

# 카르본산계 고성능감수제의 제조 및 그들의 시멘트 분산특성(Ⅲ)

## Preparation of High Range Water Reducers Containing Carboxylic Acid and Their Cement Dispersion Properties(Ⅲ)

김원기\*

황재현\*\*

Kim, Won Ki

Hwang, Jae Hyun

김우성\*\*\*

김영진\*\*\*

강인규\*\*\*\*

Kim, Woo Sung

Kim, Young Jin

Kang, Inn Kyu

### 요 약

화학조성이 다른 스티렌-무수말레인산 공중합체 (1:1SMA, 5:1SMA)를 합성하고 이들을 황산화하여 수용성의 공중합체 (1:1SSMA, 5:1SSMA)를 제조하였다. 이들 공중합체를 첨가한 시멘트 모르타르의 유동특성을 조사한 결과, 5:1SSMA는 1:1SSMA보다 우수한 플로우를 나타내었다. 또한 5:1SSMA를 1%첨가한 시멘트 모르타르는 60분 후에도 95% 이상의 플로우를 유지하였다. 한편 합성고분자를 0.5% 첨가한 경화시멘트 모르타르의 압축강도도 조사하였다. 그 결과 5:1SSMA를 첨가한 시험체의 28일 압축강도는 첨가하지 않은 시험체보다 41% 증가한 반면 1:1SSMA는 29%의 증가를 나타내었다. 본 연구에서 제조한 5:1SSMA는 새로운 카르본산계 고성능감수제로서 그 활용이 크게 기대되어 진다.

### Abstract

Styrene-maleic anhydride copolymers with different composition (1:1SMA, 5:1SMA) were synthesized and further reacted with sulfuric acid to obtain water soluble copolymers (1:1SSMA, 5:1SSMA). In the flow experiments of cement mortar mixed with copolymers, 5:1SSMA showed higher fluidity than 1:1SSMA. The cement mortar mixed with 1% 5:1SSMA maintained 95% of original flow after 60 min. On the other hand, the

\* 정희원, 동양중앙연구소 건설재료연구실

\*\* 동양중앙연구소 건설재료연구실

\*\*\* 경북대 고분자공학과 대학원생

\*\*\*\* 경북대 고분자공학과 부교수

• 본 논문에 대한 토의를 1996년 10월 30일까지 학회로 보내주시면 1996년 12월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

compressive strength of the hardened cement mortars containing 0.5% copolymers after 28 days curing was also examined. The compressive strength of hardened cement mortar containing 5:1SSMA was increased up to 41% compared to the plain while 1:1SSMA was increased up to 29%. As the results, the 5:1SSMA used in this study are greatly expected as a new high range water reducers for the concrete.

Keywords : Styrene-maleic anhydride copolymer, high range water reducer, fluidity

## 1. 서 론

콘크리트의 작업성을 개선하고 동해문제를 해결하기 위해 공기연행제(AE제) 및 AE감수제가 널리 사용되어 왔다. 또한 최근에는 고강도 콘크리트를 얻기 위한 목적으로 나프탈렌 및 멜라민계 고성능감수제가 첨가제로 사용되고 있다. 이들 고성능감수제를 콘크리트에 일정량 첨가하게 되면 높은 감수효과를 유발하여 양생후 고강도콘크리트를 얻을 수 있다. 한편 1970년대 이후 선진국을 중심으로 한 자동차 산업의 비약적인 발전으로 대도시의 교통문제가 심각하게 대두되었다. 이러한 교통의 체증은 레미콘에 의한 콘크리트의 수송을 지체시킴으로써 작업성 감소는 물론 물성면에서도 심각한 문제를 야기하였다. 따라서 이들 문제점을 극복할 수 있는 새로운 고성능감수제의 개발이 시급히 요청되고 있다<sup>(1)</sup>.

고성능감수제는 그 종류에 따라 시멘트입자에 흡착되는 형태가 다르며 이들 흡착형태의 차이는 시멘트입자의 분산성 및 분산안정성에 크게 영향을 미친다. 예를 들면 나프탈렌계와 멜라민계는 강직한 분자구조를 가지므로 봉상의 흡착형태를 가질 것으로 추정되는 반면<sup>(2,3)</sup> 폴리카르본산계 고성능감수제는 비교적 유연한 분자구조를 가지므로 시멘트입자에 흡착될 경우 loop를 형성하여 전체적으로 빗살 형태를 가질 것으로 추정된다<sup>(2,3)</sup>. 따라서 고분자 사슬이 공간상에 입체적으로 퍼짐에 따라 입체반발력을 발생하여 분산을 이루게 된다. 즉 폴리카르본산계 고성능감수제는 COO<sup>-</sup>의 O<sup>-</sup>이온에 의한 전기적 반발력과 주쇄 혹은 측쇄에 의한 입체효과가 상승적으로 작용<sup>(4,5)</sup> 하여 보다 적은 사용량으로도 높은 감수효과를 나타내며 또한 우수한 슬럼프

프유지율을 가지는 것으로 보고되고 있다<sup>(6,7)</sup>. 시멘트 입자표면에 loop형으로 흡착한 폴리카르본산은 수화반응이 진행됨에 따라 흡착층이 매몰되어도 고분자 사슬의 segment 밀도가 일정치 이하가 될 때까지는 반발력이 유지되고, 전기적 반발력에 의한 분산성만에 의존하는 나프탈렌계 및 멜라민계와는 달리 장시간 슬럼프가 유지될 수 있다. 초기분산성과 분산유지성을 동시에 만족시키기 위해서는 시멘트입자 주위에 형성되는 전기이중층에 의한 전기적 반발력이 극대화 되거나 시멘트입자에 대한 흡착형태가 rod형이 아닌 입체적인 흡착형태를 가지는 고성능감수제를 제조할 필요가 있다.

본 연구자들은 이전에 스티렌-무수말레인산 공중합체(SMA)를 합성하고 이들을 황산화하여 수용성의 공중합체(SSMA)를 제조한 바 있다<sup>(6)</sup>. 또한 SSMA를 첨가한 시멘트 모르타르의 플로우 및 플로우 경시변화를 조사하였다. 그 결과 SSMA를 시멘트에 대해 0.5 wt% 첨가했을 때 20%의 감수효과를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 시멘트에 대해 1 wt% 첨가하여 시멘트 모르타르의 플로우 경시변화를 조사한 결과, 시판의 나프탈렌계 고성능감수제보다 그 성능이 훨씬 우수함을 알았다<sup>(9)</sup>. 한편 SSMA가 갖고 있는 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 COO<sup>-</sup> 이온의 비를 조절하면 시멘트 입자표면에 흡착하는 고분자사슬의 형태(conformation)가 다소 달라질 것으로 예상되며 이것은 시멘트 모르타르의 플로우 및 플로우 유지율에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 SMA 공중합체의 분자량 및 조성이 조절된 공중합체의 합성을 시도하였다. 그리고 이들을 첨가한 시멘트 모르타르의 플로우 및 플로우 경시변화를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 사용재료

합성에 사용된 디옥산(덕산 Co.)은 금속나트륨으로 24시간 탈수시킨 후 감압정제 하였으며, 스티렌(Junsei Chem. Co.)은 감압정제하여 사용하였고 무수말레인산(Showa Chem. Inc.)는 벤젠으로 재결정하여 사용하였다 그리고  $\alpha$ - $\alpha'$ , azobis(isobutyronitrile)(AIBN, Junsei Chem. Co., Ltd)은 순정특급을 사용하였다. 공중합체의 슬론화에는 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(덕산 Co.)과 발연황산(Merck)을 사용하였다. 합성물의 중화에는 Ca(OH)<sub>2</sub>(동양화학), NaOH(덕산 Co.)를 시약급 그대로 사용하였다. 단량체 합성에 사용된 테트라히드로퓨란(THF, 덕산 Co.)은 금속나트륨으로 24시간 탈수시킨 후 감압정제하였으며, 중합체의 정제에 사용된 디에틸에테르(덕산 Co.)는 시약급을 그대로 사용하였다. Table 1에는 플로우 및 강도실험에 사용된 보통 포틀랜드시멘트의 물리적성질을 나타내었다. 한편 잔골재는 균질한 모르타르를 만들기 위해 주문진산 표준사를 사용하였다.

Table 1 Typical properties of portland cement used in this study

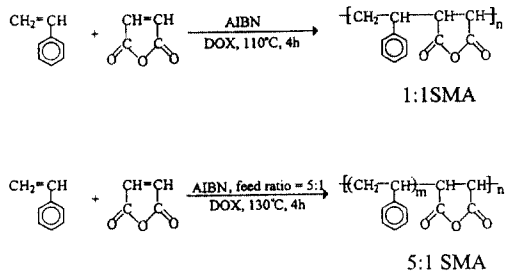
Type	Specific gravity	Blaine (cm/g)	Setting time (hr-min)		Soundness	Compressive strength (kgf/cm <sup>2</sup> )		
			Initial	Final		3 Days	7 Days	28 Days
Portland cement	3.15	3,240	5-06	7-20	good	194	261	323

## 2.2 합성

### 2.2.1 1:1SMA의 합성

1000ml 3구 플라스크에 디옥산 100ml를 투입한 후 oil bath를 사용하여 110℃로 온도를 올렸다. 스티렌 20.8g (0.2mol), 무수말레인산 19.6g (0.2mol),  $\alpha$ - $\alpha'$ , azobis(isobutyronitrile) 0.66g (0.004mol, 단량체비 1%)를 디옥산 100ml에 완전히 용해시킨 후 dropping funnel을 통해 질소기

류하에서 교반하면서 플라스크에 60분에 걸쳐 적하하였다. 적하완료 후 3시간 더 반응시켜서 얻은 생성물을 THF에 용해시켜서 디에틸에테르에서 재침전시킨 후 흡입여과 및 진공건조 (60℃, 48시간)의 순으로 2회씩 반복 정제하여 최종합성물을 얻었다. 이를 1:1SMA라 칭하였으며, 그 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1 Synthesis of styrene-maleic anhydride copolymer(SMA)

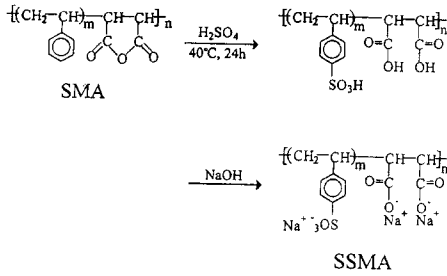
### 2.2.2 5:1SMA의 합성

스티렌 57.44ml (0.5mol), 무수말레인산 9.81g (0.1mol),  $\alpha$ - $\alpha'$ , azobis(isobutyronitrile) 0.985g (0.006mol, 단량체비 1%)을 사용하였으며, 반응온도가 130℃인 것을 제외하고 1:1SMA와 동일한 합성 및 정제절차를 거쳐서 진행하였다. 얻어진 최종생성물을 5:1SMA라 칭하였으며, 그 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

### 2.2.3 SMA 공중합체의 황산화

2.2.1 및 2.2.2에서 합성된 공중합체를 각각 20g씩 1000ml 3구 플라스크에 투입한 후 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60ml를 넣고 40℃에서 2시간동안 교반하여 용해하였다. 온도를 실온으로 내린 후 발연황산 20ml를 30분에 걸쳐 적하하고 다시 가열하여 40℃에서 22시간 반응시켰다. 다시 온도를 실온으로 내리고 100ml의 증류수로 반응물을 희석시킨 후 20wt% Ca(OH)<sub>2</sub> 수용액 150ml를 적하하여 미반응 황산을 염으로 석출시켜서 흡입여과하여 제거하였다. 여과를 통해 얻은 용액을 0.5N NaOH 수용액으로 중화하여 pH를 8-8.5로 조절하였다. 이들을 각각 1:1SSMA, 5:1SSMA라 칭하였으며, 그 반응과정

을 Scheme 2에 나타내었다.



Scheme 2 Synthesis of sulfonated SMA (SSMA)

### 2.3 합성고분자의 분석

합성고분자의 원소분석용 시료의 정제는 THF에 녹이고 디에틸에테르 중에서 침전을 형성시켜 분리시킨 후 60°C에서 48시간 진공건조하여 행하였으며 Perkin-Elmer Model 240C를 사용하여 분석하였다. 적외 흡수분광 분석은 원소분석의 경우와 같이 정제한 후 KBr pellet으로 만들어 Midac FT-IR spectrophotometer를 사용하여 4000~500cm<sup>-1</sup>영역에서 측정하였다. 또한 합성고분자의 분자량 및 다분산도 측정은 폴리스티렌을 표준 검정곡선으로 하고 시료를 THF에 용해하여 Waters Model R401 ALC/GPC를 사용하여 측정하였다.

### 2.4 시멘트 모르타르의 플로우 실험

본 실험에서 합성한 1:1SSMA 와 5:1SSMA의 시멘트 분산력을 비교 분석하기 위하여 Table 2의 기준배합표에 따라 플로우 실험을 행하였다. 또한 Table 3의 기준배합표에 따라 물/시멘트의 비(W/C)를 0.350 ~ 0.425로 변화시켜 시멘트 모르타르를 제조하여 플로우를 비교하였다.

### 2.5 시멘트 모르타르의 감수율 측정

Table 4의 기준배합표에 따라 제조한 시멘트 모르타르의 플로우를 측정하여 시멘트 모르타르의 플로우 값이 145~150mm를 유지하기 위해 소요된 물의 양을 조사하였다. 첨가된 공중합체는 시멘트

Table 2 Formulation recipe of cement mortar mixed with polymer for flow test

Cement:Sand (Weight Ratio)	Cement (g)	Sand (g)	Water (g)	W/C ratio(%)	Polymer (g)
1:2	250	500	87.5	35	1.25

Table 3 Formulation recipe of cement mortar mixed with different amount of water for flow test

Cement:Sand (Weight Ratio)	Cement (g)	Sand (g)	Water (g)	W/C ratio(%)	Polymer (g)
1:2	250	500	87.5	35	1.25
			93.8	37.5	
			100.0	40.0	
			106.3	42.5	

Table 4 Formulation recipe of cement mortar mixed with water reducing agent

Cement:Sand (Weight Ratio)	Cement (g)	Sand (g)	Polymer (g)	Flow (mm)
1:2	250	500	1.25	145-150

입자를 분산시켜 유동성을 증가시키므로 시멘트 모르타르가 일정한 크기의 유동성을 유지하는데 필요로 하는 물의 양을 감소시키게 된다.

### 2.6 시멘트 모르타르의 플로우 경시변화

1:1SSMA와 5:1SSMA를 첨가한 시멘트 모르타르의 플로우 경시변화를 비교평가하기 위해 시판의 숄폰화 나프탈렌-포르말린 공중합물 (NSC)을 첨가한 시멘트 모르타르의 실험도 함께 하였다.

Table 5의 기준배합표에 따라 제조한 시멘트 모르타르를 사용하여 배합 직후부터 100분까지 20분 간격으로 시간의 경과에 따른 플로우를 측정하였다.

Table 5 Formulation recipe of cement mortar for elapsed time flow test

Cement:Sand (Weight Ratio)	Cement (g)	Sand (g)	Water (g)	W/C ratio(%)	Polymer	
					(g)	(%)
1:2	750	1500	300	40	2.48	0.33
					7.5	1.0

## 2.7 경화 시멘트 모르타르의 강도 실험

시멘트 모르타르의 강도실험은 KS L 5105의 기준에 따라 실시하였고, 합성고분자의 첨가량은 시멘트의 0.5%로 고정하였다. 시멘트 모르타르의 플로우를 110~115mm로 하기 위해 물의 양을 변화시켜 배합한 시멘트 모르타르를 시험체물드(50.8×50.8×50.8mm)에 넣어 제작하였다. 시험체는 형틀에서 24시간 양생 후 다시 2일, 6일, 27일간 수증양생 하였고, 강도측정은 만능 시험기 (Microprocessor universal testing, SATC systems, Inc. U.S.A. 100 ton)를 사용하여 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 합성고분자의 분석

합성공중합체의 확인을 위하여 Fourier Transform infrared (FT-IR) 스펙트럼, Gel permeation chromatography (GPC), 원소분석을 행하였다. Fig. 1에는 SMA와 SSMA의 적외분광 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 1(a)에서 1870cm<sup>-1</sup>와 1770cm<sup>-1</sup> 부근의 anhydride C=O의 신축진동에 기인하는 피이크와 3000cm<sup>-1</sup>~3100cm<sup>-1</sup>에서 방향족 C-H의 신축진동에 기인하는 피이크와 2900cm<sup>-1</sup>~3000cm<sup>-1</sup>에서 지방족 C-H의 신축진동에 기인하는 피이크가 나타났으므로 공중합체의 합성을 확인하였다. Fig. 1(b)에서 1600cm<sup>-1</sup>와 1400cm<sup>-1</sup> 부근의 COONa (C=O) 신축진동에 기인하는 피이크와 1190cm<sup>-1</sup> 부근에서 -SO<sub>3</sub>Na의 신축진동에 기인하는 피이크와 3400cm<sup>-1</sup> 부근에서 염으로 미전환된 COOH에 기인하는 피이크가 나타났으므로 SSMA 합성을 확인하였다<sup>(8)</sup>.

Table 6에는 합성한 공중합체의 분자량 및 분자량분포를 나타내었다. 1:1SMA의 수평균분자량(13,000)은 5:1SMA(10,000)보다 다소 크게 나타났다. 또한 분자량분포도 1:1SMA의 경우가 5:1SMA의 경우보다 크게 나타났다. Table 7에는 SMA 공중합체의 원소분석 결과를 나타내었다. 원소분석 결과로부터 계산된 1:1SMA의 스티렌과 무

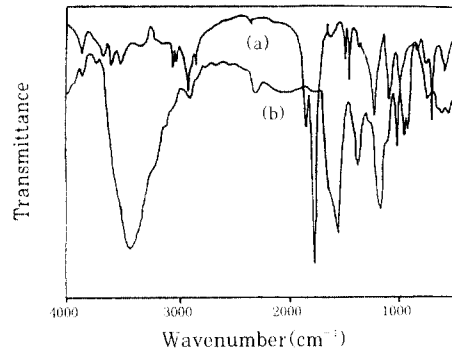


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) SMA and (b)SSMA copolymer by KBr disc method.

Table 6 Characteristics of copolymers prepared in this study

Copolymer	AIBN (mol%)	Reaction Temp(°C)	Mn (X10 <sup>4</sup> )	Mw (X10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn
1:1SMA	1.0	110	1.3	2.47	1.9
5:1SMA	1.0	130	1.0	1.4	1.4

\* measured by GPC

Table 7 Result of elementary analysis of SMA copolymer

Polymer		Elementary analysis			Composition	
		C	H	O	f <sub>1</sub>	F <sub>1</sub>
1:1SMA	calculated	71.3	4.85	23.76	0.50	0.50
	observed	69.5	4.94	25.50	0.50	0.46
5:1SMA	calculated	85.4	6.80	7.80	0.17	0.17
	observed	80.8	6.20	13.00	0.17	0.28

\*O (%) = 100 - (C+H+N) (%)

\*f<sub>1</sub> = feed mole fraction of maleic anhydride monomer

\*F<sub>1</sub> = mole fraction of maleic anhydride units in the copolymer

수말레인산의 조성은 0.54 : 0.46이었다. 이것은 무수말레인산과 스티렌이 교대로 결합하여 공중합체를 형성하였음을 의미한다. 한편 5:1SMA의 스티렌과 무수말레인산의 조성은 0.72 : 0.28로 스티렌이 72%를 차지하고 있음을 알 수 있다. 이것은 스티렌이 부분적으로 block을 형성하여 무수말레인산과 결합하고 있음을 의미한다.

### 3.2 시멘트 모르타르의 플로우

시멘트 모르타르의 플로우에 미치는 합성공중합

체의 효과를 알아 보기 위하여 시멘트와 모래의 비 (C:S)를 1 : 2로 하고 물과 시멘트의 비(W/C)를 0.35로 하여 SSMA를 시멘트 중량에 0.5~2.0 wt%의 범위로 첨가하여 제조한 시멘트 모르타르의 플로우를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1:1SSMA와 5:1SSMA는 공중합체내에 스

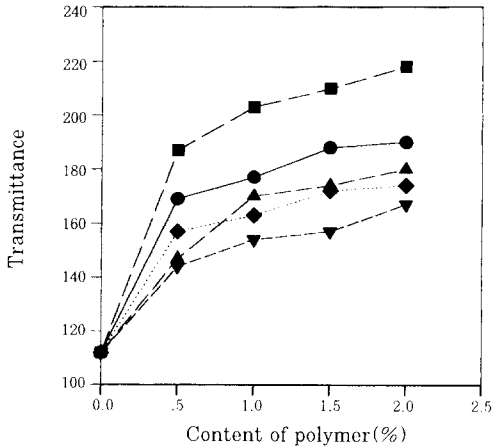


Fig. 2 Flow of fresh cement mortar mixed with copolymer as a function of content of polymer : ●: 1:1SSMA, ■: 5:1SSMA, ◆: NSC, ▲: PS, ▼: PMA, (C:S = 1:2, W/C = 0.35). W/C = 0.35

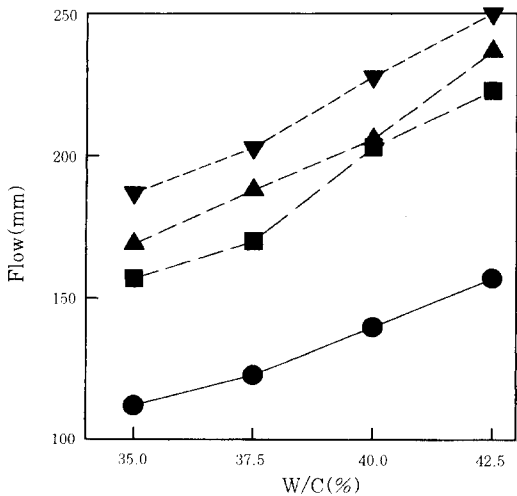


Fig. 3 Flow of fresh cement mortar mixed with copolymer as a function of W/C ratio: ●: plain, ■: NSC, ▲: 1:1SSMA, ▼: 5:1SSMA, (C:S = 1:2, polymer = 0.5%)

티렌을 각각 54%와 72%를 함유하고 있다. 또한 NSC는 시판되고 있는 국내 L사의 나프탈렌계 고성능감수제를 일컫는다. NSC를 첨가한 경우 첨가량에 무관하게 SSMA를 첨가한 경우보다 낮은 플로우 값을 보였다. 플로우 값이 가장 많이 증가한 5:1 SSMA의 경우, 시멘트 중량의 1.5%를 첨가한 경우 첨가하지 않은 시멘트 모르타르의 플로우값인 112mm보다 87% 증가한 210mm를 나타내었다. 1:1SSMA의 경우는 68% 증가한 188mm를 나타내었다. 또한 합성물의 첨가량을 0.5%로 하였을 경우에도, 5:1 SSMA는 187mm로서 1:1SSMA의 169mm 보다 높은 값을 나타내었다. 즉 스티렌을 54% 함유하는 1:1SSMA보다 스티렌을 72% 함유하는 5:1SSMA가 더 우수한 시멘트 분산성을 나타내었다. 5:1SSMA가 높은 분산성을 나타낸 것은 공중합체 사슬내의 페닐기의 비가 커짐에 따라 황산화도가 증가하여 시멘트입자를 둘러싸고 있는 고분자사슬이 흡착후 loop구조를 용이하게 유지할 수 있기 때문일 것으로 생각된다. 한편 시멘트 분산에 미치는 스티렌 및 무수말레인산 부분(moiety)의 기여도를 알아보기 위해 황산화폴리스티렌 (PS) 및 폴리말레인산 (PMA)의 플로우를 측정하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 강한 음이온을 띠는 PS는 COO<sup>-</sup> 이온만을 띠는 PMA 보다 높은 플

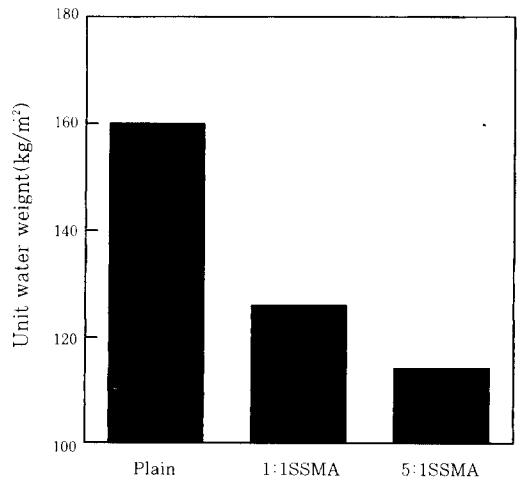


Fig. 4 Amount of water required to maintain same flow level (145-150 mm) of cement mortar, (C:S = 1:2, polymer = 0.5%)

로우값을 나타내었다. 이들 결과로 부터 숄폰산에 의한 정전기적 반발력은 카르본산의 그것보다 더 크다고 볼 수 있다. 5:1SSMA의 경우 스티렌이 72%를 함유하고 있으므로  $SO_3^-$ 가 밀집된 블록이 수화된 시멘트입자에 우선적으로 흡착하고 나머지 부분은 loop 혹은 tail 형태로 존재하는 것으로 추정되며 이러한 독특한 흡착구조가 시멘트의 분산을 극대화 했다고 생각된다.

한편 Table 3에 준하여 제조한 시멘트 모르타르를 사용해 플로우 실험을 행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 물/시멘트비가 증가함에 따라 예상되는 바와 같이 합성고분자의 종류에 관계없이 플로우값이 전체적으로 증가하였고 W/C를 2.5%씩 증가시킴에 따라 플로우는 약 15%씩 증가하였다.

### 3.3 시멘트 모르타르의 감수효과

시멘트와 모래의 비를 1 : 2로 고정하고 합성고분자를 시멘트 중량의 0.5% 첨가하여 제조한 시멘트 모르타르와 합성고분자를 첨가하지 않은 시멘트 모르타르의 플로우를 측정하여 145~150mm의 플로우를 유지하는데 소요된 물의 양을 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 합성고분자를 첨가하지 않은 모르타르의 경우 물의 양이  $160kg/m^3$  이었으나 1 : 1SSMA를 첨가하였을 때 소요된 물의 양은  $126kg/m^3$ 로서 21%의 감수율을 나타냈고 5:1SSMA를 첨가한 경우는 소요된 물이  $114kg/m^3$ 로서 29%의 높은 감수율을 나타내었다. 이러한 높은 감수효과는 궁극적으로 경화 시멘트 모르타르의 강도에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

### 3.4 시멘트 모르타르의 플로우 경시변화

합성고분자를 첨가한 시멘트 모르타르의 플로우 유지효과를 알아 보기 위해 Table 5에 준하여 제조한 시멘트 모르타르의 플로우를 제조 직후 부터 100분까지 20분 마다 측정하여 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 합성고분자를 시멘트에 대해 0.33% 첨가한 경우(Fig. 5) 시간의 경과와 함께 플로우값은 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

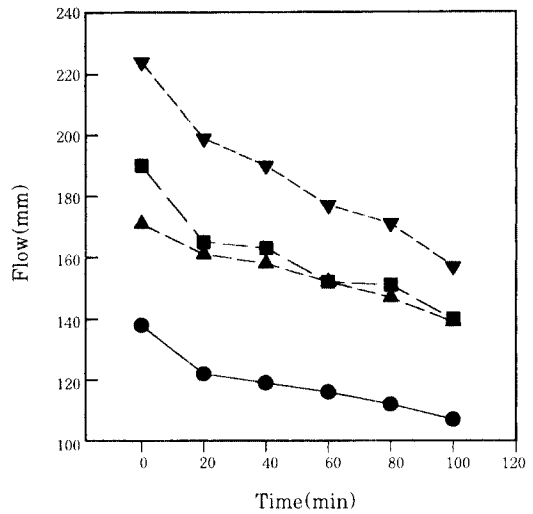


Fig. 5 Relationship between elapsed time and flow of cement mortar mixed with polymer: ● : plain, ■ : NSC, ▲ : 1:1SSMA, ▼ : 5:1SSMA, (C:S=1:2, W/C = 0.4, polymer = 0.33%).

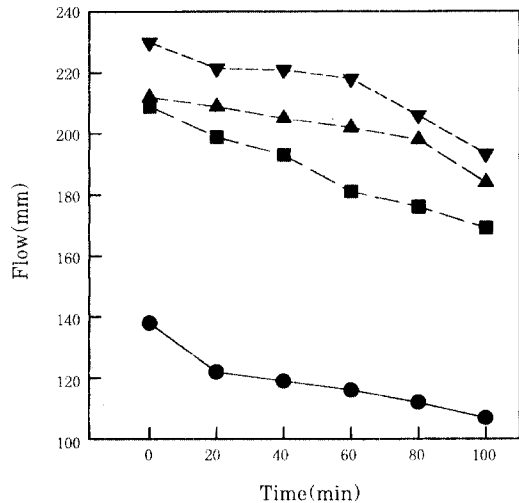


Fig. 6 Relationship between elapsed time and flow of cement mortar mixed with polymer: ● : plain, ■ : NSC, ▲ : 1:1SSMA, ▼ : 5:1SSMA, (C:S = 1:2, W/C = 0.4, polymer = 1.0%)

한편 배합 직후에는 NSC의 플로우(190mm)가 1:1SSMA의 플로우(171mm) 보다 훨씬 크게 나타났으나 100분 경과 후에는 NSC와 1:1SSMA는 각각 35%와 23%의 플로우 감소율을 나타내어 플

로우의 절대값은 거의 비슷하였다. 5:1SSMA의 경우는 초기에 224mm의 큰 플로우값을 나타내었고 100분 경과 후에는 157mm로 30%의 플로우 감소율을 나타내었다.

한편 공중합체를 각각 1.0%씩 첨가한 경우 (Fig. 6)를 살펴보면 배합 직후 NSC의 플로우는 209mm, 1:1SSMA는 212mm, 5:1SSMA의 경우 230mm를 나타내었다. Fig. 6에서 알수 있는 바와 같이 SSMA는 1시간까지는 매우 높은 슬럼프 유지율을 나타냈다. 즉, 5:1SSMA와 1:1SSMA는 1시간후 95%의 슬럼프를 유지하였고 NSC는 1시간후에 87%의 슬럼프를 유지하였다. 또한 100분 경과 후 NSC의 플로우(169mm)는 19% 감소하였고 1:1SSMA(184mm)와 5:1SSMA(193mm)는 각각 13%와 16% 감소 하였다. 즉 스티렌 함량이 72%인 5:1SSMA는 100분 후에도 84%의 플로우 유지율을 나타내었다. NSC가 빠른 플로우 감소율을 나타내는 것은 시멘트 입자표면에 흡착후 강한 정전기적 반발력을 발현시키는 술포산기( $-SO_3^-$ )가 시멘트의 수화반응시 용출되는  $Ca^{2+}$  이온과 염을 형성하거나 다른 수화물과의 화학반응에 의해 시멘트 입자표면으로 부터 합성고분자들이 급속도로 탈리됨으로써 플로우의 경시변화가 급격히 일어나는 것으로 추정된다<sup>(10,11)</sup>. 또한 시멘트의 수화반응이 진행됨에 따라 발생하는 다량의 수화물로 인하여 시멘트 입자의 비표면적이 증가하게 되어 시멘트 입자에 대한 합성고분자의 비흡착 부분이 커지는 흡착분율 감소현상이 야기될 수 있다. 이로 인해 시멘트 입자 상호간의 정전기적 반발력이 저하됨으로서 급격한 유동성 손실을 일으키게 된다.

술포산( $SO_3^-$ ) 만에 의한 정전기적 반발력에 의존하는 NSC와는 달리 5:1SSMA의 경우 서로 가깝게 인접하고 있는 두분자의 카르복실기( $COO^-$ )가 시멘트 수화물에 선택적으로 흡착되어 불용성 염( $(COO^-)_2 Ca^{2+}$ )에 의한 피막을 형성하고 이것이 시멘트 수화반응을 지연시키는 것으로 생각된다. 또한 고분자사의 측쇄에  $SO_3^-$  와  $COO^-$  가 교대로 혹은 불규칙하게 결합되어 있어 loop형 또는 loop-tail 형의 흡착형태를 취하여 정전기적 반발력과 함께 고분자사의 입체반발효과에 의해 시멘트의 분산성이 잘 유지된다고 생각된다<sup>(12,13)</sup>.

### 3.5 경화 시멘트 모르타르의 강도

시멘트 모르타르의 강도실험을 위해 C:S를 1:2로 하고 합성고분자를 시멘트 중량에 대하여 0.5% 첨가하였다. 그리고 물의 양을 조절하여 플로우를 110~115mm로 맞추어 시멘트 모르타르 시험체를 제조하였다. Table 8에는 시험체의 배합비와 사용된 물의 양 그리고 시멘트 모르타르의 플로우를 나타내고 있다. Fig. 7에는 경화시멘트 모르타르의 28일 압축강도를 나타내었다. Plain의 경우 W/C가 35% 이었으나 5:1SSMA를 첨가했을 때는 시멘트 모르타르의 유동성이 증가하여 W/C를 27%까지 낮출 수 있었다. 또한 1:1SSMA의 경우에서도 유동성 증가에 따라 W/C를 30%까지 낮출 수 있었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 Plain의 28일

Table 8 Formulation recipe of cement mortar for compressive strength test

Designation	Cement/Sand (Weight Ratio)	Water/Cement ratio(%)	Unit Weight(KG/M <sup>3</sup> )				Flow (mm)
			Water	Cement	Sand	Polymer	
Plain	1 : 2	35	160	457	914	0	112
1:1SSMA	1 : 2	30	132	457	914	2.285	113
5:1SSMA	1 : 2	27	124	457	914	2.285	114

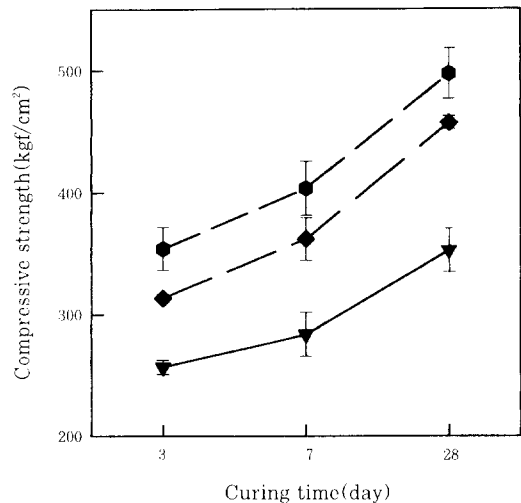


Fig. 7 Compressive strength of hardened cement mortar mixed with polymer as a function of curing time: ● : plain, ■ : 1:1SSMA, ▲ : 5:1SSMA, (C:S = 1:2, polymer = 0.5% flow = 112 - 114mm)



압축강도는 353kgf/cm<sup>2</sup>를 나타내었으나 5:1SSMA는 높은 감수율에 의해 497 kgf/cm<sup>2</sup>를 나타내어 결국 41%의 강도증가 효과를 나타내었다. 한편 1:1SSMA는 457kgf/cm<sup>2</sup>로 29%의 강도증가를 나타내었다. 이러한 압축강도의 증가는 첨가된 합성고분자가 시멘트 입자를 잘 분산시켜 동일 작업성을 얻는데 필요한 물의 양을 대폭 감소시켰기 때문이다.

#### 4. 결 론

이상의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Feed 조성을 달리하여 합성한 스티렌-무수말레인산 공중합체(SMA)를 황산화하여 화학조성이 다른 수용성 공중합체(1:1SSMA, 5:1SSMA)를 제조할 수 있었다.
- 2) 시멘트 모르타르에 합성고분자를 첨가하여 플로우 실험을 행한 결과, 5:1SSMA는 1:1SSMA 보다 훨씬 큰 플로우 값을 나타내었다.
- 3) 시멘트 모르타르에 합성고분자를 시멘트에 대해 1% 첨가했을 때 5:1SSMA 및 1:1SSMA는 높은 플로우 유지율을 나타내었다.
- 4) 시멘트 모르타르에 합성고분자를 0.5% 첨가한 경화시멘트 모르타르의 28일 압축강도 실험결과, 5:1SSMA는 첨가하지 않은 것보다 41%의 강도증가를 나타내었고 1:1SSMA는 29%의 증가를 나타내었다.
- 5) 본 연구에서 제조된 5:1SSMA는 높은 플로우 및 플로우 유지율을 나타내어 새로운 고성능 감수제로서 크게 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 연구비 및 동양중앙연구소의 지원에 의해 수행되었기에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. ACI Journal, May-June, 297-327 (1989).
2. シ-エムシ-, "新・コンクリート用混和材料, 技術と市場", (1988).
3. Rixom, M. R. : Chemical Admixtures for Concrete, London E. & F. Spon Ltd., (1978).
4. 김무한, "건축재료학" p.195 (1982).
5. 兒玉 和己, 岡澤 知 セメント・コンクリート, 546, 24-32 (1992).
6. KS F 2560, "콘크리트용 화학 혼화제".
7. KS F 1004, "콘크리트 용어".
8. 김화중, 강인규, 김성훈, 김우성, 권영도, "카르본산계 고성능감수제의 제조 및 그들의 시멘트 흡착성(Ⅰ)", 한국콘크리트학회논문집 제 7권 2호, 175 (1995).
9. 김화중, 강인규, 권영도, 김우성, 황재현, 김원기, 박기청, "카르본산계 고성능감수제를 첨가한 시멘트 모르타르의 유동특성(Ⅱ)", 한국콘크리트학회 논문집 제 7권 3호, 156 (1995).
10. S.Nagataki, E. sakai, T. Takeuchi, Cement and Concrete Research, Vol. 14, 631-638 (1984).
11. M. Pauri, G. Ferrari and M. Collepardi, Cement and Concrete Research, Vol. 13, 61-68(1983).
12. K. Ozawa, M. Kunishima, K. Okamura, The Second East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering & Costruction, 61-66 (1989)
13. 高橋彰, 日本高分子學會東海シンポジウム, 1-4 (1990).

(접수일자 : 1996. 5. 8)