J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.5, No.4, August 1994, 669-680

시멘트 혼화용 폴리머 합성과 그 응용에 관한 연구
– Poly[DMA-co-DAMA] 에멀젼을 이용한 시멘트 모르타르의 방수성 –

김 영 근 · 허 동 섭 · 박 홍 수*

한국건자재시험연구원
*명지대학교 화학공학과
(1994년 3월 21일 접수, 1994년 6월 9일 채택)

The Study on Synthesis and Application of Polymer Dispersion for Cement Modifier
– The Waterproffing Effect of Cement Mortar by Poly[DMA-co-DAMA] Emulsion –

Young-Geun Kim, Dong-Seop Herh, and Hong-Soo Park*

Korea Institute of Construction Materials, Kwachon 427-010, Korea
*Dept. of Chem. Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea
(*Received March 21, 1994, Accepted June 9, 1994*)

요 약 : 친유성기와 친수성기를 함유한 긴 탄화수소 화합물인 dodecylmetacrylate와 2-diethylaminoethyl methacrylate로부터 DMA-co-DAMA를 합성하고 물에 쉽게 유화시키기 위해 양이온화 하여 아세트화 아크릴 공중합체를 합성하였다. 합성된 공중합체와 아세트화 공중합체의 구조를 IR, NMR 등으로 확인하고 GPC로부터 분자량을 산출하였으며 C. H. N분석도 하였다. 아세트화 아크릴 공중합체는 물에 완전히 유화가 가능하였고 물에 대한 유화 안정성이 증진되었다. 위에서 합성한 아세트화 아크릴공중합체에 Sodium Silicate, Sodium gluconate, Oleic acid, Triethanolamine을 브렌딩하여 제조된 혼화용 폴리머 분산제(PDCM-PDD)를 제조하였다. 이것을 가지고 용융시험한 결과 45배 희석시 강도비 1.02, 흡수비 0.36~0.57, 투수비는 수압 100g/㎠에서 0.44, 3kg/㎠에서 0.55로 우수한 방수성을 확인하였다.

Abstract: DMA-co-DAMA were synthesized from 2-diethylaminoethyl metacrylate and dodecyl-metacrylate containing long chain hydrocarbon group with hydrophilic and hydrophobic radicals. To facilitate water emulsification,acrylic copolymer was cationized by acetic acid to produce acetated acrylic copolymer. The structures of the synthesized copolymer and acetated copolymers were confirmed by IR, NMR, and molecular weight was measured by GPC, and C. H. N elemental analysis. Acetated acrylic copolymers were perfectly emulsified in water and showed increased emulsion stability. Polymer dispersion for cement modifier(PDCM-PDD) was prepared by blending of the guaternized acrylic copolymer synthesized above, sodium silicate, sodium gluconate, oleic acid, and triethanol amine. The result with prepared polymer dispersion of cement modifier was examined, and it was found that excellent waterproffing effect; Water permeability ratio is 0.44 under the water pressure of 100g/㎠ and 0.55 under 3kg/㎠, and water absorption ratio is 0.36~0.47 and 1.02 compressive strength ratio at mixed ratio of water/PDCM-PDD is 45 times.

1. 서 론

동물의 체내에서 있어서 그 몸을 지탱하고 있는 뼈의 조직은 유연한 유기질인 교상 단백질 안에 단단한 무기질인 인산칼슘이 침적되어 있고, 양자의 상호작용에 의해서 강인함이 유지되고 있다[1]. 이것은 자

연적인 체내의 생리작용에 의해서 만들어진 정교한 복합재인데, 유기질인 폴리머와 무기질인 시멘트 수화물의 조합에 의해 뼈조직과 유사한 폴리머 시멘트 복합재를 인공적으로 만들어 낼 수 있을 정도로 응용과학이 발달되었다. 오늘날 이것을 혼화용 폴리머 시멘트 복합재[2][Polymer modified cement composite, polymer mixed cement composite(PMC)]라 부른다. 최근 여러 분야에서 신소재, 첨단소재, 신물질, 신기술 등의 용어가 자주 사용되면서 건설분야에서도 고성능, 고기능성 재료 및 기술 개발을 필요로 하게 되었다. 건설 소재로서 복합체 개발이 종래의 시멘트 단일 소재로서의 단점을 보충하기 위한 목적을 달성할 수 있다. 따라서 콘크리트 폴리머 복합재[3], 섬유보강콘크리트[4, 5], 경량 폴리머 콘크리트 개발에 대한 연구가 행해지고 있으며 이러한 첨단재료나 기술의 개발은 필연적으로 그 개발이 서둘러지지 않으면 않되게 되었다. 한편 환경오염으로 인한 콘크리트 구조물의 조기노화[6]문제가 사회적으로 큰 문제가 대두되기 시작하여 고내구성 시멘트 구조물의 개발이 필요로 하게 되었다. 시멘트 구조물의 이러한 노화를 방지하기 위해서는 시멘트 구조체 내부로 침투되는 유해 물질을 막기 위한 고성능 방수제 개발, 콘크리트 자체의 개질 혹은 보수공법의 개발, 훌륭한 보수재료의 개발이 필요하므로 최근 시멘트 혼화용 폴리머 분산제[7, 8] 개발이 시급한 실정이다. 또한 시멘트 혼화용 폴리머로 사용하기 위해서는 강알칼리성인 시멘트와의 상용성이 선행되어야 하는 게 가장 중요하며 고분자 물질의 선정에 신중을 기해야 한다. 아크릴계 공중합체들은 최근 블랜드 함으로써 복합재료로 개발되고 있는데 물에 용해 내지 유화되기 어려워 공업적 응용면이 한정되는 결점을 갖고 있다. 하지만 현재 각종 수지 중 아크릴계수지는 내유성, 내후성이 우수하고 더욱이 고분자 분자 중에 있는 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있다[9]. 따라서 아크릴계공중합체들을 양이온화시켜 물에 유화 가능하게 하여 방수제 모체 수지로 활용하면 상용성 문제가 해결될 것이다. 그러나 알킬메타크릴레이트인 도데실메타크릴레이트와 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트 공중합체 Poly(DMA-Co-DAMA)[PDD]를 양이온화한 후 규산나트륨, 글루콘산나트륨, 올레인산, 트리에탄올아민을 혼합하여 PDD계 시멘트혼화용 폴리머 분산제(Polymer Dispersion for Cement Modifier)[PDCM-PDD]를 제조하고 방수성을 검토한 예는 아직까지 검토한 바 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 접착제 분야[10]에서 많이 쓰이는 알킬메타크릴레이트를 친유성의 비닐 모노머로서 양이온화시켜 수용화[11]가 가능한 2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트와 여러 비율로 용액 중합시켜 아크릴 공중합체를 얻고 물에 유화 분산시키기 위해서 아세트산으로 양이온화 시켰다. 양이온화반응 전후의 구조를 IR, NMR 등으로 확인하였으며 C. H. N 분석 및 GPC로서 분자량을 산출하였다. 양이온화물에 방수 특성 및 시멘트와의 상용화를 위해 sodium silicate, sodium gluconate, oleic acid, triethanol amine을 블랜딩하여 시멘트 혼화용 폴리머 분산제[PDCM-PDD]를 제조하였다. 또한 방수제로서의 응용 가능성을 검토하기 위해 폴리머 혼입 시멘트 모르터[12, 13]시험 방법을 이용하여 복합체를 제조하고 그 물성을 조사 검토함으로써 Poly[DMA-co-DAMA]에멀젼 방수성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2. 1. 합성실험

2. 1. 1. 시약

Dodecyl metacrylate(DMA), 2-diethylaminoethyl metacrylate(DAMA)는 일본 Tokyo Kasei Kogyo사의 1급 시약을 묽은 아황산나트륨 수용액, 5% 수산화나트륨 수용액, 20% 염화나트륨 수용액의 순서로 세정하고서 무수황산나트륨상에서 24시간 건조 후 40℃, 5㎜Hg 하에서 증류하였다. α,α'-Azobis-isobutyronitrile(AIBN)은 일본 Junsei Chemical사의 특급 시약을 사용하였다. Sodium gluconate는 일본 Wako사의 1급 시약을, Sodium silicate, Oleic acid와 Triethanolamine은 국산 공업용 시약을 사용하였다.

2. 1. 2. 시료

본 시험에 사용된 시멘트는 국산 S사 포틀랜드 시멘트이며 그 물리적 성질과 화학조성은 Table 1, 2와 같으며 골재로서 모래는 주문진산 표준사(KSL-5100)를 각각 사용하였다.

2. 1. 3. 공중합체의 합성

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 3).

200ml 4구 플라스크에 DMA 27.9g(0.11mol)과 DAMA 18.5g(0.1mol)을 넣고 개시제 AIBN 0.5g을

Table 1. Physical Properties of Portland Cement

Item / Raw Material	Setting Time		Soundness	Fineness	Compressive Strength(kg/cm^2)		
	Initial (min.)	Final (hr: min.)	(%)	(cm^2/g)	3days	7days	28days
Portland Cement (Type 1)	255	6 : 30	0.12	3210	207	287	392

Table 2. Chemical Properties of Portland Cement

(wt. %)

Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	CaO	Ig-loss	Tota
Wt. %	21.0	6.4	3.0	3.5	2.3	61.4	1.4	99

톨루엔 25ml에 용해시킨 것을 가한 후 질소 분위기하에서 70℃에서 4시간 용액 중합시켜서 투명한 연노랑색의 점조액상 공중합체 Poly(DMA-co-DAMA)[PDD]를 얻었다. 합성된 PDD를 2배 양의 톨루엔에 용해시킨 후 다량의 메탄올로서 침전시켜 35℃, 4㎜ Hg에서 48시간 건조시켰다.

2. 1. 4. 공중합체의 양이온화

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 4).

200ml 4구 플라스크에 앞에서 합성된 공중합체 PDD-4(Table 3) 22.0g을 넣고 아세트산 3.6g을 70℃에서 30분간 적가시킨 후 같은 온도에서 1시간 숙성시켜 투명한 담황색의 점조액상 PDD의 양이온화(PDDC)를 얻었다. PDDC의 정제는 공중합체의 합성시와 같은 방법으로 하였다.

2. 1. 5. 합성물의 확인

IR 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 Infrared Spectrophotometer(JASCO-810형)를 사용하여 시료를 THF에 녹여 필름상으로 만들어 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 $CDCl_3$/TMS를 사용하여 Varian EM-360(60MHz)NMR Spectrometer로 분석하였다. 분자량은 미국 Waters사의 gel permeation chromatography(GPC-150형)를 사용하였고, 용매는 THF를 사용하였으며 TSK gel Column G1000H6, G2500, G4000, G5000Å의 다공성을 갖는 4개를 연결하여 35℃에서 용매 THF 1ml/min의 속도로 측정하였다. 원소분석은 미국 Perkin Elemer사의 Elemental analysis(240 C형)를 사용하여 C. H. N 함량을 조사하였다.

2. 1. 6. 시멘트 혼화용 폴리머 분산제(PDCM-PDD) 제조

앞에서 합성한 공중합체 양이온화물(PDDC-2) 25g을 2000ml 삼각플라스크에 넣고 80℃의 물을 가하여 50wt% 수용액으로 만든 다음, 여기에 Oleic acid 20g과 80℃ 온수 500ml를 가한 후 고속으로 교반하면서 triethanolamine 5.2g을 서서히 적가하고 30분 동안 교반 숙성시킨 다음 Sodium gluconate 5g, Sodium silicate 20g을 첨가하여 전체 용액이 1500ml가 되도록 물을 첨가하여 점도 1.3~2.0cP의 균일한 유백색 점조액상 시멘트 혼화용 폴리머 분산제(PDCM-PDD)를 얻었다.

2. 2. 응용실험

2. 2. 1. 혼수량 측정

혼수량은 플로우 테이블 KSL-5111(시멘트 시험용 플로우 테이블)방법에 의하여 결정하였으며 PDCM-PDD에 함유된 물의 양을 포함하여 동일한 혼수량이 되도록 물을 첨가하여 시험하였다.

2. 2. 2. 성형 및 양생

시멘트와 물 및 PDCM-PDD를 KSL-5109(수경성 시멘트 반죽 및 모르타르의 기계적 혼합방법)에 따라 혼합하였으며, KSL-5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 성형하였다. 또한 이렇게 성형된 시편을 KSF-2451(건축용 시멘트 방수제 시험방법)에 따라 Curing Cabinet에서 48시간 재령시킨 후 탈형하고 19일간 양생시킨 뒤 습기함에서 꺼내에 7일 동안 대기중에서 건조 양생하였다.

2. 2. 3. 응결시간 측정

시멘트와 물 및 PDCM-PDD를 KSL-5103(길모아

침에 의한 시멘트의 응결시간 측정방법)의 규정에 따라 하였다.

2.2.4. 안정성 시험

KSF-2451에 따라 시험체를 제작하여 습기함(온도 20℃±3℃, 습도 80% 이상) 속에서 24시간 저장한 시험체 2개를 유리판을 붙인 그대로 찌는 용기를 물속에 넣어 천천히 가열하여 약 90분간 쪄서 방랭한 후 식힌 후 팽창성의 균열 또는 비틀림 유무를 검사하였다.

2.2.5. 강도 측정

2.2.2의 성형 및 양생조건에 따라 제작된 시험체를 일본 Model 4204, Instron을 사용하여 KSL-5105에 따라 PDCM-PDD를 혼합한 것과 혼합하지 않은 것의 각각 3개에 대한 평균치를 구하여 강도(%)를 계산하였다.

2.2.6. 흡수율 측정

KSF-2451에 따라 시편을 습기함에서 꺼낸 다음 24시간 동안 80℃ 로 건조시키고, 2cm 깊이를 수중에 담근 다음 1시간, 5시간, 24시간 마다 꺼내서 침수부분의 수분을 닦아내고 즉시 무게를 칭량하여 침전 전의 무게와 침전 후의 무게 변화로부터 흡수율을 측정하였다.

2.2.7. 투수비 측정

KSF-2451에 따라 성형된 시편을 모르터 투수도 시험기를 이용하여 0.1kg/㎠ 및 3kg/㎠의 수압을 1시간 동안 가한 후의 투수량 및 투수비로 측정하였다.

2.2.8. X-Ray 분석

일본 Geigerflex Rikagu사의 XRD(Model : Enraf FR 590)를 이용하여 시멘트 및 PDCM-PDD혼입 경화체를 분석하였다.

2.2.9. 내화학성 분석

염산 및 황산에 대한 저항성을 측정하기 위하여 각 시편을 0.1N 농도의 산용액에 1주일간 처리 후 그 무게변화를 관찰하였다.

2.2.10. 전자현미경 관찰

주사 전자현미경인 Akashi Model DS 130S를 이용하여 시멘트수화물과 PDCM-PDD를 첨가한 시편의 파단식면을 비교 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

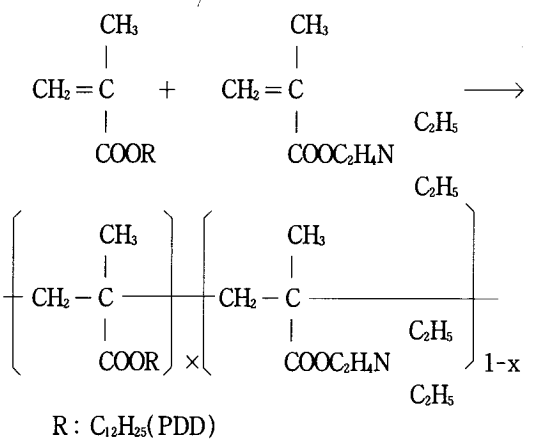
3.1. 공중합체의 합성조건 변화

PDD 공중합체를 합성해서 양이온화시켜 물에 유화분산이 안되면 PDCM모체수지로서의 응용가치가 없기 때문에 결국 단량체 선정을 잘 해야 한다. 단량체인 DMA와 DAMA는 친유성기와 친수성기를 함께 지니고 있는 연화점이 극히 낮은 단량체들이다[14]. DAM 단중합체는 Tg[15]가 -650℃로서 자체내 탄소수가 많기 때문에 취화점이 낮고 극도의 가소성을 나타내어 윤활유에 첨가되어 점도지수강하제 및 유동점 강화제로 많이 쓰인다[11]. 한편 DAMA 단중합체는 Tg[16]가 15.85~23.85℃인 친유성의 비닐모노머로서 양이온화시키면 수용화가 가능하여 고분자 응집제로 많이 이용된다[11]. PSD의 용액중합법이 잘 알려져 있지 않기 때문에 스틸렌-메틸메타크릴레이트 공중합 합성법[17]과, Ray[18]와 Brook[19]의 용액중합법 이론과 Bamfard 등[20]이 밝힌 라디칼 중합에 있어서 아크릴모노머의 반응성 세기이론 등을 기초하여 합성하였다.

PDD의 합성은 Scheme 1의 식으로 표시된다.

Scheme 1에서와 같이 반응이 개시되면 아크릴모노머끼리 긴 사슬의 공중합체를 형성함을 알 수 있다. PDD합성에 있어서 반응조건, 전화율 등의 결과를 Table 3에 표시하였다.

Table 3에서 PDD-1과 -2는 [DMA]/[DAMA]몰농도비를 1.0으로 하고 개시제 종류의 변화에 따른



Scheme 1. Syntheses of PDD.

Table 3. Polymerization Conditions and Physical Properties of PDD

Products	Materials				Reactions		Convesion	Stability in Water
	DMA g(mole)	DAMA g(mole)	Initiator g	Toluene ml	Temp. (℃)	Time (hrs)		
PDD-1	25.4 (0.10)	18.5 (0.10)	BPO 0.5	25	70	4	68	Completely Emulsified
PDD-2	25.4 (0.10)	18.5 (0.10)	AIBNO.5	25	70	4	79	Completely Emulsified
PDD-3	25.4 (0.10)	20.4 (0.11)	AIBNO.5	25	70	4	84	Partially Emulsified
PDD-4	27.9 (0.11)	18.5 (0.10)	AIBNO.5	25	70	4	84	Completely Emulsified
PDD-5	22.4 (0.096)	14.8 (0.08)	AIBNO.5	25	70	4	73	Partially Emulsified

결과인데, 개시제는 BPO보다 AIBN쪽이 좋았고 전화율은 비교적 저하되었으나 물에는 완전 유화되었다. PDD-3는 몰농도비가 0.9로서 DAMA량을 과잉으로 취했는데 전화율은 높았으나 물에 부분 유화되었다. PDD-4는 몰농도비가 1.1로서 DMA쪽을 조금 더 취했는데 전화율도 비교적 증가되었고 물에 완전 유화되었다. PDD-5는 몰농도비를 1.2를 취한 것인데, 물에 부분 유화되었다.

한편, Fig. 1에 PDD-4의 IR 스펙트럼을 표시했는데 긴사슬의 지방산 알킬기의 ν_{C-H} 흡수[21]가 2920 cm^{-1}와 2850cm^{-1}에, δ_{-CH2-}흡수대[21]가 1460cm^{-1}, δ_{CH3} 흡수대[22]가 1380cm^{-1} 부근에 각각 존재하고, 아크릴레이트의 ν_{CO-}흡수대[23]가 1270cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 흡수[23]가 1730cm^{-1}에 나타남을 미루어 아크릴의 에스테르기가 존재함을 확인할 수가 있었다. 또한 지방족 아민의 약한 C-N 흡수[24]가 1240cm^{-1}에, N$(CH_3)_3$기의 흡수대[25]가 970cm^{-1}에 나타남으로써 공중합체 내에 질소기가 들어 있음을 확인할 수 있었으며, 720cm^{-1}에서 나타난 강한 흡수대는 $(-CH_2)_n$에서 n=4이상의 긴사슬형에서 형성한다고 밝힌 Tuot 등[26]과 Thompson 등[27]의 이론과 일치함을 알았다.

Fig. 2는 PDD-4의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 화학적 이동과 적분비로부터 δ0.7~1.4PPm에서 지방족계의 메틸기 및 에틸기에 기인된 다중선 피이크, δ2.5PPm에서 -N-CH_2의 피이크 및 δ3.72PPm에서 ≡C-CH_2-O-의 에스테르기에 기인된 흡수피크가 나타나 있는 것으로 보아 공중합체를 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 GPC 측정결과인데, PDD-4의 Mw/Mn

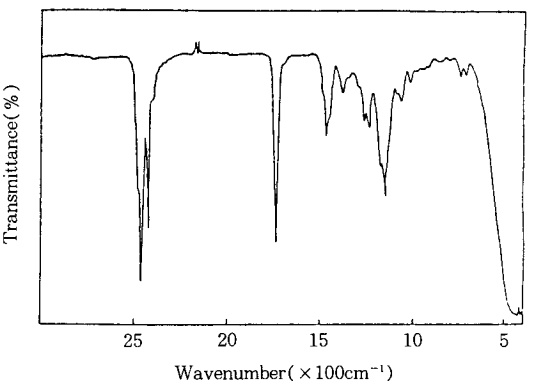


Fig. 1. IR Spectrum of PDD-4.

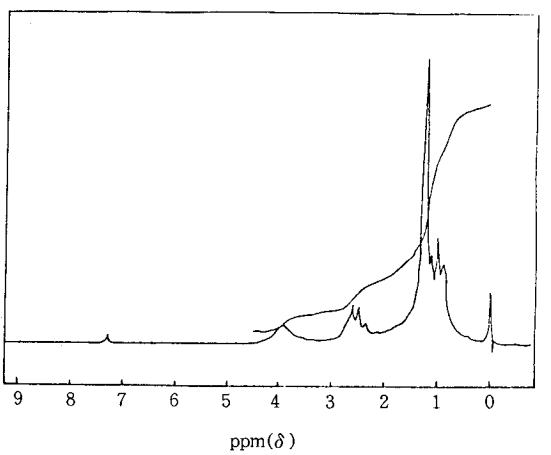


Fig. 2. NMR Spectrum of PDD-4.

값은 2.95이었다. 일반적으로 Mw/Mn값[28-30]이

Table 4. Elemental Analyses for PDD-4

Types	Molecular formulas	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
PDD-4[a)]	$C_{26}N_{49}N_1O_4$	71.07	–	11.66	–	3.19	–
PDD-4	$C_{27.6}H_{52}N_1O_{4.2}$	71.37	71.31	11.20	11.40	3.01	3.01

a) prepared by reaction of DAMA and DMA, stoichiometric molar ratio 1 : 1

Table 5. Reaction Conditions of Cationation of Copolymer

Products	Materials		Reaction		Yield (%)	Stability in Water at -5℃ (for 4 weeks)
	Copolymer g(mole)	AcOH g(mole)	Temp. (℃)	Time (min.)		
PDDC-1	PDD-3 22.0(0.05)	3.6(0.06)	70	60	90.5	Completely Emulsified
PDDC-2	PDD-4 22.0(0.05)	3.6(0.06)	70	60	93.8	Completely Emulsified
PDDC-3	PDD-7 22.0(0.05)	3.6(0.06)	70	60	88.6	Partially Emulsified

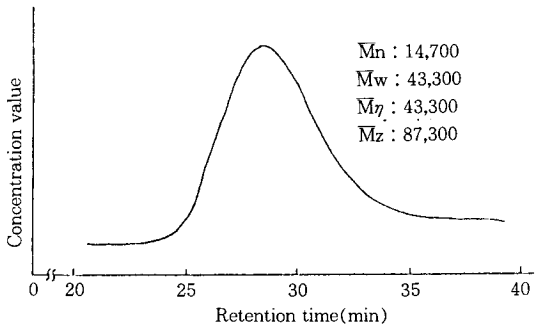
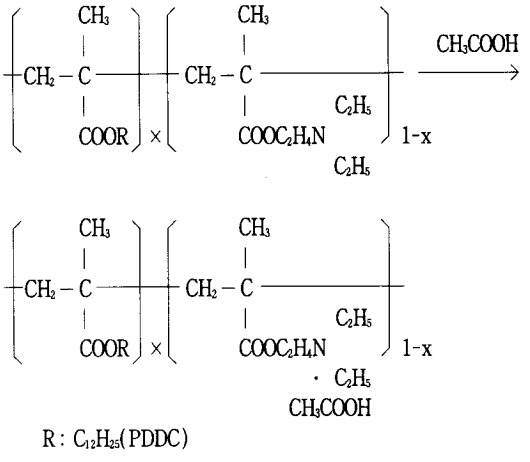


Fig. 3. Molecular weight distribution curve for PDD -4 determined by GPC.



Scheme 2. Syntheses of PDDC.

큰 폴리머일수록 분자량 분포가 넓고, 라디칼 부가중합이나 중축합에 의해서 얻어지는 폴리머의 Mw/Mn 값이 1.5~2.5인 점으로 미루어 볼 때 분자량 분포는 상당히 넓게 나타난 것이다. 이러한 현상은 생성된 폴리머가 비록 공중합체이지만 폴리머인 PSD의 곁사슬에 지방산 알킬기인 긴사슬의 친유성기를 갖고 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한 PDD-4의 원소분석 결과를 Table 4에 표시했는데, 실측되는 모델로 정하고 N 함량을 기준으로 하여 역으로 계산치를 작성해 본 결과 PDD-4공중합체의 성분인 DMA와 DAMA의 실제 반응된 몰비는 1.1 : 1.0으로 공중합체를 이루고 있음이 밝혀졌다.

3. 2. 공중합체의 양이온화 합성조건 변화

PDDC의 합성은 Scheme 2의 일반식으로 표시되며, PDD를 양이온화시킨 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 PSDC-1과 -2는 물에 완전 유화 분산되었으나 PSDC-3은 부분유화현상을 나타내어 시멘트 혼화용 폴리머 분산제로 사용할 수가 없었다. PDDC-2의 IR스펙트럼을 Fig. 4에 표시했는데 Fig. 1과 비교하여 950㎝$^{-1}$에 암모늄아세테이터의 특성흡수대[25], 540㎝$^{-1}$ 부근에 제4급 아민염의 COO-rocking 진동흡수대[22] 등이 나타나 PDD가 양이온화되었음을 알았다. Fig. 5는 양이온화된 PDDC-2의 NMR 스펙트럼인데, Fig. 2와 비교해 보면 Fig. 2에서 없는 피이크, 즉 δ2.0ppm과 δ3.4ppm에서 아세

Table 6. Elemental Analyses for PDDC-2

Types	Molecular formulas	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
PDDC-2	$C_{29.6}H_{56}N_1O_{6.2}$	67.73	67.71	10.67	10.77	2.67	2.65

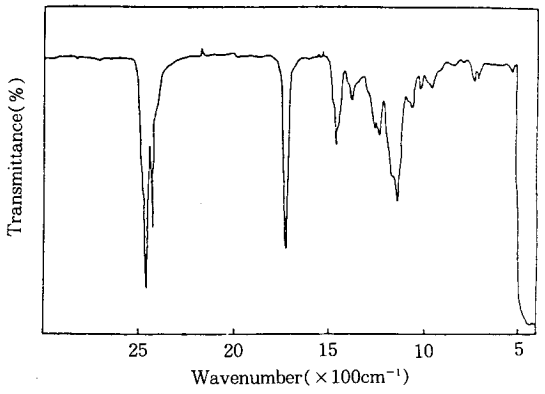


Fig. 4. IR Spectrum of PDDC-4.

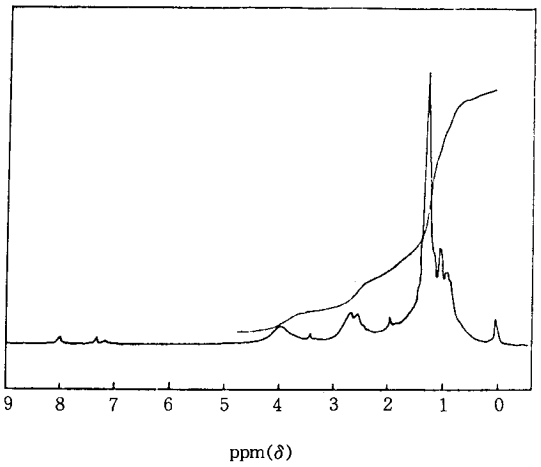


Fig. 5. NMR Spectrum of PDDEC-2.

테이트에 기인된 피이크[31]가 새로이 나타난 것으로 미루어 공중합체의 양이온화가 이루어졌음을 확인할 수가 있었다. 또한 Table 3과 Table 6은 각각 PDD-4와 PDDC-2의 원소분석 결과인데 실측치가

3. 3. PDCM-PDD를 혼합한 페이스트 및 모르타르의 물성

3. 3. 1. 응결시간 및 안정성 측정

PDCM-PDD를 혼합한 시멘트 페이스트의 응결시간과 안정성 시험결과는 Table 7과 같다.

Table 7. Setting Time and Soundness of Cement Paste Mixed PDCM-PDD

Item / No.	Mixing Ratio of Water/PDCM-PDD (Volume)	Soundness	Setting Time	
			Initial (min.)	Final (hr: min.)
A	non PDCM-PDD	good	255	6:30
B	5	good	210	7:30
C	10	good	215	7:15
D	15	good	230	7:00
E	20	good	235	6:45
F	25	good	245	6:30
G	30	good	250	6:30
H	35	good	255	6:30
I	40	good	255	6:30
J	45	good	255	6:30
K	50	good	255	6:30

전반적으로 볼 때 응결시간에서 장단의 차이가 있으나 큰 변화는 없으며 건설부 표준시방서[초결: 1시간, 종결: 10시간 이내, 안정성: 팽창성의 균열 비틀림 없음] 기준으로 볼 때 모두 이상이 없는 것으로 나타났다.

3. 3. 2. 강도 측정

PDCM-PDD를 시멘트 몰탈에 혼합하였을 때 그 강도에 미치는 영향을 검토하였다. 시멘트 혼합재의

Table 8. Compressive Strength of Cement Mortar Mixed PDCM-PDD

Item / No.	Mixed Ratio of Water/PDCM-PDD (Volume)	Compressive Strength					
		3days		7days		28days	
		kg/cm²	ratio*	kg/cm²	ratio*	kg/cm²	ratio*
A	non PDCM-PDD	207	1.00	287	1.00	392	1.00
B	5	149	0.72	201	0.70	282	0.72
C	10	157	0.76	210	0.73	294	0.75
D	15	161	0.78	227	0.79	314	0.80
E	20	166	0.80	239	0.83	330	0.84
F	25	178	0.86	250	0.87	341	0.87
G	30	181	0.87	273	0.95	373	0.95
H	35	189	0.91	293	1.02	396	1.01
I	40	207	1.00	293	1.02	396	0.01
J	45	211	1.02	293	1.02	396	1.01
K	50	211	1.02	287	1.00	392	1.00

* Compressive strength ratio of cement mortar mixed PDCM-PDD to neat cement mortar

Table 9. Water Absorption and Permeability of Cement Mortar Mixed PDCM-PDD to Neat Cement Mortar

Item / No.	Mixed Ratio of Water/PDCM-PDD (Volume)	Water Absorption Ratio			Water Pemeability Ratio	
		3hour	5hour	24hour	Water Pressure at 100g/cm²	Water Pressure at 3g/cm²
		kg/cm²	kg/cm²	kg/cm²		
A	non PDCM-PDD	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
B	5	0.30	0.38	0.42	0.41	0.51
C	10	0.30	0.38	0.42	0.41	0.51
D	15	0.33	0.40	0.43	0.41	0.51
E	20	0.33	0.40	0.43	0.41	0.53
F	25	0.33	0.40	0.43	0.43	0.53
G	30	0.35	0.41	0.45	0.43	0.53
H	35	0.35	0.41	0.47	0.43	0.53
I	40	0.35	0.41	0.47	0.43	0.54
J	45	0.36	0.42	0.47	0.44	0.55
K	50	0.40	0.44	0.50	0.44	0.56

콘크리트 구조체조직의 취약을 가져오고 있어 이로 인하여 콘크리트에서 가장 중요한 강도 발현을 해치고 있는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 제조한 PDCM-PDD는 Table 8에서 보는 바와 같이 모두 건설부 표준시방서[32][모르타르; 70% 이상, 콘크리트; 85% 이상] 기준을 만족시키며 특히 강도면에서는 PDCM-PDD를 40배 이상 희석해서 사용했을 때 강도의 발현이 100% 이상으로 시멘트 물성에 악성을 미치지 않으며 강도 증진 현상을 보였다.

3.3.3. 흡수비 및 투수비 측정

흡수비 및 투수비는 방수성을 나타내는 성질로서 방수제의 가장 중요한 방수성을 나타내는 척도이다.

본 연구에서는 제조한 PDCM-PDD의 방수성 및 투수성은 Table 9에 나타내었으며 Table 9에서 볼 때 흡수비, 투수비는 건설부 표준시방서[흡수비; 0.95 이하, 투수비; 0.8 이하] 기준으로 볼 때 0.3~0.5 범위로 아주 우수한 방수능이 입증되었다.

3.3.4. X-Ray 분석

시험에 사용한 시멘트, 모래, PDCM-PDD을 가지

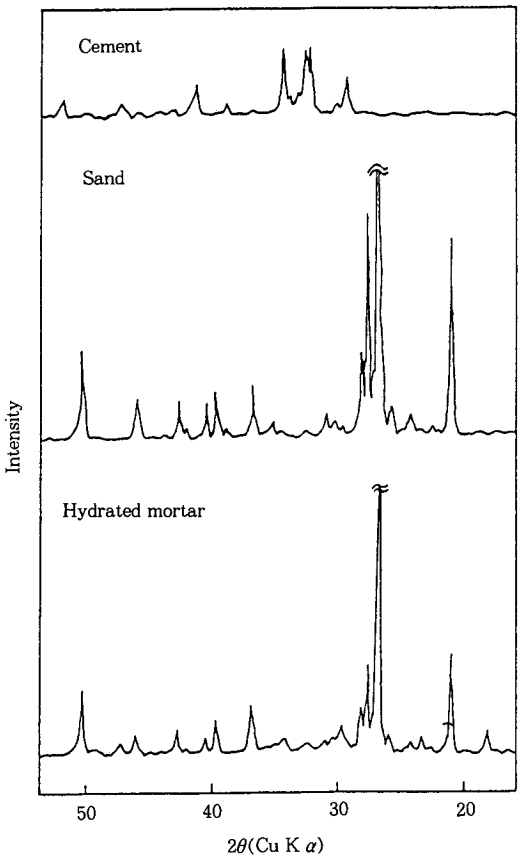


Fig. 6. X-Ray diffractrion patterns of cement.

고 수화시키고 난 후의 시멘트 X-Ray분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 수화시킨 시멘트 모르타르의 주 성분은 골재로 사용한 모래 성분임을 나타내고 있다. 그리고 시멘트 수화물의 성분은 모르타르에 함유된 골재 및 PDCM-PDD 성분들에 의해서 관찰하기가 어렵다고 생각된다.

3. 3. 5. 내화학성 분석

0.1N-HCl, 0.1N-H_2SO_4용액에 10일간 처리한 시편의 내부식성을 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PDCM-PSD를 첨가했을 때와 첨가하지 않은 시편을 0.1N-HCl용액에서 비교해 보면 PDCM-PDD를 첨가했을 때 흡수비의 감소로 인한 산용액 접촉면적의 감소로 현저한 화학저항성을 나타내었다. 측정시편은 water/PDCM-PDD 40배 희석화해서 28일간 양생한 시편을 사용하였다. 또한 은 0.1N-H_2SO_4용액에 10일

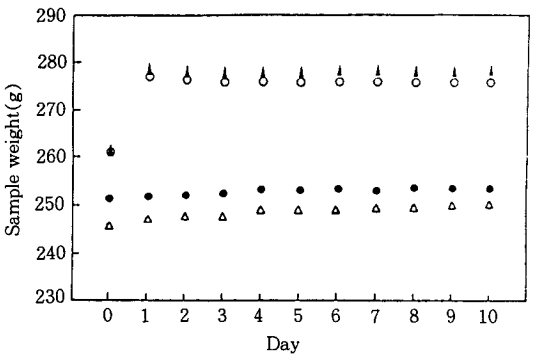
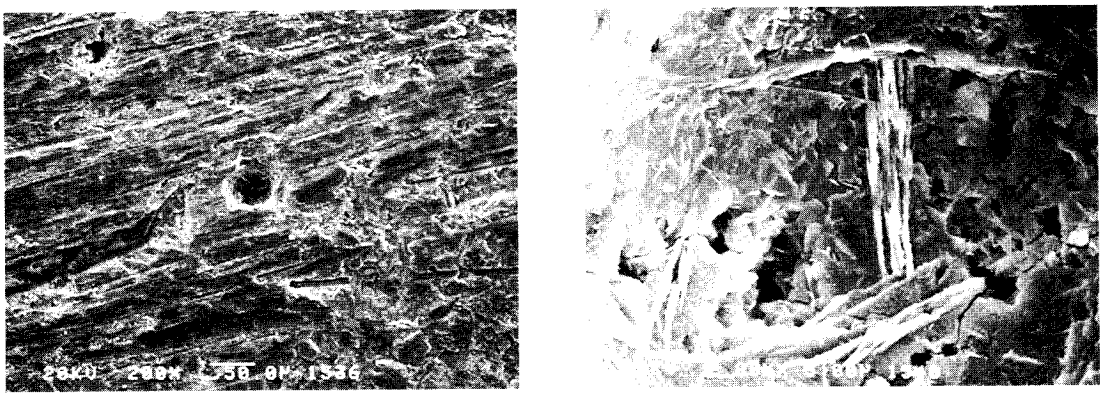


Fig. 7. Chemical stability to 0.1N-HCl, 0.1H-H_2SO_4: (○) Basic(HCl), (●) PDCM-PDD(HCl), (▲) Basic(H_2SO_4), (△) PDCM-PDD(H_2SO_4).

간 처리한 시편의 내부식성을 관찰한 것을 살펴 보면 역시 PDCM-PDD을 첨가한 시편의 내부식성이 현저히 증가함을 알 수 있었다. 특히 주목할 만한 것은 PDCM-PDD을 첨가하지 않은 시편에서는 중량의 증가현상이 나타났는데, 이것은 H_2SO_4용액 중의 SO_3^- 이온이 시멘트 구성성분이나 혹은 수화물 등과 일부 반응하여 ettringite나 cement bacillus[33] 등의 물질을 생성하면서 일어나는 현상으로 심할 경우에는 경화체 내부의 부피 팽창으로 미세한 균열생성으로 인한 강도 저하 및 내구성의 저하요인이 되기도 한다. 오늘날과 같이 공해로 인한 황산화물이나 대기오염으로 인한 산성비는 시멘트 구조물의 조기 노화현상을 가져오므로 모든 건축물은 방수성이 우수한 구체 방수제의 개발로 시멘트 구조물의 내구성을 증진시킬 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 제조한 PDCM-PDD는 이러한 시멘트 구조체의 단점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

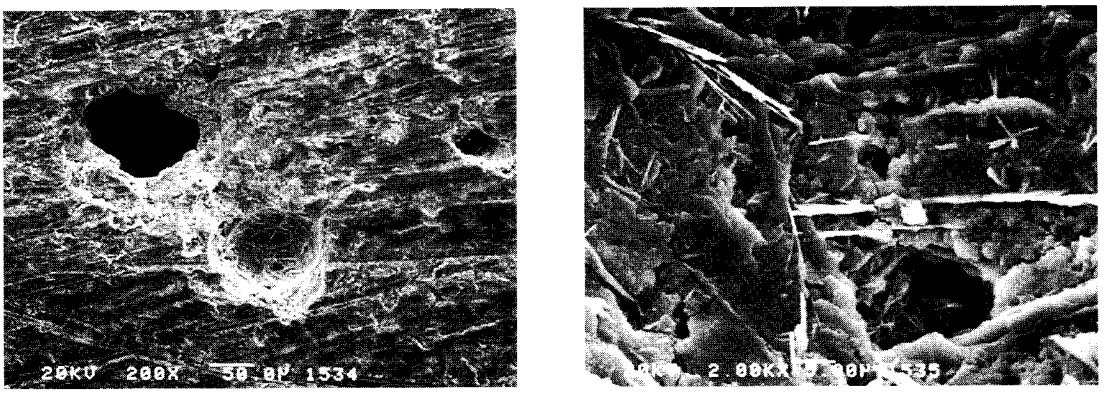
3. 3. 6. 전자현미경 관찰

Fig. 8는 28일 양생시킨 시멘트 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이며 Fig. 9, 10은 PDCM-PDD를 각각 20%, 2% 용액으로 제조한 시험체를 28일 양생시킨 파단면을 관찰한 것이다. PDCM-PDD을 첨가한 경우 희석배율이 높을수록 구형의 입자가 빠져나간 자국의 흔적이나 기공이 작았으며 특히 이러한 현상은 PDCM-PDD 입자들이 시멘트 matrix 전반에 걸쳐 고루 분산되었다가 파괴시 빠져나갔거나 그 사이에 시멘트 수화물이 성장한 것으로 생각된다.



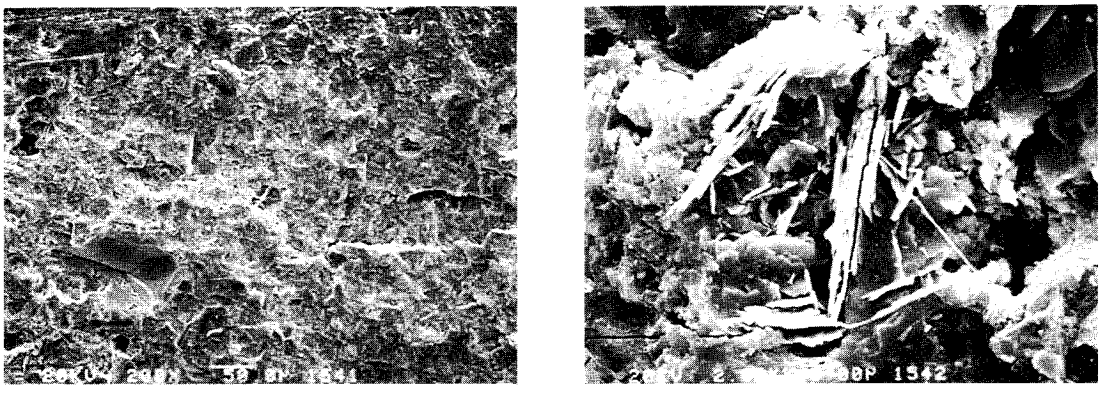
(A) (B)

Fig. 8. SEM photographs of hardned cement mortar.



(A) (B)

Fig. 9. SEM photographs of 20% PDCM-PDD solution added cement mortar.



(A) (B)

Fig. 10. SEM photographs of 2% PDCM-PDD solution added cement mortar.

또한 구형입자가 빠져나간 자국이나 기공이 미세하다는 것은 그만큼 시험체의 내부구조가 치밀화되었다는

것을 말하며 강도 측정시 희석 배율이 높을수록 강도가 증가되는 것과도 일치된다.

4. 결 론

Dodecyl methacrylate(DMA)모노머와 2-diethylaminoethyl metacrylate(DAMA)모노머를 공중합시켜 아크릴공중합체 Poly(DMA-co-DAMA)[PDD]를 얻고 이것을 아세트산으로 양이온화시켜 물에 유화분산이 가능한 PDDC를 합성하고 여기에 Sodium silicate, Sodium gluconate, oleic acid, triethnolamine 등을 블랜딩하여 제조한 시멘트 혼화용 폴리머분산제(PDCM-PDD)를 가지고 건축용 시멘트방수제로서의 응용 가능성에 대한 시험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시멘트 혼화용 폴리머 분산제인 PDCM-PDD의 배합비(부피비)는 1 : 45(PDCM-PDD : 물)일 때가 가장 좋았다.

2. PDCM-PDD 혼합시 응결시간 결과 시멘트 기본 물성에는 큰 영향을 미치지 않았으며 초결은 40배 종결은 25배 희석시 기본 물성을 나타내었다.

3. 최적 배합비로 혼합시 흡수비는 0.36~0.47, 투수비는 100g/㎠의 수압에서 0.44, 3kg/㎠의 수압에서 0.55로 우수한 내흡수성과 내투수성을 나타내었으며 강도증진 효과도 나타났다.

4. PDCM-PDD 함유 시험체의 안정성 시험에서 모두 안정한 결과를 나타내었다.

5. 내화학성 시험결과 황산용액에서 ettringite 생성에 의한 시험체의 무게증가 현상은 나타내지 않았다.

참고문헌

1. 久保田 浩典, 新しいセメント系 複合材, セラミックス, **11**, No. 4, 332-340(1976).
2. Proceeding of the First International Congress on Polymer Concret, London(1975)
3. 大寶嘉彦.建設分野 における 尖端材料の利用, 日本工業材料 第37, **12**, 01-105(1989).
4. N. McN. Alford and J. D. Birchall, "Fiber Toughening of MDF Cement", *J. Mat. Sci.*, 37-45(1985).
5. Sindney Mindess and Gary Vondran, "Properties of Reinforced with Fibrillated Polypropylene Fibers under Impact Loading", *Cem. Conc. Res.*, **18**, 109-115(1988).
6. 한·일 공동세미나 논문집 전북대학교 1992. 8, "Development and Application of Concrete-Polymer Composites", 79-87.
7. 大佐吉, 新素材の動向と建設への利用指向, ユソタリ-ト工學, **26**, 6, 4-15, 日本 ユソタリト工學協會(1988).
8. KSF-4916 Polymer Dispersions for Cement Modifier.
9. W. Timmer, *Chem. Technol.*, **9**, 175(1979).
10. J. Lal and G. S. Trick, *J. Polym. Sci.* **A-2**, 4559(1964).
11. K. Takahara, "Synthetic Design and New Use Development of Acrylic Resin", 1st ed., 40-44, Kou Bun Dou Co., Nagoyo(1985).
12. C. Vipulanandan and N. Dharuajan, "Flexural Behavior of Polyester Polymer Concrete", *Cem. Conc. Res.*, **17**, 219-230(1987).
13. H. B. Wagner, "Polymer Modification of Portland Cement Systems", *Chemtech.*, 105-108, **2**(1973).
14. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", 2nd ed., 125, John Wiley and Sons Inc., New York(1977).
15. G. Williams and D. C Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2793(1971).
16. A. V. Tobolsky and M. C. Shen, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1886(1963).
17. J. A. Moore, "Macromolecular Synthesis", 1st ed., 517, John Wiley and Sons Inc., New York(1978).
18. W. H. Ray, *ACS Cymp. Ser.*, **226**, 101-133(1983).
19. B. W. Brooks, *Rev. Chem. Eng.*, **1**, 403(1983).
20. C. H. Bamford, R. W. Dyson, and G. C. Eastmond, *J. Polym. Sci.*, Part C **16**, 2425(1967).
21. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., 13, Methuen and Co., Ltd., Landon(1966).
22. J. B. Lambert, "Organic Structural Analysis", 1st ed., 234-246, Macmillan Publishing Co. Inc., New York(1976).

23. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., 179, Methuen and Co. Ltd., London(1966).
24. *Ibid.*, 249, Methuen and Co. Ltd., London(1966).
25. D. Hummel, "Identificatiion and Analysis of surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods", 1st ed., 133, John Wiley and Sons Inc., Sydney(1962).
26. Tuot Lecomte, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **216**, 339 (1943).
27. Thompson and Torkington, *Proc. Roy. Soc.*, **A184**, 3(1945).
28. H. W. McCormick, *J. Polymer Sci.*, **41**, 329 (1959).
29. H. A. Ende and J. J. Hermans, *J. Colloid Sci.*, **17**, 601(1962).
30. H. Sobub, S. Nakamura, K. Murakami, and A. Kajiura, *Kobunshi Kagaku*, **19**, 365(1962).
31. S. I. Sasaki, "Handbook of Proton-NMR Spectra and Data", 1st ed., 1-10, Academic Press. Inc., Tokyo(1987).
32. 건설부제정, 건축공사 표준시방서, 대한건축학회, 481-557.
33. Skalny and Mindness, "Materials Science of Concrete I-II", America Ceramic Society, Inc. Westerville, OH, 9-32(1989).