

# 石膏 合成樹脂 複合體 物性에 관한 研究

金 昌 殷

<延世大學校教授・工學博士>

최 강 순

<雙龍洋灰 中央研究所>

## I. 서 론

우리 나라에 있어서도 최근에 이르러 대형 인산 제조 공장의 가동과 대기 오염에 대한 공해 대책 장치 등에서 부생되는 석고의 양이 엄청나게 증대될 것으로 예상<sup>1)</sup> 되고 있다. 따라서 종래의 시멘트 첨가용, 석고 보오드용 등에 한정된 수요로서 과잉 공급의 상태에 이를 것이므로 석고 성형체 물성의 결정 즉 내수성, 내압 강도 등을 개량하여 석고의 새로운 이용성을 개발할 필요가 있다고 생각한다. 이러한 석고의 물성을 개량하기 위한 연구로서 석고에 합성 수지를 복합시키려는 착수가 1963년 伊藤, 内海<sup>2)3)</sup> 등에 의하여 이루어졌고 이들은 석고와 요소 수지, 또는 멜라민 수지의 용액을 혼합 성형하여 열경화시키는 방법을 사용하였다. 이렇게 합성 수지와 복합체를 형성시켜 석고의 물성을 보완하려는 시도는 그후 비닐계 단량체를 석고 분체 존재하에서 중합시킴으로써 이들 혼합물이 생성 폴리머에 의해서 캡슐화되게 한 다음 가압 성형하는 방법<sup>4)</sup>과 석고 성형체에 단량체를 함침시킨 후 그 상태로 중합시킴으로써 복합체를 제조하는 방법<sup>5)6)7)</sup> 등으로 계속 외국에서 진행되고 있음을 찾아 볼 수가 있다. 이와 같이 복합체를 제조하는 방법중 특히 함침법에 의한 착안은 1956년 시작된 목재 폴리머 복합체의 연구<sup>8)</sup>를 필두로 하여 폴리머 함침 콘크리트에 대하여서도 광범위한 연구<sup>9)</sup>가 행하여지고 있다. 석고 합성 수지의 복합

체의 구성에 있어서는 당연히 합성 수지의 고가 함이 부담을 주는 여건이므로 본 연구에 있어서는 국내 공급이 가능한 요소 수지와 멜라민 수지를 택하여 함침법에 의하여 복합체를 형성시킴으로써 내압 강도, 내수성 등의 보완이 요망되는 물성에 미치는 효과를 관찰 규명하여 건축 자재로서의 이용성의 개발을 목적으로 하였다. 실험 방법으로는 수지액 농도, 즉 점도 변화에 따른 함침률과 함침량에 따른 복합체의 물성의 변화에 대하여 주로 검토하여서 복합체의 성능이 가장 우수해지는 최적 조건을 찾아 보았다.

## II. 실험

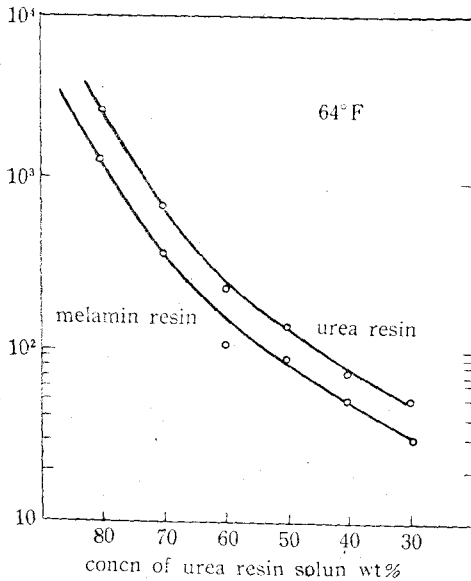
### 1. 실험 재료

#### 1) 출발 물질

석고는 치과용 소석고를 출발 물질로 선정하였으며 함침용 수지로서는 시판 소수지와 멜라민 수지를 사용하였다. 그리고 이들 수지의 경화 촉진제로서는 일본 화광순약제품인 98.5%  $NH_4Cl$  을 사용하였다. 석고의 화학 조성과 물성은 <表-1>과 같다.

#### 2) 함침용 석고 시편의 성형

소석고와 물과의 혼합 비율은 석고 100g에 대해서 물 65~70cc를 혼합하는 경우가 점성이 작아서 성형이 용이하고 균일하게 성형할 수가 있었으므로 이후의 실험에 있어서는 혼합 수량을 67%로 정하여 교반한 다음  $5 \times 5 \times 5cm^3$ 의 몰드



<그림-1> Viscosity curves according to concn. of resin solution

에 주입 성형하고 30분간 방치한 후 탈형하고 함량이 될 때까지 자연 건조시켜서 함침용 석고 시편으로 사용하였다.

3) 함침용 수지 용액의 조제

수지 용액의 농도 조정은 수지를 규정 농도가 되도록 물로 희석하여 행하였으며 수지 용액의 농도는 중량 %로 표시하였다.

이 때의 수지 용액의 농도에 따른 점도의 변하는 <그림-1>에 표시된 바와 같다. 또 여기에 첨가되는 경화제로서는 염화암모늄만을 사용하였으며 첨가율은 최대 농도에서의 적당한 첨가율을 출발점으로 하고 농도가 작아짐에 따라 첨가율을 높여 갔다.

2. 복합체의 제조

1) 복합화 공정

함침법에 의한 복합체의 제조는 <그림-2>에 표시된 바와 같은 제조 공정에 따라서 하였다.

2) 수지 용액의 함침

수지 용액의 함침 방법은 함량이 될 때까지의 건조한 석고 시편을 <그림-3>과 같은 용기에 넣고 먼저 5~7 mmHg로 30분간 탈기한 다음<sup>1)</sup>에 수지 용액을 넣고서 다시 상압으로 하여 20분간 함침시키고 또 이어서 함침 속도를 증가시키기 위하여 20분간 압축기를 이용하여 2kg/cm<sup>2</sup>까지 가압하였다. 이때의 수지 용액의 용량 함침률은 아래와 같은 식으로 구하였다. 여기서 함침된 수지 용액의 용량은 함침된

수지 용액의 용량 함침률 (Vol. %)

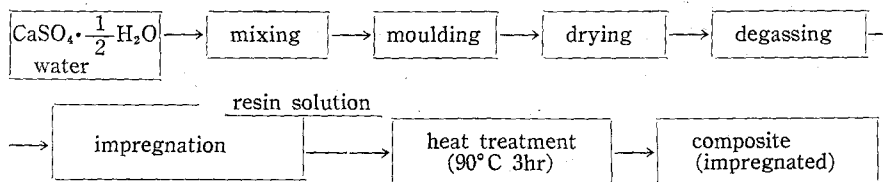
$$= \frac{\text{함침된 수지용액 용량}^*}{\text{석고 시편의 기공 용량}} \times 100$$

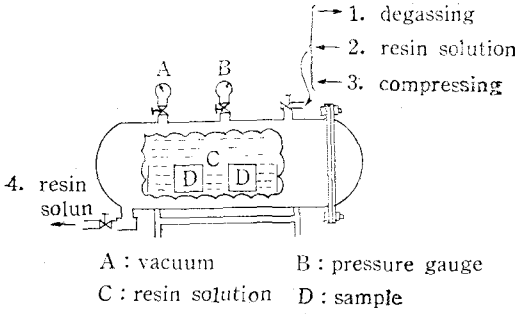
\*각 농도의 수지 용액 밀도로 환산

<表-1> Chemical composition & some physical properties of dental calcined gypsum

| chemical composition(%) |                       |                        |                 |                               |                                     |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| free water              | combined water        | CaO                    | SO <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> & insoluble matter |
| 5.36                    | 6.35                  | 37.8                   | 54.7            | 0.1                           | 0.9                                 |
| physical properties     |                       |                        |                 |                               |                                     |
| water carrying capacity | time of setting (min) |                        |                 |                               |                                     |
|                         | initial setting       | apparent final setting |                 |                               |                                     |
| 64.5%                   | 6~8                   | 25                     |                 |                               |                                     |

<그림-2> Preparative procedure of resin-impregnated gypsum(gypsum-polymer composite)





<그림-3> Apparatus for resin solution impregnation

수지 중량을 각 농도의 수지 용액 밀도로 나누어 환산하였으며 또한 석고 시편의 기공 용량을 석고 시편에 수지 용액의 함침 때와 같은 방법으로 물을 함침시킴으로써 구하였다.

### 3) 함침 수지의 가열 경화

함침된 수지 용액을 가열 경화시킬 때의 가열 온도는 伊藤, 内海<sup>23)</sup> 등의 실험 결과에 근거하여 90°C에서 3시간 지속시켜서 수지가 완전히 경화하도록 하였다. 경화 수지의 중량 함침률은 아래 식에 따라 구하였다.

$$\text{경화 수지의 중량 함침률 (wt \%)} = \frac{\text{함침 경화된 수지 중량}}{\text{석고 시편 중량}} \times 100$$

여기에서 함침 경화된 수지 중량은 제조된 복합체 중량에서 석고 시편 중량을 뺀으로서 구하였다.

### 3. 물성 실험

위 항에서 제조된 복합체를 시험체로 택하고 이들의 내압 강도 및 내수성 시험을 함으로써 물성의 개량 효과를 측정하였다.

#### 1) 내압 강도

시험체를 일축 압축 시험기에 수평하게 놓고 압력을 가해서 시험체가 파괴될 때의 계기 눈금을 시험체의 단면적으로 나누어 내압 강도로 하였다.

#### 2) 흡수율

석고의 흡수율 측정 방법에는 감압 흡수법과

침적법 등이 있으나 본 실험에서는 瀬戸高橋 文獻 등이 행한 유수중의 침적법에 준하여 시험체를 수면 밑 2cm에 침적하여 5시간이 경과하였을 때까지의 흡수율의 변화를 측정하여 비교하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 수지 용액의 함침성

일반적으로 다공질 물질에 대한 액체의 함침성은 모세관 현상에 의한 침투와 액체의 외압을 가하는 압입 등의 방법에 따라 행하여진다. 모세관에 의한 침투 속도는 식 ①로 표시되어지며 압입 속도는 Poisseuille의 식 ②로서 표시할 수 있다.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{d\sigma_2 \cos\theta}{4\eta l} \dots\dots\dots ①$$

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\Delta P d^2}{32\eta l} \dots\dots\dots ②$$

$t$ : 시간

$d\sigma_2$ : 함침액의 표면 자유 에너지

$d$ : 모세관의 평균 지름

$\theta$ : 함침액의 젖는 각도

$l$ : 함침 길이

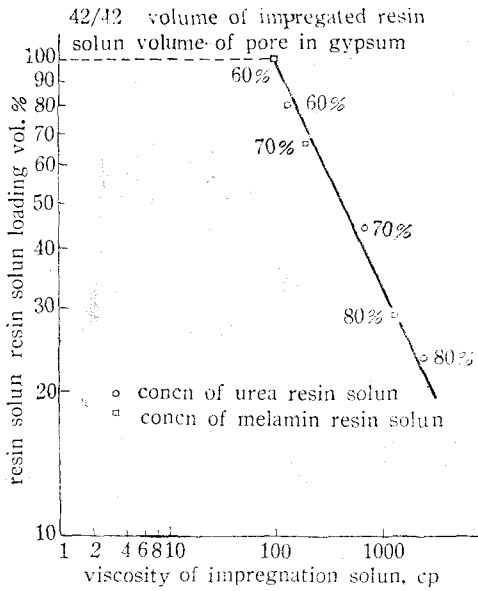
$\eta$ : 함침액의 점도

$\Delta P$ : 함침액의 압력과 다공성 물질 내부의 압력차

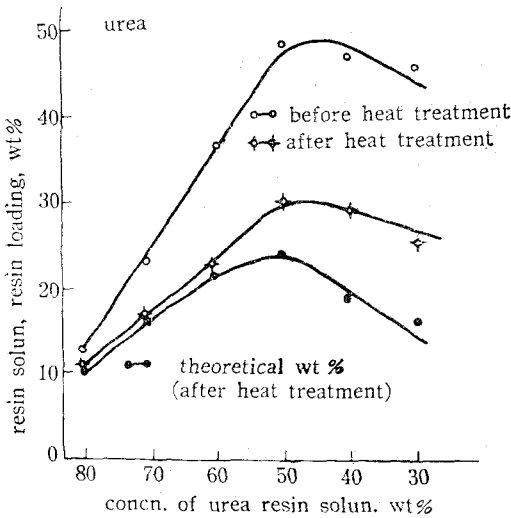
그런데 본 실험에 있어서는 함침전 석고 시편을 밀폐된 용기내에서 탈기한 후 수지 용액을 주입하여서 일정한 압력과 시간 동안 함침하였기 때문에 위의 두 현상이 동시에 행하여진다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서의 피함침체인 석고 시편에 함침되는 수지 용액의 용량 즉 함침 깊이는 수지 용액의 점도에 따라 주로 변하게 된다. 그러므로 함침 깊이  $l$ 만큼이 함침되는데 필요한 점도와의 관계는 식 ①과 식 ②에 의하여 다음 식 ③으로 종합할 수 있게 된다.

$$l = \sqrt{\frac{t(8d\sigma_2 \cos\theta + \Delta P d^2)}{32\eta}} \dots\dots\dots ③$$

본 실험의 주어진 조건하에서의 요소 및 멜라

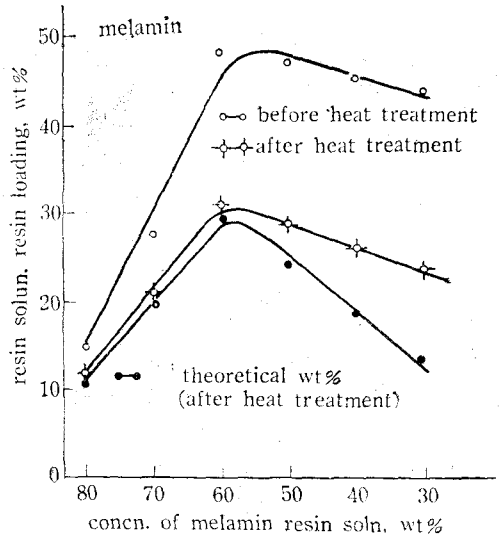


<그림-4> Impregnation rate (volume of resin solun. volume of pore of resin solun. into pore of gypsum)



<그림-5> Impregnation rate before & after heat treatment

민 수지 용액의 각 점도에 따른 함침 깊이를 함침률(함침된 수지 용액의 용량/석고 시편에 함침된 물의 용량)로서 도시하면 <그림-4>와 같다. <그림-4>에서 볼 때 수지 용액의 점도가 100~200cp에 있어 석고 시편내와 기공이 완전히 함침됨을 나타내고 있다. 즉 요소 수지 농도 50%, 멜라민 수지 농도 60% 부근 이하에서는 어느 농도에서나 석고 시편내의 기공에 수지 용



<그림-6> Impregnation rate before & after heat treatment

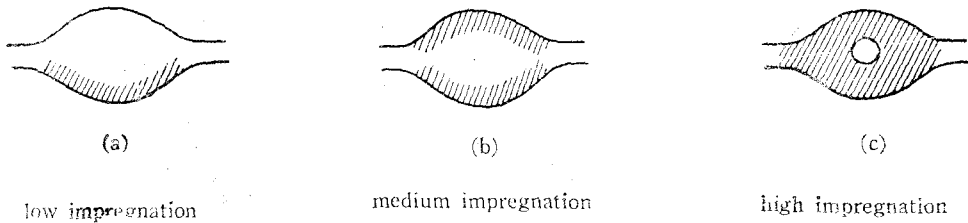
액이 완전히 함침되는 최대 함침률을 나타내고 있어 <그림-4>의 직선의 기울기는 식 ③에 부합되고 있음을 알 수가 있다. 따라서 이들 농도 이상의 수지 용액을 사용할 경우의 함침 효과의 증대는 함침 시간을 연장함으로써 가능하다고 생각된다.

## 2. 함침 수지 용액의 가열 경화성

다공성 물질인 석고 시편중에 함침된 수지 용액의 가열 처리에 의한 경화 거동을 수지 용액의 함침률과 가열한 후 즉 수지 용액 중에 용매(물)가 증발한 후의 수지 함침률로서 비교한 결과는 <그림-5>와 <그림-6>에 표시된 바와 같다. <그림-5,6>에서 볼 때 요소 멜라민 수지의 두 경우 모두가 수지 용액 농도 60% 이상에서는 수지 용액중의 용매(물)가 거의 제거되어 완전한 경화를 나타내는 것으로 볼 수 있지만 수지 용액 농도가 60% 이하로 적어짐에 따라서는 경화후의 이론적인 수지 함침률과 실제의 수지 함침률과의 차이 즉 복합체내의 수분 잔류량이 커짐으로 인하여 경화하지 못하는 것으로 생각한다.

## 3. 복합체의 물성 개량 효과

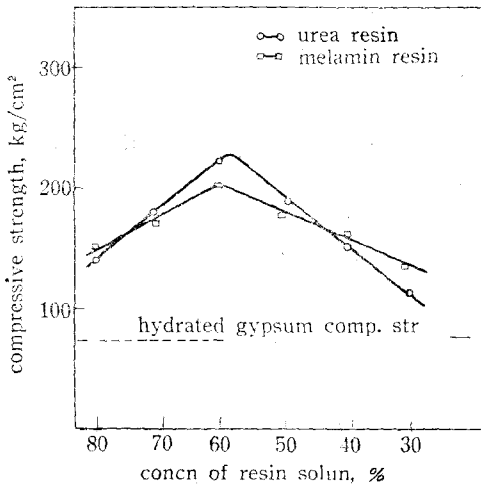
합성 수지의 함침법에 의해서 만들어진 복합



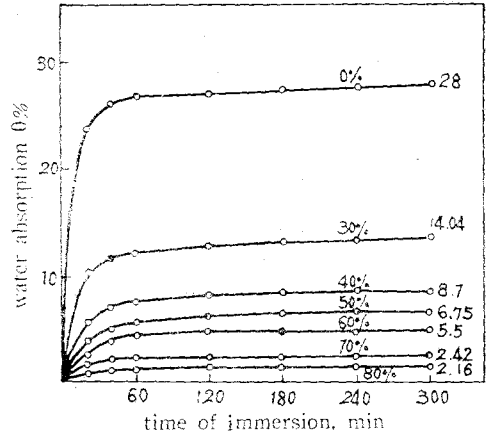
<그림-7> Schematic model of pore occupied by resin impregnation

체의 물성 개량 효과를 검토하여 볼 때 합성 수지의 양과 그 수지의 물리적 화학 성질 및 기체에 대한 친화성 등의 세가지 중요한 인자가 고려될 수 있을 것이다. 그러나 여기서 한가지 더 추가하여야 할 것은 합성 수지가 기체의 기공중에 충전되어지는 형태이다. 이는 충전 형태에 따라서 흡수성 즉 다른 액체의 침투성에 따라서 역학적으로 결격인 곳에 응력의 집중 현상 등이 변하여 기체의 결격 구조를 보완하는 효과가 좌우된다고 생각하기 때문이다. 그러므로 본 실험에 있어서 합성 수지 함침성에 따른 물성 개량의 효과를 기공에 대한 충전 상태가 1) 낮은 경우 2) 중간인 경우 3) 높은 경우로 나누어서 <그림-7>에 표시된 바와 같은 도식적 인지로 설정하여 검토하여 보았다. 즉 <그림-5,6>에 있어서 함침하여 가열 경화시킨 후의 수지 함침률을 각각 <그림-7>에 적합시켜 멜라민 수지의 경우 수지 농도 1) 40% 이하 2) 40~50% 3) 60% 이상, 요소 수지의 경우 1) 45% 이하 2)

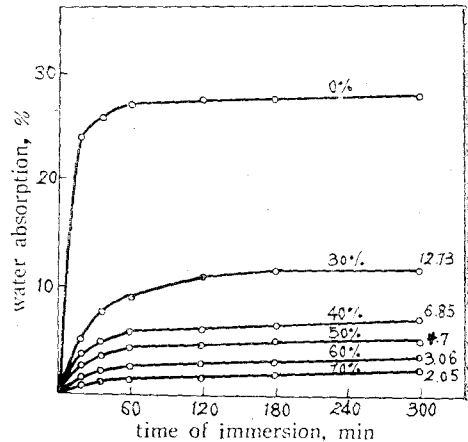
45~65% 3) 65% 이상 등으로 하여 충전 상태에 따라 분류하고 다음 <그림-8>에 나타난 요소 및 멜라민 수지 용액의 농도에 따른 강도 측정 결과와 <그림-9,10>에 나타난 멜라민 수지 복합체의 흡수율 측정 결과 및 요소 수지 복합체의 흡수율 측정 결과와를 관련시켜 고찰하여 보았다. 1)을 검토하여 볼 때의 상태에서는 경화한 수지에 의한 강도 개량 효과는 기대할 수 없으



<그림-8> Compressive strength curves according to concn of resin solun



<그림-9> Effect of concn. of urea resin solun on water absorption



<그림-10> Effect of concn. of melamin resin solun on water absorption

며 오직 미세한 기공의 내벽에 수지가 고착함으로써 흡수율에의 개량 효과만이 약간 있을 뿐이다. 2)의 상태에서는 기공안이 어느 정도 수지로 충전되었지만 아직 예리한 결격 부분이 존재함으로써 응력 집중이 일어나기 때문에 어느 정도 강도의 개량 효과는 보이지만 아직 2), 3)의 상태에서는 복합체내의 유리수의 존재로 인한 강도 저하의 요인이 남아 있게 된다. 3)의 상태에 까지 기공이 경화된 수지에 의하여 충전된 상태에 있어서는 기공 선단부에 응력 집중이 완화되어져서 강도 개량 효과가 클을 알 수 있다. 이러한 현상은 함침 수지가 수화하여 경화된 석고에 있어서는 서로 엇갈린 침상 석고 결정이 빠짐으로 해서 성형물이 파괴되어지지만 3)의 상태에 까지 충전된 수지 함침 석고에서는 침상 석고 결정이 수지에 의해 둘러 싸여져서 수지 함침 석고의 결단에 의해서 파괴되어지기 때문이라고 생각된다. 그러나 3)의 상태로 충전되기 위한 농도 범위에서는 수지 함침률이 수지 용액의 농도 증가에 따라 감소 현상을 나타내고 있음이 상반된 문제로 대두된다.

#### IV. 결 론

요소, 멜라민 수지를 석고 성형체에 함침시켜 석고, 합성 수지 복합체를 제조하는데 있어 그 제조 공정과 물성 시험 결과를 종합하면 아래와 같다.

1) 수용성이면서 고점도인 멜라민 수지도 탈기 함침법에 의하여 석고와 복합화시킬 수 있었으며 이때 수지 용액 농도를 크게 하여 함침 시

간과 압력차를 조정함으로써 복합체의 물성을 개량할 수 있다.

2) 수지 함침 조건으로는 수지 용액 점도 100 내지 200 cp 에서 요소 및 멜라민 수지 용액의 최대 함침률을 보였으며 이 때에 복합체로 최대 강도 개량 효과를 나타내었다.

3) 물성 개량 효과는 수지 용액 농도 60% 부근에서 최대 강도 즉 수화 석고에 대해서 3배의 강도를 나타내었으며 이때의 흡수율은 3~5%이었다.

4) 석고 수지 용액의 혼합에 의한 흡수율 개량 효과보다는 함침법에 의한 복합체의 흡수율 개량이 훨씬 효과적이었으며 요소의 멜라민 수지의 비교에 있어서는 멜라민 수지 함침 복합체가 더욱 내수성에 있어서 효과적이었다.

#### 【參 考 文 獻】

- 1) M.Mori: *Gypsum & Lime*, No.144, pp.208~212(1976)
- 2) T. Ito & Y. Utsumi: *ibid.*, No.64, pp.120~125(1963)
- 3) T. Ito & Y. Utsumi: *ibid.*, No. 65, pp.155~157(1963)
- 4) T. Yamaguchi, H. Tanka, et al.: *ibid.*, No. 141, pp.68~73(1976)
- 5) T. Yamaguchi, H. Tanaka, et al.: *ibid.*, No. 141, pp.62~67(1976)
- 6) T. Yamaguchi, T. One, et al.: *ibid.*, No. 141, pp.74~78(1976)
- 7) 小林正雄, 田澤榮一: 石油と石油化學, Vol. 16, No. 7, pp.141~145(1972)
- 8) T. Goto: Vol. 16, No. 169, pp.53~62(1967)
- 9) M. Yamamoto: 化學工業, No.11, pp.72~75(1971)
- 10) H.B. Wagner: *Chem. Tech.*, Vol. 2, pp.105~108(1973)
- 11) T. Hirano, H. Sarai et al.: 窯業學會誌, Vol. 83, No. 8, pp.14~27(1975)
- 12) K. Setoyama, S. Takhashi: *Gypsum & Lime* No. 134, pp.12~19(1975)