

시멘트 혼화용 폴리머 합성과 그 응용에 관한 연구 (Ⅱ) - 아크릴공중합체를 이용한 시멘트 모르타르의 방수성 -

김 흥 대 · 김 영 근 · 김 승 진 · 박 흥 수*

한국건설자재시험연구원, *명지대학교 화학공학과
(1996년 2월 27일 접수, 1996년 5월 30일 채택)

The Study on Synthesis and Application of Polymer Dispersion for Cement Modifier (Ⅱ) - The Waterproofing Effect of Cement Mortar using Acrylic Copolymer -

Hong-Dai Kim, Young-Geun Kim, Seung-Jin Kim, and Hong-Soo Park

Korea Institute of Construction Materials, Seoul 152-023, Korea
*Dept. of Chem Eng., Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea
(Received February 27, 1996, Accepted May 30, 1996)

요 약 : 긴 탄화수소를 함유한 alkylmethacrylate와 2-dimethylaminoethyl methacrylate로부터 아크릴공중합체를 합성하고, 물에 쉽게 유화시키기 위하여 아세트산으로 양이온화하여 아세트화 아크릴공중합체를 합성하였다. 아세트화 아크릴공중합체는 물에 완전히 유화가 가능하였고, 물에대한 유화 안정성이 증진되었다. 위에서 합성한 아세트화 아크릴 공중합체에 sodium gluconate, oleic acid, triethanolamine을 브렌딩하여 시멘트 혼화용 폴리머(PDCM-PSD)를 제조하였다. 제조된 시멘트 혼화용 폴리머를 가지고 응용실험을 한 결과 우수한 분산, 방수효과(0.3~0.5)를 확인하였다.

Abstract: Acrylic copolymer was synthesized from 2-dimethylaminoethyl methacrylate and alkylmethacrylate containing long chain hydrocarbon group. To facilitate emulsification in water, acrylic copolymer was treated with acetic acid, and therefore acetated acrylic copolymer was produced. Acetated acrylic copolymer was perfectly emulsified in water and showed increased emulsion stability. Polymer as a cement dispersion agent(PDCM-PSD) was prepared by blending the newly synthesized acetated acrylic copolymer with sodium gluconate, oleic acid, and triethanolamine. The applicability of the blended polymer was examined, and it was found that the effects of dispersion and water-proof(0.3~0.5) were excellent.

1. 서 론

일반적으로 시멘트는 고분자 재료나 금속재료와 달리 원료가 풍부하고 제조에 필요한 에너지가 높지 않으며, 가격이 저렴하여 건축구조재료로 오랫동안 각광을 받아왔다. 그러나 최근 여러 분야에서 신소재,

첨단 소재, 신물질, 신기술 등의 용어가 자주 사용되면서 건설분야에서도 고성능, 고기능성 재료 및 기술 개발을 필요로 하게 되었다. 건설재료 복합체 개발이 종래의 시멘트 단일 소재로써의 단점을 개선하기 위하여, 폴리머콘크리트 복합체[1], 섬유보강콘크리트[2, 3], 경량 폴리머콘크리트[4, 5] 개발에 대한 연

구가 행해지고 있으며, 이러한 첨단재료나 기술의 개발은 우주개발, 원자력 개발, 대심도 지하 개발을 위해서는 필연적으로 그 개발이 서둘러지지 않으면 안 되게 되었다.

또한 환경오염, 염해, 중성화알칼리 반응 등으로 인한 철근 콘크리트 구조물의 조기노화[6] 문제가 사회적으로 큰 문제가 대두되기 시작하여 고내구성 콘크리트의 개발이 필요로 하게 되었다. 콘크리트 구조물의 이러한 노화를 방지 하기 위해서는 콘크리트 구조체 내부로 침투되는 유해물질을 막기 위한 고성능 방수제 개발, 콘크리트 자체의 개질 혹은 보수공법의 개발, 고성능보수재료의 개발[7]에 대한 연구가 시급한 실정이다. 특히 이러한 방수성은 콘크리트의 수조·도수조·지하구조물·댐·탱크·육상등에서 뿐만 아니라, 일반구조물에 있어서도 백화현상 및 중성화를 방지하고, 내후성·내약품성등을 향상시키기 위해 필수적으로 요구되는 성질이다. 일반적으로 방수제가 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 방수성을 높이는 메카니즘은 다음과 같다[8].

① 시멘트의 수화반응을 촉진시켜 공극을 조기에 충전시킨다.

② 시멘트의 수화반응에 의해서 생성되는 가용물질을 불용화하거나 발수성염을 형성시켜 공극을 충전시킨다.

③ 미세한 물질을 혼입하여 공극을 물리적으로 충전시킨다.

④ 발수성물질을 혼입하여 공극을 물리적으로 충전시킨다.

시멘트 혼화용 폴리머가 방수제로 사용되기 위해서는 강알칼리성인 시멘트와 상용성이 선행되어야 하는 게 가장 중요하며, 고분자물질의 선정에 신중을 기해야 한다. 아크릴계 공중합체들은 최근 브랜드용 복합재료로써 사용되고 있으며, 물에 대한 용해내지 유화가 어려워 공업적 응용면이 한정되는 결점을 가지고 있으나, 장점으로는 내유성, 내후성이 우수하고 더욱이 관능성기를 가지고 있어 극성기를 임의로 도입할

수 있는 장점이 있다[9]. 그리고 아크릴계수지의 단점의 해결은 아크릴계 공중합체들을 양이온화시켜 수용성물질로 개질하여 방수제 모체수지로 사용한다면 단점이 해결될 것으로 생각된다.

따라서, 앞서 투고한 Poly[DMA-co-DAMA]에멜전을 이용한 시멘트 모르타르의 방수성에 관한 연구에 이어, 본 연구에서는 접착제분야[10]에서 많이 쓰이는 알킬메타아크릴레이트를 친유성의 비닐모노머인 2-디메틸아미노에틸메타아크릴레이트와 여러 비율로 용액을 중합시켜 아크릴공중합체를 얻고 물에 유화분산시키기 위해서 아세트산으로 양이온화[11]시키고, 방수특성 및 시멘트와 상용화를 위해 sodium gluconate, oleic acid, triethanol amine을 브랜딩하여 시멘트 혼화용 폴리머 [PDCM-PSD]를 제조하였다. 또한 방수제로서의 응용 가능성을 검토하기 위하여 폴리머 혼입 시멘트 모르타르 시험방법[12]을 이용하여 복합체를 제조하고 그 물성과 미세구조를 조사·검토하여 콘크리트 폴리머 복합체 개발 응용에 대한 기초 연구로써 본 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 합성실험

2.1.1. 시 약

Stearyl methacrylate(SMA), 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA)는 일본 Tokyo Kasei Kogyo 사제 1급시약을 묽은 아황산 나트륨 수용액, 5% 수산화나트륨 수용액의 순서로 세정하고서 무수황산나트륨상에서 24시간 건조후 40°C, 50mmHg하에서 증류하였다. α, α' -azobisisobutyronitrile(AIBN)은 일본 Wako사제 1급 시약을, oleic acid와 triethanolamine은 국산공업용 시약을 그대로 사용하였다.

2.1.2. 시 료

본 실험에서 사용된 시멘트는 국산 S사 포틀랜드 시멘트이며 그 물리적 성질과 화학 조성은 Table 1,

Table 1. Physical Properties of Portland Cement

Raw Material	Setting Time		Soundness (%)	Fineness (cm ² /g)	Compressive strength (Kg/cm ²)		
	Initial (min.)	Final (hr : min)			3days	7days	28days
Portland cement(Type 1)	260	6 : 45	0.10	3200	200	285	375

Table 2. Chemical Properties of Portland Cement

	(wt.%)							
Com- position	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO	Ig- loss	Total
Wt %	21.0	6.4	3.1	3.4	2.2	61.5	1.4	99

2와 같고, 골재로써 모래는 주문진산 표준사(KSL-5100)를 각각 사용하였다.

2. 1. 3. 공중합체의 합성

공중합체의 대표적 합성법을 Table 3에 나타내었다. 200ml 4구 플라스크에 SMA 30.1g(0.098mol)과 DAMA 15.0g(0.081g)을 넣고 개시제 AIBN 0.5g을 톨루엔 25ml에 용해시킨것을 가한후, 질소분위기하에서 70℃에서 4시간 용액 중합시켜서 투명한 연노랑색의 점조액상 공중합체 poly(SMA-co-DAMA)를 얻었다. 합성된 PSD를 2배량의 톨루엔에 용해시킨후 다량의 메탄올로써 침전시켜 35℃, 4mmHg에서 48시간 건조시켰다.

2. 1. 4. 공중합체의 양이온화

이것의 대표적 합성법은 다음과 같다.(Table 4) 200ml 4구 플라스크에 앞에서 합성된 공중합체 PSD-4 (Table 3) 26.2g을 넣고 아세트산 3.6g을 70℃에서 30분간 적하시킨후 같은 온도에서 1시간 숙성시켜 투명한 담황색의 점조액상 PSD의 양이온화물(PSDC)를 얻었다. PSDC의 정제는 공중합체의 합성시와 같은 방법으로 하였다.

2. 1. 5. 합성물의 확인

IR분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 Infrared Spectrophotometer(JASCO-810형)를 사용하였고, NMR분광분석은 용매로서 CDCl₂/TMS를 사용하여 Varian EM-360(60MHz) NMR Spectrometer로 분석하였다. 분자량은 용매를 THF를 사용하여 Waters사제 Gel Permeation Chromatography(GPC-150형)를 사용하여 측정하였다.

2. 1. 6. 시멘트 혼화용 폴리머의 제조

앞에서 합성한 공중합체의 양이온화물(PSDC-2) 25g을 2000ml 삼각플라스크에 넣고 80℃의 물을 가하여 50Wt% 수용액으로 만든 다음, 여기에 oleic acid 20g과 80℃온수 500ml를 가한후 고속으로 교

반하면서 triethanolamine 5.2g을 서서히 적하하고 30분동안 교반 숙성시킨 다음 sodium gluconate 5g을 첨가하여 전체용액이 1500ml가 되도록 물을 첨가하여 점도 1.3~2.0cP의 균일한 유점조액상 시멘트혼화용 폴리머 방수제(PDCM-PSD)를 제조하였다.

2. 2. 응용실험

2. 2. 1. PDCM-PSD를 혼합한 페이스트의 분산력 시험

혼화용 폴리머(PDCM-PSD)의 분산력은 침적체적(Sedimentation Volume)을 측정하여 구하였다. 침적체적의 측정은 500ml 매스실린더에 물, 시멘트비 W/C=10.0의 suspension을 만들고 PDCM-PSD를 물량의 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2wt%를 첨가하여 약 1분간 흔들어 준후 실린더를 수직으로 세워놓고 15분간격으로 3시간까지 침적체적을 측정하였다.

2. 2. 2. 응결시간 및 안정도 시험

응결시간은 시멘트와 물 및 PDCM-PSD를 혼합하여 KSL-5103(겔모아침에 의한 시멘트의 응결시간 측정방법)에 의해 초결과 종결시간을 측정하였으며, 안정성시험은 KSF-2451에 따라 시험체를 제작하여 습기함(온도20±3℃, 습도 80%이상)속에서 24시간 저장한 시험체 2개를 유리관을 붙인 그대로, 찌는 용기물속에 넣고 천천히 가열하여 약 90분간 쪄서 자연적으로 식힌후 팽창의 균열성 또는 비틀림유무를 검사하였다.

2. 2. 3. 압축강도 측정

압축강도 측정용 시편의 제작은 시멘트와 물 및 PDCM-PSD를 KSL-5109(수경성 시멘트반죽및 모르터의 기계적 혼합방법)에 따라 혼합하였고, 이때 혼합수량의 결정은 PDCM-PSD가 함유된 물의 량을 포함하여, 시멘트 시험용 플로우 테이블 시험방법(KSL-5111)에 의해 플로우값이 110±5%가 되도록 혼합수량을 첨가하였으며, 수경성 시멘트 모르터 압축강도 시험방법(KSL-5105)에 따라 습기함에서 48시간 재령시킨후 탈형하고, 19일간 양생시킨후 습기함에서 꺼내어 7일동안 대기중에서 건조양생하였다. 제작된 시험체를 일본 Model 4204, Instron을 사용하여 KSL-5105에 따라 PDCM-PSD를 혼합한것과 혼합하지 않는 것의 각각 3개에 대한 평균치를 구하여 강도(%)를 측정하였다.

Table 3. Polymerization Conditions and Physical Properties of PSD

Products	[SMA]*	Initiator	Toluene	Temp.	Time	Conversion	Stability in water
	[DAMA]	g	ml	(°C)	(hrs)	(%)	
PSD-1	1.0	BPO 0.5	25	70	4	68	completely emulsified
PSD-2	1.0	AIBN 0.5	25	70	4	76	completely emulsified
PSD-3	0.9	AIBN 0.5	25	70	4	82	partially emulsified
PSD-4	1.1	AIBN 0.5	25	70	4	81	completely emulsified
PSD-5	1.2	AIBN 0.5	25	70	4	77	partially emulsified
PSD-6	1.3	AIBN 0.5	25	70	4	72	partially emulsified
PSD-7	0.8	AIBN 0.5	25	70	4	75	completely separated
PSD-8	1.1	AIBN 0.5	25	60	5	51	completely emulsified
PSD-9	1.1	AIBN 0.5	25	60	10	67	completely emulsified
PSD-10	1.1	AIBN 0.5	25	80	4	81	partially separated
PSD-11	1.1	AIBN 0.5	25	100	5	80	completely separated
PSD-12	1.1	AIBN 0.5	-	70	4	53	completely separated

*Rate of molar concentration

2.2.4. 흡수비 및 투수비 측정

흡수율의 측정은 KSF-2451에 따라 2.2.3에서 제조한 시편을 습기함에서 꺼낸다음 24시간 동안 80°C로 건조시키고, 2cm 깊이로 수중에 담근다음 1시간, 5시간, 24시간마다 꺼내서 침수부분의 수분을 닦아내고 즉시 무게를 칭량하여 침전전의 무게와 침전후의 무게 변화로부터 흡수율을 측정하여 흡수비를 구하였다. 또한 투수비의 측정은 KSF-2451에 따라 성형된 시편을 모르터 투수도 시험기를 이용하여 0.1Kg/cm²과 3Kg/cm²의 수압을 1시간동안 가한후의 투수량 및 투수비를 측정하였다.

2.2.5. X-Ray 분석 및 전자현미경 관찰

일본 Geigerflex Rikagu사의 XRD(Model : Enraf FR 590)를 사용하여 시멘트와 물(PDCM-PSD를 0, 2.5, 5, 10% 혼합)을 W/C=0.5로 수화시킨 경화체를 분석하였다. 또한 주사 전자현미경인 Akashi Model DS 130를 이용하여 미세구조를 비교 관찰하였다.

2.2.6. 내화학성 실험 및 기공률측정

염산 및 황산에 대한 저항성을 측정하기 위하여 28일 양생한 각 시편을 0.1N 농도의 산용액에 1주일간 처리후 그 무게 변화를 24시간단위로 관찰하였다. 또한 모르터 경화체를 Mercury Intrusion Porosimetry (evacuation pressure; 40μmHg, evacuation time; 5min, mercury filling pressure; 1.0186psi,

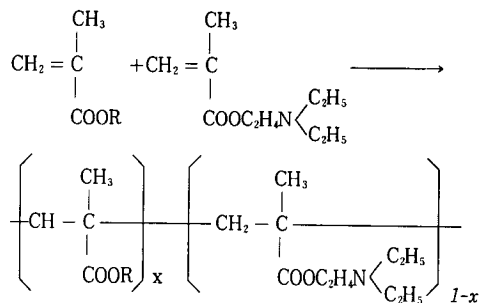
equilibrium time; 10sec, range; 0.0030~300μm)를 사용하여 pore size distribution을 측정하여 기공률과 방수성과의 상관관계를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합체의 합성조건 변화

모노머 SMA 및 DAMA는 친유성기와 친수성기를 함께 지니고 있는 연화점이 극히 낮고[13], SAM 단중합체는 Tg[14]가 -100.15°C로서 자체내 탄소수가 많기 때문에 취하점이 낮고 극도의 가소성을 나타낸다. 또한 DAMA단중합체는 Tg[15]가 15.85~23.85°C인 친유성이 비닐모노머로서 양이온화시켜 수용화가 가능하여 고분자 응집체로 많이 이용된다[11].

PSD의 합성은 Scheme 1의 식으로 표시된다.



Scheme 1. Synthesis of PSD.

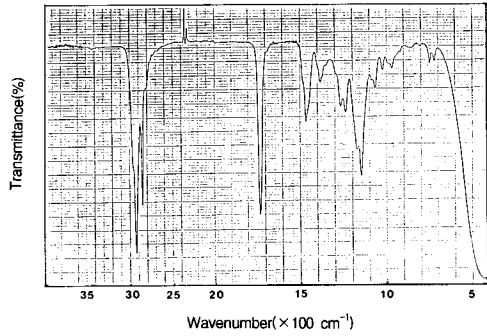


Fig. 1. IR Spectrum of PSD-4.

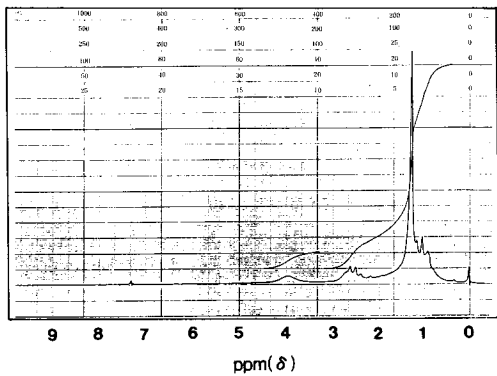


Fig. 2. NMR Spectrum of PSD-4.

Scheme 1에서와 같이 반응이 개시되면 아크릴 모노머끼리 긴 사슬의 공중합체를 형성하고, PSD합성에 있어서 반응조건, 전하율 등의 결과를 Table 3에 표시하였다.

Table 3에서 PSD-1과 -2는 [SMA]/[DAMA]물농도비를 1.0으로 하고 개시제종류의 변화에 따른 결과인데, 개시제는 BPO보다 AIBN쪽이 좋았고 전하율은 비교적 저하되었으나 물에는 완전 유화되었다. PSD-4는 물농도비가 1.1로서 SMA쪽을 조금더 취했는데 전하율도 비교적 증가되었고 물에 완전히 유화되었다. PSD-7은 물에 완전 분리되어 수용액의 안정성이 불량하였다. 여기서 반응물의 몰비를 서로 비교해보면 DAMA가 SMA보다 반응성이 큼을 뜻하는데, 이것은 SMA에는 비극성인 C₁₈의 긴 친유기를 보유하고 있는데 반하여 DAMA에는 극성기만 질소 원자를 갖고 있으며 친유성기가 적기때문이라고 생각된다. PSD-8과 -9는 저온에서 장시간 반응시켜도 유화안정성은 양호하나 낮은 전하율을 나타내었고,

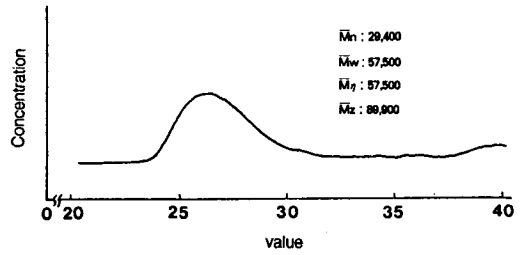


Fig. 3. Molecular weight distribution curve for PSD-4 determined by GPC.

PSD-10과 -11은 고온에서 반응시킨 것인데 수용액 안정성이 불량하여 부분분리 및 완전 분리현상이 나타났으며, PSD-12는 무용제하에서 반응시킨 것인데 물에 완전 분리되었다.

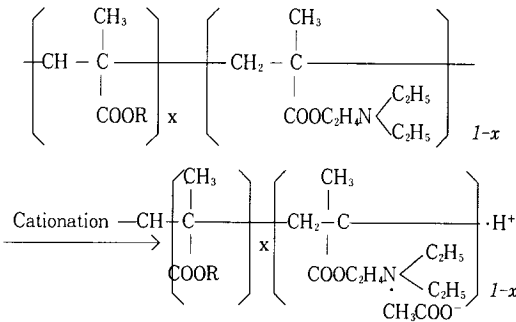
한편, Fig. 1에 PSD-4의 IR스펙트럼을 표시했는데 긴사슬의 지방산 알킬기의 ν_{C-H} 흡수가 2920cm^{-1} 와 2850cm^{-1} 에, δ_{C-H_2} 흡수대가 1460cm^{-1} , δ_{CH_3} 흡수대가 1380cm^{-1} 부근에 각각 존재하고, 아크릴레이트의 $\nu_{C=O}$ 흡수대가 1270cm^{-1} 에 나타남을 미루어 아크릴의 에스테르기가 존재함을 확인 할 수가 있었다. 또한 지방족 아민의 약한 C-N 흡수가 1240cm^{-1} 에, $N(CH_3)_3$ 기의 흡수대가 970cm^{-1} 에 나타남으로서 공중합체 내에 질소기가 들어 있음을 확인 할 수 있었으며, 720cm^{-1} 에서 나타난 강한 흡수대는 $-(CH_2)_n$ 에서 $n=4$ 이상의 긴사슬형에서 형성한다고 밝힌 Tuot 등[16]과 Thompson 등[17]의 이론과 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 PSD-4의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 화학적 이동과 적분비로부터 $\delta 0.7 \sim 1.4\text{ppm}$ 에서 지방족계의 메틸기 및 에틸기에 기인된 다중선 피이크, $\delta 2.5\text{ppm}$ 에서 $-R_2N-CH_2$ 의 피이크 및 $\delta 3.72\text{ppm}$ 에서 아크릴레이트의 에스테르기에 기인된 흡수피이크가 나타나 있는 것으로 보아 공중합체를 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 GPC측정 결과인데, 일반적으로 M_w/M_n 값[18-20]이 큰 폴리머일수록 분자량 분포가 넓어지나, PSD-4의 M_w/M_n 값이 1.96이지만 분자량의 분포가 넓게 나타났는데, 이것은 생성된 폴리머가 비록 공중합체이지만 폴리머인 PSD의 결사슬에 지방산 알킬기인 긴사슬의 친유성기를 갖고 있기 때문인 것으로 추정되어진다.

Table 4. Reaction Condition of Cationation of Copolymer

Products	Materials		Reaction		Yield (%)	Stability in water solution at -5°C
	Copolymer g	AcOH g	Temp. (°C)	Time (min)		
PSDC-1	PSD-3 26.2	3.6	70	60	93.8	completely emulsified
PSDC-2	PSD-4 26.2	3.6	70	60	90.5	completely emulsified
PSDC-3	PSD-7 26.2	3.6	70	60	88.6	partially emulsified



Scheme 2. Synthesis of PSDC.

3.2. 공중합체의 양이온화 합성조건 변화

PSDC의 합성은 Scheme 2의 일반식으로 표시되며, PSD를 양이온화 시킨 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4의 공중합체 PSD와 그의 양이온화물 PSDC의 수용액상태에서 유화안정성을 비교해보면 Table 3의 PSD-3의 부분유화와 PSD-7의 완전분리가 Table 4에서는 각각 완전유화와 부분유화로 나타났다. 이러한 현상은 공중합체를 양이온화시킴으로서 물에 대한 용해도가 증가되었음을 나타낸것으로, 역으로 볼때 양이온화가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

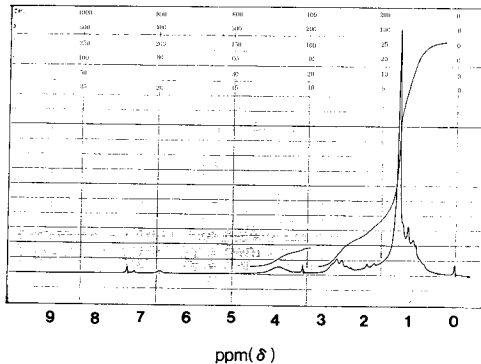


Fig. 4. NMR Spectrum of PSDC-2.

PSDC-3은 공중합체로 쓰인 PSD-7가 SMA/DAMA 반응물 비 0.8로서 반응성이 큰 DAMA에 극성기인 질소 원자를 갖고 있으며 친유성기가 적기 때문에 양이온화 후에도 완전유화가 나타나지않고 부분유화 현상을 나타내어 시멘트 혼화용 폴리머 분산제로 사용할 수가 없었다.

Fig. 4는 양이온화된 PSDC-2의 NMR 스펙트럼인데, Fig. 2와 비교해보면 Fig. 2에 없는 피크, 즉 δ 2.0ppm과 δ3.4ppm에서 아세테이트에 기인된 피크 [21]가 새로이 나타난 것으로 미루어 공중합체의 양이온화가 이루어졌음을 확인할 수가 있었다.

3.3. PDCM-PSD를 혼합한 페이스트 및 모르타의 물성

3.3.1. PDCM-PSD의 첨가에 의한 분산력 측정

시멘트 혼화용 폴리머(PDCM-PSD)의 분산력을 침적체적(Sedimentation Volume)으로 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 포틀랜드 시멘트의 단미인 경우, 입자의 대부분은 약 25분 이내에 침강하는데 이것은 시멘트 입자의 비중(ρ = 3.14)과 계속적인 브라운 운동에 의한 입자상호간의 응집에 기인한 것으로 생각된다. PDCM-PSD의 첨가의 경우 첨가량에 따라 침적체적이 감소되는것을 알수있는데, 침적체적이 작다는것은 곧 분산상태를 나타내기때문[22]에 PDCM-PSD가 첨가되면 입자사이가 응집에서 분산상태로 되어지는 것으로 생각된다.

또 PDCM-PSD가 고분자물질로써 첨가되면 25분 뒤에도 침강이 계속되어지고 있으나, 약 1.2% 이상에서는 첨가량에 따라 침강체적변화가 거의 변화지 않았다. 따라서 본 연구에서는 양이온화된 공중합체 주쇄 C-H는 시멘트가 수화반응시 시멘트 입자를 소수성 막으로 둘러싸게 되며 용액의 접촉각을 크게 하여 기포를 주어 감수등의 역할을 부여하며, 경화후에는 물과의 접촉각을 증대하여 발수성을 부여하는 역할을 하는 것으로 생각된다. 시멘트 입자의 표면은 SiO⁻기가 존재하므로 본래 음전하를 가지고 있지만,

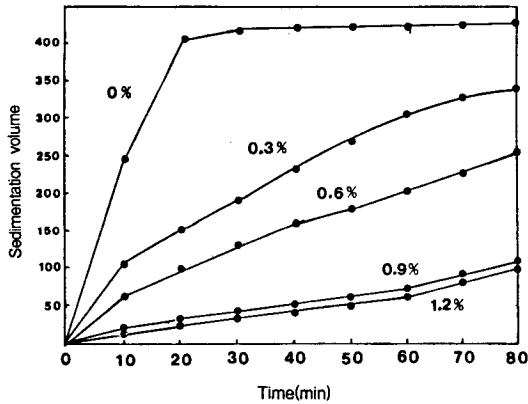


Fig. 5. Dispersion of ordinary portland cement with added various amount of PDCM-PSD solution. (Temp. : 23°C, W/C=10.0)

시멘트가 수중에 분산되면 Ca^{2+} 이온이 표면에 흡착하여 정전하가 역으로 변환된다. 따라서 Ca^{2+} 이온이 시멘트 입자표면의 전위 결정이온으로 된다[23]. Scheme 2의 식에서와 같이 PSDC자체의 이온과의 화학적인 결합을 유도하여 시멘트혼화용 폴리머로서의 상용성을 증대시킬 것으로 생각된다.

3.3.2. 응결시간 및 안정성 측정

PDCM-PSD가 시멘트 페이스트의 응결시간과 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 응결시간과 안정성시험을 하였으며, 그 결과는 Table 5와 같다.

일반적으로 혼화제를 시멘트에 첨가시에는 경화속도에 변화가 발생하는데, 초결(initial set)은 어느시간이 경과하면 페이스트가 경화하여 유동성이 없어지는 단계이고, 종결(setting)은 페이스트가 응결을 계속하여 마치 고체와 같은 상태로 될때까지 계속되는것을 말한다. 초결과 종결은 실용적인 면에서 중요한 의미를 가지고 있으며 유동성을 가지고 있는 기간, 즉 사용에 지장을 가져오지 않는 기간을 결정한다[25].

전반적으로 볼때 응결시간에서 장단의 차이가 있으나 큰 변화는 없으며, 건설부 표준시방서[초결:1시간, 종결10시간이내, 안정성:팽창성의 균열 비틀림 없음]기준으로 볼때 모두 이상이 없는 것으로 나타났다.

3.3.3. 강도 측정

PDCM-PSD를 시멘트 모르타에 혼합하였을때 그 강도에 미치는 영향을 검토하였다. 시멘트 혼합제

Table 5. Setting Time and Soundness of Cement Paste Mixed PDCM-PSD

Item No	Mixing ratio of water/PDCM-PSD (Volume)	Soundness	Setting Time	
			Initial (min)	Final (hr : min.)
A	non PDCM-PSD	good	260	6:40
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	6:40
G	30	good	250	6:40
H	35	good	260	6:40
I	40	good	260	6:40
J	45	good	260	6:40
K	50	good	260	6:40

의 공통된 성질은 시멘트 단일재료의 결점을 개선하는데 있으나, 그와 동시에 시멘트 자체의 성질을 떨어뜨려서는 않된다는 점이다. 방수제를 첨가한 경우 높은 분산능을 발휘하여 시멘트 입자가 충분히 분산되기 때문에 시멘트의 수화반응 촉진(포로시티 감소)과 함께 재료간의 결합력이 증가하여 강도발현을 할 수 있다.

본 연구에서는 제조한 PDCM-PSD는 Table 6에서 보는 바와 같이 모두 건설부 표준시방서[모르타; 70% 이상, 콘크리트; 85% 이상] 기준을 만족시키며, 특히 강도면에서는 PDCM-PSD를 40배 이상 희석해서 사용했을때 강도의 발현이 100%이상으로 시멘트 물성에 악성을 미치지 않으며 강도 증진 현상을 보였다.

3.3.4. 흡수비 및 투수비 측정

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

본 연구에서는 제조한 PDCM-PSD의 방수성 및 투수성은 Table 7에 나타내었으며, Table 7에서 볼때 흡수비는 건설부 표준시방서[흡수비; 0.95 이하, 투수비; 0.8이하]기준으로 볼때 0.3~0.5범위로 아주 우수한 방수성능이 입증되었다. 또한 투수비에서는 모르타용(수압 0.1 Kgf/cm², 1hr)과 콘크리트용(수압 3kgf/cm², 1hr)투수시험기를 사용하여 투수시험을 한 결과, 저압 투수시험결과는 흡수율 시험결과

Table 6. Compressive Strength of Cement Mortar Mixed PDCM-PSD

Item No	Mixing ratio of water/PDCM-PSD (Volume)	Compressive strength					
		3days		7days		28days	
		Kg/cm ²	ratio*	Kg/cm ₂	ratio*	Kg/cm ₂	ratio*
A	non PDCM-PSD	200	1.00	285	1.00	375	1.00
B	5	142	0.71	200	0.70	270	0.72
C	10	150	0.75	207	0.73	271	0.72
D	15	155	0.78	219	0.77	300	0.80
E	20	162	0.81	230	0.81	308	0.82
F	25	171	0.86	243	0.85	327	0.87
G	30	197	0.99	283	0.99	338	0.90
H	35	201	1.01	291	1.02	357	0.95
I	40	210	1.05	287	1.01	372	0.99
J	45	203	1.02	285	1.00	376	1.00
K	50	200	1.00	285	1.00	375	1.00

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

Table 7. Water Absorption and Permeability of Cement Mortar Mixed PDCM-PSD to Neat Cement Mortar

Item No	Mixing ratio of water/PDCM-PSD (Volume)	Water absorption ratio			Water permeability ratio	
		3 hours	5 hours	24 hours	Water pressure at 0.1Kg/cm ²	Water pressure at 3Kg/cm ²
A	non PDCM-PSD	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
B	5	0.32	0.38	0.42	0.33	0.51
C	10	0.32	0.39	0.42	0.35	0.51
D	15	0.33	0.40	0.43	0.35	0.53
E	20	0.34	0.40	0.45	0.36	0.53
F	25	0.34	0.40	0.46	0.37	0.54
G	30	0.35	0.41	0.47	0.37	0.54
H	35	0.35	0.41	0.47	0.37	0.54
I	40	0.35	0.41	0.47	0.37	0.54
J	45	0.36	0.42	0.47	0.39	0.55
K	50	0.40	0.44	0.50	0.40	0.56

와 비슷한 경향을 보이고 있고, 고압투수시험에서는 저압보다 투수비가 증가하고 있으나, 약 0.51~0.56로서 낮은 투수비를 보이고 있다.

3.3.5. X-Ray 분석

PDCM-PSD의 첨가량에 따른 시멘트의 수화경향을 검토하고자, 수화시키고난 후의 시멘트페이스트의 X-Ray분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 수화 28일의 경화체의 수화를 보면 PDCM-PSD의 첨가량이 2.5%, 5%일때는 무첨가와 같이 C-S-H와 ettringite

등의 수화물이 생성되고, 첨가량이 10%일때도 ettringite와 C-S-H 피크가 감소하지 않는 것으로 보아 수화방해가 일어나는 않는 것으로 생각되어 진다.

3.3.6. 내화학적 분석

0.1N-HCl, 0.1N-H₂SO₄용액에 14일간 처리한 시편의 내부식성을 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 대부분의 산은 페이스트의 성분을 가용성 염으로 화학변화시켜 시멘트 페이스트를 침식한다. PDCM-PSD를 첨가했을 때와 첨가하지 않은 시편을

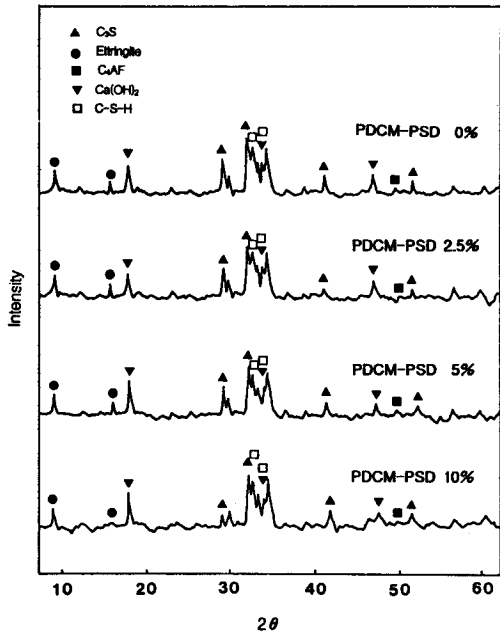


Fig. 6. XRD patterns of hydrated cement pastes with added various amount of PDCM-PSD solution and cured for 28 days at 23°C, W/C = 0.48.

0.1N-HCl 용액에서 비교해 보면 PDCM-PSD를 첨가했을 때 흡수비의 감소로 인한 산용액 접촉면적의 감소로 현저한 화학저항성을 나타내었다. 또한 0.1N-H₂SO₄ 용액에 14일간 처리한 시편의 내부식성을 측정 한 결과를 보면 역시 PDCM-PSD를 첨가한 시편의 내부식성이 현저히 증가함을 알 수 있었다. 특히 PDCM-PSD를 첨가하지 않은 시편에서는 중량의 증가현상이 나타났는데, 이것은 H₂SO₄ 용액중의 SO₄²⁻ 이온이 시멘트 구성성분이나 혹은 수화물 등과 일부 반응하여 ettringite나 cement bacillus[26] 등의 물질을 생성하면서 일어나는 현상으로 심할 경우에는 경화체 내부의 부피 팽창으로 미세한 균열생성으로 인한 강도저하 및 내구성의 저하 요인이 되기도 한다.

3.3.7. 미세구조관찰

Fig. 8는 28일 양생시킨 시멘트 파단면을 주사전 자현미경으로 관찰한 것이며, PDCM-PSD의 무첨가 시에는 침상형의 ettringite와 섬유상의 C-S-H화합물이 생성되어 있고, 큰 기공이 관찰되고 있다. 또한 (b)의 2.5%첨가시에는 방울모양으로 PDCM-PSD가

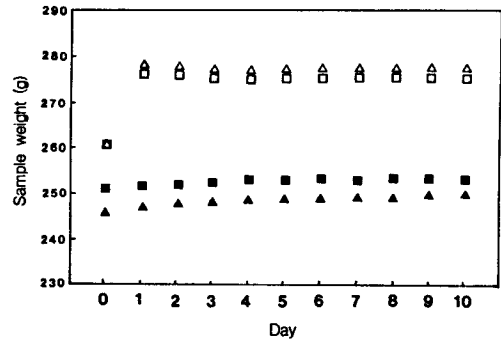


Fig. 7. Chemical stability to 0.1-N-HCl, 0.1N-H₂SO₄. (○) Basic (HCl), (●) Added 5% PDCM-PSD (HCl), (△) Basic (H₂SO₄), (▲) Added 5% PDCM-PSD (H₂SO₄).

분산되어 있는것을 확인할 수 있었고, 10%첨가시 (d)에는 완전히 수화물을 피막시키는 것을 확인할수 있었다.

이처럼 시멘트와 고분자물질간의 고액계면에 있어서 고분자물질이 여러 가지 형태로 흡착되고 있으며, 입자에 대한 흡착형태는 고분자의 종류 및 구조에 따라 다르기 때문에 유동성능에 큰 영향을 미치고, 입체적 반발력은 흡착 고분자의 구조 및 흡착형태, 또는 흡착층의 두께등에 의한 엔트로피효과로써 산출되는 값이고, 그 입체적인 반발력에 의해서 분산계의 안정성이 유지된다고 하였다[27]. 따라서 이러한 현상에 의하여 경화체의 구조를 치밀화하고, 또한 공극 사이를 발수성이 있는 물질로 충전시킴으로서 발수성과 투수성을 가지는 것으로 생각된다.

3.3.8. PDCM-PSD의 첨가량에따른 기공률변화

Fig. 9는 28일 양생시킨 시멘트 파단면을 주사전 자현미경으로 PDCM-PSD를 각각 0, 2.5, 5, 10% 용액으로 제조한 사용하여 W/C=0.5로 28일양생시킨 경화체의 기공률을 측정 한 결과이다. 실험결과를 보면 PDCM-PSD의 첨가량의 증가에 따라 10μm 이상의 공극과 10μm~0.1μm의 공극이 감소하고 있다.

모세관에 의한 흡수성은 물과 직접적으로 접촉되어 있는 부분에서 구조물에 상당히 많은 양의 물이 신속하게 흡수되는 현상으로 흡수성의 대부분을 차지한다. 구조물의 흡수성은 모세관의 직경에 따라 크게 변한다. 즉 초기 흡수속도는 모세관의 직경에 비례하여 증가하고, 흡수깊이는 모세관의 직경에 반비례한

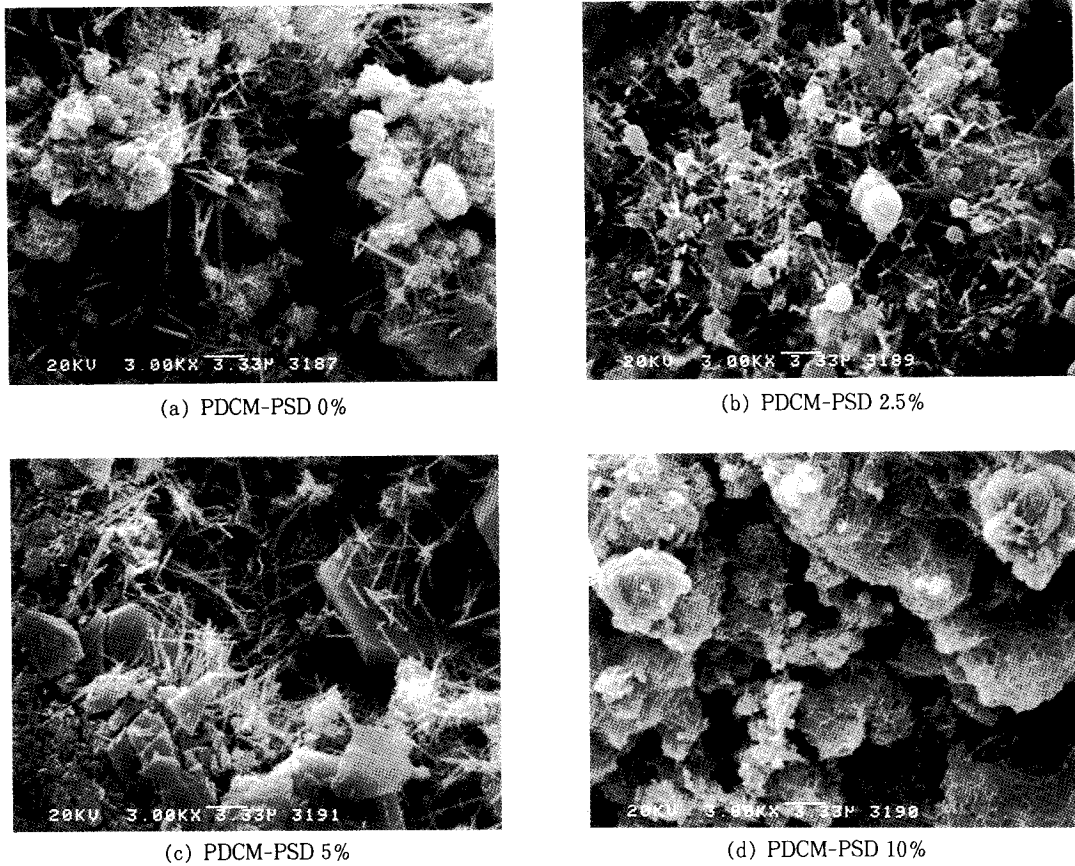


Fig. 8. SEM photographs of hydrated cement pastes with added various amount of PDCM-PSD solution and cured for 28days at 23°C, W/C=0.48.

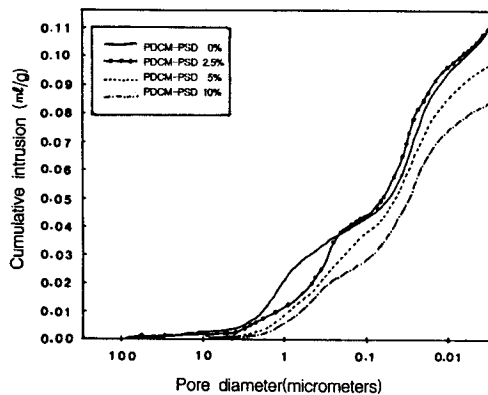


Fig. 9. Pore size distribution of hydrated cement mortars with added various amount of PDCM-PSD solution and cured for 28days at 23°C, W/C=0.48.

다. 일반시멘트는 강도를 좌우하는 $10\mu\text{m}$ 이상의 거대공극이 약간 존재하고 있으나, PDCM-PSD를 첨가할시에는 $10\mu\text{m}$ 이상의 공극과 모세관 흡수를 좌우하는 $10\sim 1\mu\text{m}$ 의 공극이 감소함으로써 모세관의 감소에 의한 방수효과와 또한 거대공극의 감소에 의한 강도증진이 일어날것으로 예측된다. 그러나 큰 강도의 증진이 일어나지 않는것은 시멘트 경화체의 결합에 PDCM-PSD가 큰 영향을 주지못한 결과로 추정되어진다.

4. 결 론

Stearyl methacrylate(SMA)모노머와 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA)모노머를 공중합

시켜 아크릴 공중합체 Poly(SMA-co-DAMA) [PSD]를 얻고 이것을 아세트산으로 양이온화시켜 물에 유화분산이 가능한 PSDC를 합성하고 여기에 sodium gluconate, oleic acid, triethanolamine등을 브랜딩하여 제조한 시멘트 혼화용 폴리머(PDCM-PSD)를 가지고 시멘트 방수제로서의 응용 가능성에 대한 시험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PSD공중합체는 [SMA]/[DAMA]의 반응몰비가 1.1, 상압 70℃에서 4시간 등의 조건에서 합성하여 \bar{M}_n 29,400, \bar{M}_w 57,500, \bar{M}_z 89,900 및 다분산도 1.95의 값을 얻을 수 있었다.
2. 양이온화 공중합체인 PSDC는 물에 완전 유화가 가능하였고, 물에 대한 유화 안정성이 증진되었다.
3. 시멘트 혼화용 폴리머인 PDCM-PSD를 가지고 제조한 시험체의 흡수비, 투수비가 0.3~0.5로 우수한 방수성을 나타내었다.
4. PDCM-PSD의 첨가량이 증가할수록 분산력의 증가로 인하여 10 μ m~0.1 μ m의 모세관공극이 감소하여 내흡수성과 내투수성이 증진됨을 알 수 있었다.
5. 내화학적 시험결과 황산용액에서 PDCM-PSD의 첨가시 ettringite생성등에 의한 시험체의 무게 변화가 거의 없었다.

참고 문헌

1. 大寶憲彦, “建設分野における 尖端材料の利用”, 日本工業材料, 第37, 12, 101-105(1989).
2. N. M. Alford and J. D. Birchall, “Fiber Toughening of MDF Cement”, *J. Mat. Sci.*, 37-45 (1985).
3. Sindney Mindess and Gary Vondran, “Properties of Reinforced with Fibrillated Polypropylene Fibers under Impact Loading”, *Cem. conc. Res.* 18, 109-115(1988).
4. S. Akihama and Suemnage, *Cement & Concret.*, 499, 38-47, July 1984.
5. Y. Ohama, K. Demura, and Y. Satol, “Development of Lightweight Carbon Fiber Reinforced Fly Ash Cement Composites”, Proceedings of International Symposium on Fiber Reinforced Concret, 16-19(1987).
6. 韓·日 共同seminar, “Development and Application of Concrete-polymer Composites”, 79-87, 全北大學校(1992).
7. 大佐吉, “新素材の動向と建設への利用指向”, 26, 4-15, 日本 コリクリト工業協會, 1988.
8. 大柄嘉彦, “高分子防水”, 149-189, 高分子 刊行會, 東京(1972).
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., Nagoya(1985).
12. C. Vipulanandan and N. Dharuajan, “Flexural behavior of polyester polymerconcrete”, *Cem. Conc. Res.*, 17, 219-230(1987).
13. K. J. Saunders, “Organic Polymer Chemistry”, 2nd ed., 125, John Wiley and Sons Inc., New York(1977).
14. M. J. Bowden and J. H. O'Donnell, *J. Polymer. Sci.*, A-1, 7, 1665(1967).
15. A. V. Tobolsky and M. C. Shen, *J. Phys. Chem.*, 67, 1886(1963).
16. Tuot Lecomte, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 216, 339 (1943).
17. Thompson and Tokington, *Proc. Roy. Soc., A* 184, 3(1945).
18. H. W. McCormick, *J. Polymer Sci.*, 41, 329 (1959).
19. H. A. Ende and J. J. Hermans, *J. Colloid Sci.*, 17, 601(1962)
20. H. Sobub, S. Nakamura, K. Murakami, and A. Kajiura, *Kobunshi Kagaku*, 19, 365(1965)
21. S. I. Sasaki, “Handbook of Proton-NMR Spectra and Data”, 1st ed., Vol.1-10, Academic Press. Inc., Tokyo(1987).
22. 坂井浴郎, 山中清二, 大門正機, “セメントの初期水和反應速度に及ぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響”, 日本化學會誌, 2, 208-213(1977).
23. E. Nagele, “The Zeta-Potential of Cement”, *Cem. Conc. Res.*, 15, 453(1985).
24. P. C. Hiemenz, “Principles of Colloid and Surface Chemistry”, 2nd Ed. New York(1987).
25. 尹在煥, “Portland Cement Paste and Concrete”, 109-117, 世進社, 서울(1994).

26. Skalny and Mindness, "Materials Science of Concrete I - II", 9-32, American Ceramic Society, Inc. Westerville, OH(1989).
27. A. Takahashi, "Interaction of Polymer Adsorbed on Particles and Processing of Colloidal Dispersings", *Ceramic Powder Science IV*, **22**, 242(1991).