이상양생이 가장 높은 강도 값을 보였으며, 그 뒤로 기중양생, 수중양생 순으로 나타났다. 이상양생의 경우 그 강도발현효과는 먼저 시멘트의 수화를 촉진시키기 위해 수중양생을 시킨 다음 그림 3에 나타낸 바와 같이 강고한 폴리머 필름을 형성하기 위해 기건양생을 시킨 결과이다.

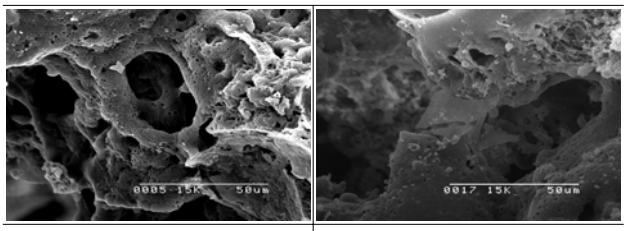


그림 3. 에폭시수지 혼입 모르타르 내의 연속 폴리머 필름(×1000)

그림 4는 재령 28일에서의 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르의 폴리머 시멘트 비 0% 및 10%에서의 세공경분포를 나타낸 것이다. 공극경분포와 강도와의 관계는 전체 공극량 중에 C-S-H겔 중에 있는 100nm 이하의 겔 공극량의 비율이 증가

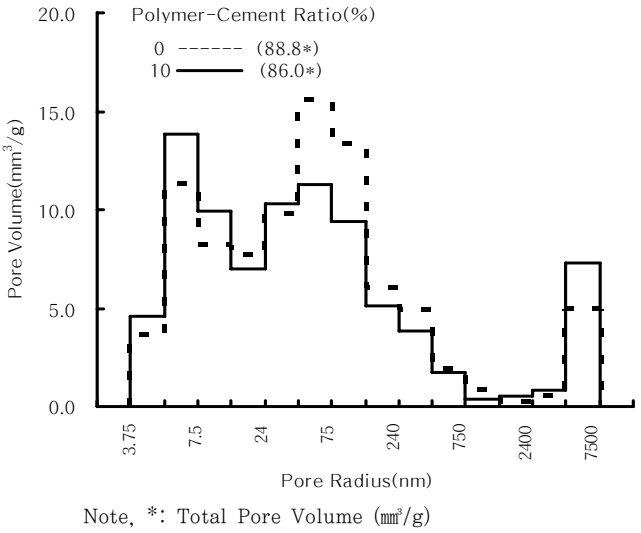


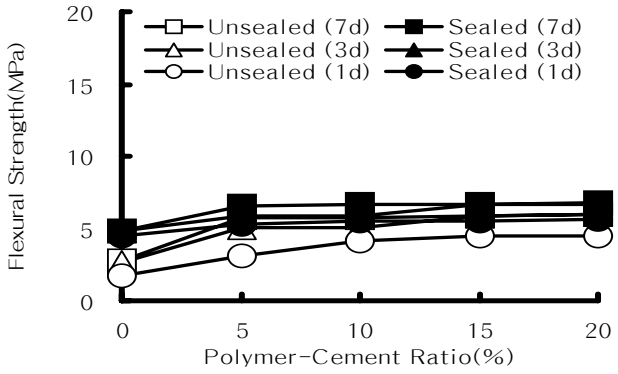
그림 4. 에폭시수지 혼입 모르타르 내의 세공경분포 (P/C=10%)

함에 따라 시멘트 경화체의 강도가 증가하고[3], 포로시티가 일정한 경우에는 시멘트 페이스트의 평균 공극경이 작은 것일수록 고강도이다. 폴리머 시멘트 비 10%에서의 세공경분포는 폴리머 시멘트 비 0%, 즉 보통 시멘트 모르타르보다 75nm 이하의 미세 공극량이 증가하고 상대적으로 큰 공극량이 감소하는 경향으로 나타났다.

3.2 가열양생온도에 따른 휨강도 및 압축강도 성상

그림 5에서 그림 7은 가열양생 재령 1일, 3일, 7일에서의 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨

3) I.Jawed, J.Skalny, and J.F.Young, Structure and Performance of Cements, edited by P.Barnes, Applied Science Publishers, pp.240, 1983



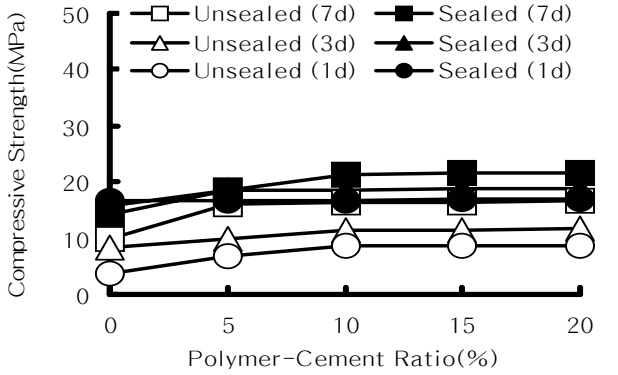
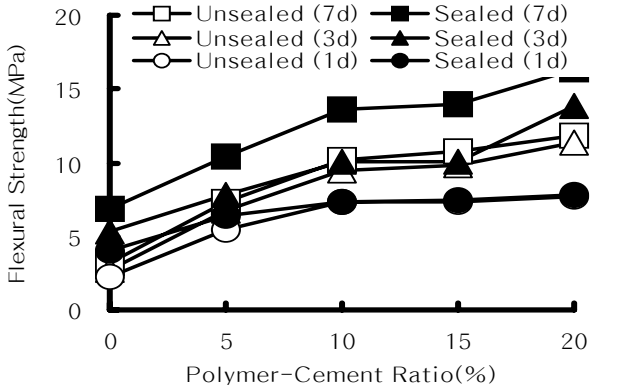


그림 5. 가열양생온도 70℃에서의 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨강도 및 압축강도

강도 및 압축강도를 나타낸 것이다. 양생온도 및 PVDC필름의 시일링 유무에 관계없이, 가열양생한 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨강도 및 압축강도는 폴리머 시멘트 비의 증가와 함께 증대하는 경향을 나타내고 있으며, 그 경향은 가열양생온도의 증가에 따라 현저하게 나타났다. 한편, 가열양생한 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르는 PVDC 필름으로 시일링한 것이 시일링하지 않은 것보다 상당한 강도증진효과를 발휘하였으며, 그 휨강도 및 압축강도의 증진율은 양생온도에 관계없이 평균 27.3% 및 46.0%로 각각 나타났다.



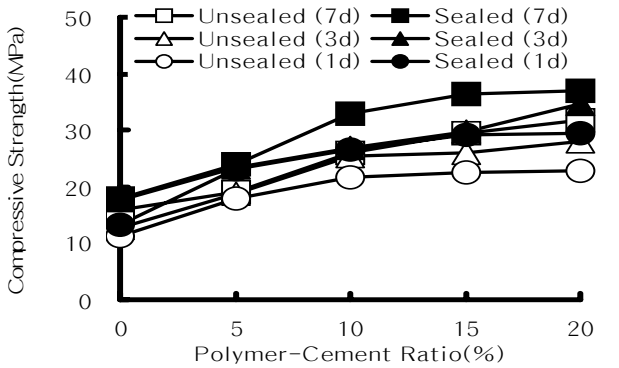
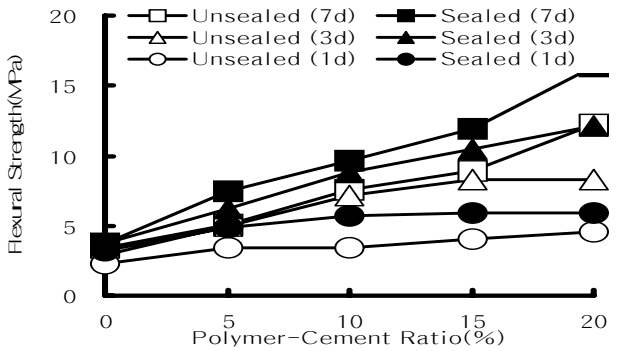


그림 6. 가열양생온도 80℃에서의 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨강도 및 압축강도

시일링 하지 않은 경우의 에폭시수지 혼입 모르타르의 강도성상을 살펴보면, 가열양생 시 모르타르에서의 수분의 증발이 현저하여 그 질량감소율은 가열양생재령 2일 경과 시 약 9%로 나타났다. 이와 같이 수분 증발의 과다로 인해 가열양생재령이 경과하여도 시멘트의 수화반응이 크게 촉진되지 않으므로 에폭시수지의 경화반응도 정상적으로 진행되지 않고 에폭시수지의 경화에 의한 강도발현이 크게 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 그렇지만 시일링하지 않은 에폭시수지 혼입 모르타르의 강도는 에폭시수지를 혼입하지 않은 보통 시멘트 모르타르에 비해 상대적으로 크게 나타났으며, 그 값은 폴리머 시멘트 비 및 가열양생온도의 증가와 함께 현저하게 나타났다.



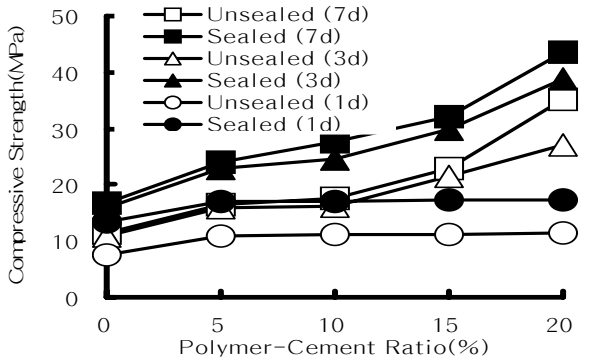


그림 7. 가열양생온도 90℃에서의 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨강도 및 압축강도

본 연구에 있어서는 PVDC필름으로 시일링하고 90℃로 가열양생한 경우, 폴리머 시멘트 비 10% 이상의 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨강도 및 압축강도는 재령 3일에 8.8MPa 및 24.5MPa에 도달하며, 재령 7일에 9.6MPa 및 27.5MPa 이상으로 나타났다. 또한 폴리머 시멘트 비 20%에서의 휨강도 및 압축강도는 재령 7일에 16.4MPa 및 43.5MPa로 최대값을 나타냈다. 일반적으로 가열양생재령이 증가할수록 강도발현에 대한 에폭시수지 혼입효과는 매우 크게 나타났으며 그 휨강도 및 압축강도는 보통 시멘트 모르타르의 최대 4.3배 및 2.6배에 각각 도달한다. PVDC 필름으로 시일링한 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르에 있어서는 수분의 증발이 매우 완만하게 이루어지는 것으로 판단되며, 따라서 모르타르 중에 존재하는 수분은 시멘트의 수화를 촉진시켜 결과적으로 수화물의 양을 증가시키게 된다. 이로 인해 에폭시수지의 경화가 순조로이 진행되어 강도가 크게 개선된 것으로 판단된다. 그러나 가열양생온도가 낮은 경우에는 단기 재령에서의 강도발현을 크게 기대할 수 없었다.

4. 결 론

각 양생조건에 따른 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르의 강도성상을 파악하기 위하여 먼저 상온에서의 양생조건을 검토하였으며, 더욱이 PVDC 필름의 시일링 유무와 함께 가열양생온도조건에 따른 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르의 휨강도 및 압축강도는 폴리머 혼입률의 증가와 함께 개선되며, 그 효과는 휨강도에서 현저하다. 그리고 양생방법에 따른 강도를 비교한 결과 이상양생이 가장 높게 나타났으며, 기중양생, 수중양생 순으로 나타났다.
2) 가열양생한 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르는 PVDC 필름으로 시일링한 것이 시일링하지 않은 것보다 상당한 강도증진효과를 발휘하였으며, 그 휨강도 및 압축강도의 증진율은 양생온도에 관계없이 평균 27.3% 및 46.0%로 각각 나타났다.
3) 본 연구에 있어서 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르의 최적 양생방법 및 온도는 PVDC 필름으로 시일링하여 90℃로 가열양생한 경우로 나타났으며, 그 휨강도 및 압축강도는 재령 7일에서 7~17MPa 및 24~44MPa으로 각각 나타났다. 이것은 에폭시수지를 혼입하지 않은 보통 시멘트 모르타르의 최대 4.3배 및 2.4배에 각각 도달한다.
4) 경화제 무첨가 에폭시수지 혼입 모르타르의 강도발현은 PVDC 필름으로 시일링하여 시멘트 수화의 진행을 원활히 하고 내부 수화물 층의 증대 그리고 수화생성물에 의해 조직을 치밀하게 시키는 동시에 수화 생성물 중의 수산화물 이온의 작용에 근거한 에폭시수지의 경화반응을 극대화함으로써 가능하다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 김완기, 비스페놀 A형 에폭시수지 혼입 폴리머 시멘트 모르터의 강도특성 및 자기수복기능 검토, 대한건축학회논문집, 제20권 제11호, pp.99~106, 2004.11
2. Donnelly, J. H., Inorganic Cement-Epoxy Resin Composition Containing Animal Glue, U.S. Patent, 3, 198, 758, 1965.8
3. Nawy, E. G., Ukadike, M. M., and Sauer, J.A., Optimum Polymer Content in Concrete Modified by Liquid Epoxy Resins, Polymers in Concrete, SP-58, ACI, pp.329-355, 1978
4. Jambor, J., Pore Structure and Properties of Materials, Proc. Conf., Prague, Vol.Ⅱ, p.D~115, 1973
5. Ohama, Y., Demura, K., and Endo, T., Properties of Polymer-Modified Mortars Using Epoxy Resin without Hardener, Polymer-Modified Hydraulic-Cement Mixtures, STP 1176, ASTM, pp.90~103, 1993.6
6. Ohama, Y., Ochi, M., Kumagai, S., and Ota, M., Strength Development and Epoxy Resin-Cement Interaction in Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars, Proceedings of the International Symposium on Brittle Matrix Composites 8, Woodhead Publishing and ZTUREK Research-Scientific Institute, Warsaw, pp.315~322, 2006.10