유화제 및 단량체비에 따른 스티렌-부틸 아크릴레이트계 폴리머 시멘트 모르타르의 특성

조영국* · 형원길**†

*청운대학교 건축공학과, **영남대학교 건축학부

(2012년 9월 3일 접수, 2012년 10월 24일 수정, 2013년 1월 2일 채택)

Properties of Polymer Cement Mortar Based on Styrene-Butyl Acrylate according to Emulsifier and Monomer Ratios

Youngkug Jo* and Wongil Hyung**†

*Department of Architectural Engineering, Chungwoon University, Hongseong 350-701, Korea

**School of Architecture, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received September 3, 2012; Revised October 24, 2012; Accepted January 2, 2013)

초록: 본 연구는 시멘트 혼화용 폴리머를 스티렌과 부틸 아크릴레이트를 단량체로 이용하여 유화제의 첨가량을 달리하여 합성제조하고 제조된 폴리머를 시멘트 모르타르에 혼입하여 그 특성을 파악함으로써 시멘트 혼화용으로써의 사용가능성을 확인하고자 하는 기초적 실험이다. 유화제 첨가량과 단량체비를 달리하여 스티렌-부틸 아크릴레이트(styrene/butyl acrylate)계 폴리머 시멘트 모르타르의 특성은 물-시멘트 비, 공기량, 강도, 방수성 및 염화물 이온 침투저항성을 측정하여 그 특성을 파악하고자 하였다. 연구 결과 보통 시멘트 모르타르에 비해 유화제의 첨가량이 6%일 때, S/BA의 단량체비가 60:40일 때 우수한 강도특성을 나타냈으며, 방수성과 염화물 이온 침투 저항성에서는 유화제의 첨가량과 단량체비보다는 폴리머-시멘트 비에 의해 크게 개선되는 것을 알 수 있었다. 따라서 S/BA를 시멘트 혼화용으로 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르의 현장적용이 가능할 것으로 판단되었다.

Abstract: The purpose of this study is to clarify the effect of the emulsifier ratio on the properties of the polymer cement mortars based on styrene-butyl acrylate (S/BA) latexes, and to obtain necessary basic data to develop appropriate latexes for cement modifiers. The polymer dispersions for cement modifiers was synthesized using styrene and butyl acrylate. Polymer cement mortars based on S/BA latexes were prepared with various monomer and emulsifier ratios, and their water-cement ratio, air content, flexural and compressive strengths, water absorption and chloride ion penetration were tested. From the test results, the maximum flexural and compressive strengths of polymer cement mortars based on S/BA latexes were obtained at a bound styrene content of 60% and an emulsifier ratio of 6%. Also, the water absorption and chloride ion penetration depth are greatly affected by the polymer-cement ratio rather than the bound styrene and emulsifier content. Accordingly, it is judged that S/BA latexes can be used place of the conventional polymer dispersions of cement modifier.

Keywords: polymer cement mortar, emulsifier, polymerization, cement modifier.

서 론

시멘트 혼화용 폴리머는 현대 건축물에서 가장 많이 사용되고 있는 시멘트 콘크리트의 문제점을 개선할 수 있는 신재료로 널리 사용되고 있으며, 노후화된 건축물의 보수, 보강재료로도 많이 사용되고 있다. 시멘트 혼화용 폴리머는 일반 시멘트 콘크리트에 혼입하여 그 성질을 개선시키는데 목적이

있으며 강도, 부착성, 내구성 등을 개선시켜 건물의 외장재, 바닥마감재, 포장재, 장식 코팅재, 보수재 등의 용도로 많이 사용되고 있다.¹⁻⁶

폴리머 시멘트 모르타르의 강도 메카니즘은 시멘트 수화물과 폴리머 필름이 일체화된 co-matrix 상의 형성으로 설명할 수 있다. 폴리머 시멘트 모르타르는 비빔 후 수화반응이 먼저 이루어지며, 수화반응이 어느 정도 진행되면서 수화물의 경계면이나 미세균열, 그리고 시멘트와 골재 사이의 공간들을 폴리머 필름이 채우게 되는 것이 일반적인 이론이다.⁷ 폴리머 시멘트 모르타르의 강도증진에 미치는 폴리머 필름의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: beda@yu.ac.kr

역할은 크게 3가지 정도로 요약할 수 있다. 첫째는, 수화물이나 골재의 계면에서 형성되는 폴리머 필름은 이들의 결합력을 높여주며, 둘째는 연속적인 폴리머 필름이 미세균열 내에서 형성되어 폴리머 시멘트 모르타르의 강성을 높여준다. 또 시멘트 모르타르에 폴리머를 첨가함으로써 폴리머에 함유된 계면활성제의 분산작용과 볼베어링 효과, 그리고 공기량의 증가로 인한 시공성의 향상으로 물-시멘트 비가 감소하면서 강도증진효과를 가져오게 된다.⁷

시멘트 혼화용 폴리머를 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르의 성질은 혼입된 폴리머의 종류와 그 성질에 따라 많은 영향을 받으며 그 사용목적도 달라진다. 폴리머는 크게 천연 폴리머와 화학적 합성을 통해 제조된 폴리머로 나누어지는데, 천연 폴리머의 생산량 한계와 성능개선의 한계로 인해 현장에서는 주로 화학적 합성을 통해 제조된 폴리머를 많이 사용하고 있다. 화학적 합성을 통해 제조되는 폴리머의 성질은 합성하는 방법과 합성배합 조건, 즉 단량체, 유화제, 개시제 등과 같은 성분들의 종류와 첨가량 등에 의해 많은 성질의 차이를 나타내고 있어, 그 사용목적에 따라 합성 조건을 달리하여 제조되고 있다.^{8,9}

본 연구는 시멘트 혼화용 폴리머의 합성 배합조건이 폴리머 시멘트 모르타르의 성질에 미치는 영향을 파악하기 위한 기초적 실험으로써, 합성배합 조건 중, S/BA(styrene/butyl acrylate)를 단량체로 이용하여 단량체비와 유화제의 첨가량을 변화시켜 폴리머를 합성하고 이에 따른 폴리머 시멘트 모르타르의 특성을 파악하고자 하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 사용된 시멘트는 KS L5201에 규정된 보통 포틀랜드 시멘트(OPC: ordinary portland cement)를 사

Table 1. Chemical Compositions of OPC

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
21.09	4.84	63.85	3.32	3.09	1.13	0.29	2.39

Table 2. Physical Properties of OPC

Specific gravity (20 °C)	Blainess specific surface (cm ² /g)	Setting time		Compressive strength of mortar(MPa)		
		Initial set (min)	Final set (h)	3d	7d	28d
3.15	3300	240	7:00	20	23.3	38.6

Table 3. The Properties of Fine Aggregate

Max. size (mm)	Unit weight (kg/L)	Specific gravity (20 °C)	Water absorption (%)	Solid volume percentage (%)
<1.2	1.5	2.62	0.40	58.1

용하였으며 화학적 성분과 물리적 성능은 Table 1 및 Table 2와 같다. 잔골재는 규사(size : 0.25~0.6 mm)를 사용하였으며 물리적 성질은 Table 3과 같다. 시멘트 혼화용 폴리머는 본 연구에서 스티렌과 부틸 아크릴레이트를 이용하여 제조한 시멘트 혼화용 폴리머를 사용하였다. 또한 과다 공기량을 제어하기 위하여 소포제(anti-foamer, 제조사 케미우스코리아)로 실리콘계 에멀전(고형분, 30%)을 사용하였으며, 폴리머의 전고형분의 0.7%를 첨가하였다.

폴리머의 제조. 본 실험에서 사용된 폴리머를 제조하기 위하여 폴리머 합성 방법 중 하나인 유화(에멀전)중합법을 이용하였으며, 스티렌과 부틸 아크릴레이트의 단량체비를 변화시키고, 유화제의 첨가량을 5, 6, 그리고 7%로 달리하여 제조하였다. 폴리머의 최종 제조형태는 에멀전이며 목표 고형분량을 50%로 하였다. 제조방법은 유화제(emulsifier)와 개시제(initiator)를 증류수에 용해시킨 후 반응조에 넣고 반응조 안의 임펠러를 회전시키면서 온도를 80 °C까지 상승시킨 후, 단량체를 초당 한 방울씩 첨가하면서 12~24시간 동안 지속적으로 반응시켜 폴리머를 제조하였다. 반응이 이루어지는 시간 동안 반응조의 온도는 80 °C를 계속 유지하였다. 폴리머를 제조하기 위한 배합은 Table 4와 같다. 이 때 스티렌과 부틸 아크릴레이트는 일본 Junsei Chemical사의 1급 시약을 사용하였으며, 점성을 높이기 위해서 같은 회사의 methyl methacrylate(MMA)를 사용하였다. 유화제는 미국 Aldrich사의 octoxynol계 TritonX-100(TX100)과 일본 TSC사의 sodium dodecyl sulfonate(SDS)의 두 가지 종류를 같은 비율로 혼합하여 사용하였다. 개시제는 일본 Junsei Chemical사의 potassium peroxodisulfate(KPS)와 sodium hydrogen carbonate(NaHCO₃)를 사용하였으며 물은 1차 증류수를 반응 매질로 사용하였다. 폴리머 제조를 위해 단량체비를 다양하게 설정하였으나 S/BA의 단량체비가 30:70, 70:30인 경우에는 제조과정에서 gum의 과다발생과 높은 점성으로 인해 시멘트 혼화용 폴리머로 사용하기 부적합하였다. 합성된 폴리머 에멀전의 유리전이온

Table 4. Mix Proportion of Polymerization Using S/BA Monomers

Type of polymer	S:BA (%)	MAA (%)	Initiator /Monomer (%)		Emulsifier /Monomer (%)		Aim of solid content (%)
			KPS	NaHCO ₃	TX100	SDS	
5SB4*	40:60	1.8	0.4	0.4	2.5	2.5	50
5SB5	50:50	1.8	0.4	0.4	2.5	2.5	50
5SB6	60:40	1.8	0.4	0.4	2.5	2.5	50
6SB4	40:60	1.8	0.4	0.4	3.0	3.0	50
6SB5	50:50	1.8	0.4	0.4	3.0	3.0	50
6SB6	60:40	1.8	0.4	0.4	3.0	3.0	50

*5: Emulsifier content, S: Styrene, B: Butyl acrylate, 4: S/BA=40:60.

Figure 1. Glass transition temperature(T_g) of polymer emulsion.

Figure 2. Particle size distribution of polymer emulsion.

도(T_g)와 입도분포는 Figures 1, 2와 같이 단량체비에 따른 폴리머 에멀전의 성질은 Table 5와 같다. 폴리머 에멀전의 유리전이온도와 입도분포는 유화제의 첨가량보다는 단량체비에 의한 변화가 더 크게 작용하였다. 또한 유화제를 7% 혼입할 경우 모르타르의 경화가 진행되지 않아 적용실험 대상에서 제외하였다. 따라서 시멘트 혼화용 폴리머로 사용된 종류로는 S/BA의 단량체비가 40:60, 50:50, 그리고 60:40의 세 종류와 유화제 첨가율 5%와 6%를 적용하여 공시체를 제작하였다.

공시체 제작 및 양생. 폴리머 시멘트 모르타르는 KS F 2476 「실험실에서 폴리머 시멘트 모르타르를 만드는 방법」에 따라 시멘트:잔골재=1:3(중량비), 폴리머-시멘트 비(P/C; polymer-cement ratio)를 중량비로 0, 5, 10, 15 및 20%로 혼입하였다.

공기량 제어를 위해 시멘트 혼화용 폴리머의 고형분에 대

Table 5. Properties of Polymer Dispersions for Cement Modifiers

Type of polymer	Monomer ratio (S/BA), by weight	Specific gravity (20 °C)	pH (20 °C)	Total solids (%)
5SB4*	40:60	1.04	7.0	46.9
5SB5	50:50	1.04	7.0	47.5
5SB6	60:40	1.04	7.0	47.8
6SB4	40:60	1.04	7.0	47.3
6SB5	50:50	1.04	7.0	46.5
6SB6	60:40	1.04	7.0	46.7

*Styrene content of 40%.

Table 6. Mix Proportions of St/BA-Cement Mortars

Type of mortar	Cement: Sand, by weight	Polymer-cement ratio(%)	Water-cement ratio(%)	Air content (%)	Flow (mm)
Unmodified	1 : 3	0	67	3.6	167
5SB4-Modified	1 : 3	5	65	6.2	168
		10	60	7.9	170
		15	55	9.4	171
		20	52	10.2	169
5SB5-Modified	1 : 3	5	60	7.2	168
		10	56	8.4	171
		15	53	9.7	173
		20	49	10.3	169
5SB6-Modified	1 : 3	5	59	8	171
		10	55	9.1	172
		15	53	10.7	169
		20	50	11.8	173
6SB4-Modified	1 : 3	5	60	8.3	168
		10	55	9.9	172
		15	49	10.7	170
		20	44	11.5	172
6SB5-Modified	1 : 3	5	58	8.1	171
		10	53	9.5	172
		15	48	11.2	169
		20	45	12.4	172
6SB6-Modified	1 : 3	5	59	8.8	173
		10	54	10.2	172
		15	49	11.9	172
		20	44	12.8	170

해 소포제를 0.7%로 첨가하여, 40×40×160 mm의 몰드로 모든 공시체를 성형한 후, 2일간 습윤양생(20 °C, 80%R.H.)을 실시하고, 5일간 수중양생(20 °C), 그리고 21일간 기중양생

(20 °C, 50%R.H.)을 실시하여 공시체를 제작하였다. 이 때의 물-시멘트 비는 모르타르의 시공성을 고려하여 플로우(flow)가 170±5 mm의 범위가 되도록 결정하였다. 시공성은 현장에서 시멘트 모르타르를 시공하기 위한 최적의 상태를 확인하기 위해 실시하며, 현장에서 가장 사용하기 편리한 유동성의 플로우는 평균 170±5 mm를 기준으로 하고 있다. 배합표는 Table 6과 같다.

공기량 측정. 공기량은 KS F 2409(굳지 않은 콘크리트의 단위용적중량 및 공기량 시험방법)에 준하여 측정하였다.

휨강도 및 압축강도 측정. 폴리머 시멘트 모르타르의 휨 및 압축강도시험은 KS F 2477(폴리머 시멘트 모르타르의 강도 시험 방법)에 준하여 실시하였다. 휨강도를 측정하기 위한 공시체는 40×40×160 mm의 몰드에서 제작되어 28일 양생을 거쳐 100 mm 간격의 두 지점에 힌지를 두고 중앙에 하중을 가하여 측정한다. 3개 이상의 공시체의 강도를 측정하여 그 평균값으로 휨강도를 표기한다. 압축강도는 구조재료의 특성에서 가장 중요한 특성으로 보통 3개 이상의 공시체의 압축강도를 평균한 값으로 한다.

흡수율 측정. 흡수율은 KS F 2476 「폴리머 시멘트 모르타르의 시험방법」에 준하여 실시하였다. 폴리머 시멘트 모르타르의 흡수율은 먼저, 28일 동안 양생한 공시체를 건조로에서 80 °C의 온도조건하에 24시간 건조한다. 건조로에서 꺼낸 공시체의 최초 중량을 측정하고 20 °C의 수중에 48시간 동안 침지한 후 중량을 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{흡수율(\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

여기서 W_0 : 수중침지전의 공시체의 중량(g)

W_1 : 각 수중침지 시간의 공시체의 중량(g)

염화물 이온 침투깊이 측정. 염화물 이온 침투 저항성 시험은 KS F 2476 「폴리머 시멘트 모르타르의 시험방법」에

$$\text{Penetration Depth (mm)} = \frac{A + B + C + D + E + F}{6}$$

Figure 3. Cross section of specimen after chloride ion penetration test.

의하여 공시체를 14일간 20의 2.5% 염화나트륨 용액 중에 침지한 후, 공시체를 2분할하고 그 단면에 0.1% 플루오레세인나트륨 용액 및 0.1 N 질산은 용액을 분무하여 6개소의 염화물 이온 침투깊이를 측정하였다. 염화물 이온 침투깊이 측정은 외부의 유해환경에서 이물질의 침투에 대한 저항성 정도를 파악하기 위해 실시하는 것으로 측정방법은 Figure 3과 같다.

미세조직 관찰. 폴리머 시멘트 모르타르의 미세조직을 촬영하기 위하여 공시체를 양생한 후, 공시체의 표면에서 약 7×7×10 mm의 시편을 채취하여 수화반응을 정지시키기 위해 아세톤 처리를 하였다. 시편 내부에 존재하는 물을 제거하기 위하여 먼저 물과 아세톤을 3:1로 배합하여 2시간 동안 시편을 침적하고 다시 물과 아세톤을 1:1로 배합하여 1시간을 침적시킨 후, 마지막으로 아세톤만을 이용하여 30분간 침적하였다. 또 시멘트를 제거하기 위하여 3%의 염산(hydrochloric acid) 수용액에 3시간 동안 침적하고, 골재인 모래 제거를 위하여 불화수소산(hydrofluoric acid)에 1시간 동안 침적하고 24시간 동안 데시게이터 내부에서 건조처리를 하였다. 폴리머 시멘트 모르타르의 내부에 형성된 폴리머 필름의 성상을 살펴보기 위하여 전자현미경(SEM: scanning electron micro-

Figure 4. Film formation mechanism.⁷

scope)을 이용하여 관찰하였다. 폴리머 필름이 시멘트 모르타르의 공극이나 계면에서 형성됨으로써 물에 대한 저항성, 즉 방수성이나 외부 유해물질을 차단하는데 효과가 크게 나타난다. 또한 연성의 성질로 인해 폴리머 시멘트 모르타르의 휨강도 및 인장강도 증진에 많은 영향을 미친다. Figure 4는 폴리머 필름의 도막형성 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

결과 및 토론

물-시멘트 비. 물-시멘트 비(W/C; water-cement ratio)는 시멘트 모르타르나 콘크리트가 경화한 후의 강도와 내구성에 많은 영향을 주는 인자로서 물-시멘트 비가 너무 높게 되면 강도 및 내구성 저하의 원인이 되며, 너무 낮으면 시공성(workability)이 저하되어 콘크리트를 타설하기가 어렵게 된다. 따라서 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 성능을 향상시키기 위해서는 시공성을 확보하는 범위에서 최대한 물-시멘트 비를 저감시키기 위한 배합이 이루어져야 한다. 폴리머 시멘트 모르타르의 경우에는 폴리머의 혼입량이 증가할수록 에멀전 안에 존재하는 구형의 폴리머 입자들의 볼 베어링(ball bearing) 효과와 폴리머에 함유되어 있는 유화제가 다량의 미세공기를 발생시켜 시멘트 입자들의 분산을 용이하게 만들기 때문에 플로우가 증가하게 되므로, 플로우 값을 일정하게 고정하면 물-시멘트 비를 감소시킬 수 있다.¹⁰ 본 실험에서도 폴리머의 혼입에 따라 플로우가 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며 물-시멘트 비가 현저히 감소하는 경향을 보이고 있었다.

Figure 5는 S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 물-시멘트 비를 나타낸 그래프이다. S/BA 폴리머 시멘트 모르타르의 물-시멘트 비는 유화제의 첨가량이 5%보다는 6%일 때, 단량체비가 증가할수록 폴리머-시멘트 비에 따라 물-시멘트 비의 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 유화제는 다량의 공기를 발생시키는 역할을 하고 있어 유화제의 첨가량이 많을수록 시공성이 좋아지는 경향을 보이고 있다. 따라서 폴리머의 혼입량이 증가할수록 시공성이 커져 물-시멘트 비를 줄일 수 있는 효과를 가져온다. 또한 단량체비가 증가할수록 물-시멘트 비 감소폭이 커지는데 이것은 단량체비에서 연성이 높은 부틸 아크릴레이트의 함유량이 증가되어 시공성이 증진된 것으로 판단된다.¹¹

공기량. 폴리머에 함유되어 있는 유화제는 비빔 시 연행공기(entrained air)를 발생하게 된다. 이 때 발생하는 연행공기는 동결융해에 대한 저항성을 증가시켜주지만 과다한 연행공기의 발생은 오히려 강도와 내구성을 저하시킬 수 있다.¹⁰

Figure 6은 S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 공기량을 나타낸 그래프이다. 콘크리트의 품질을 확보하기 위해서는 소포제를 사용하여 공극의 원인이 되는 공기량을 감소시켜야 한다. 일반적으로 폴리머 시멘트 모르타르의 공기량은 폴리머-시멘트 비가 증가할수록 높아지는 것으로 알려져 있

Figure 5. Water-cement ratio of PCM (polymer cement mortar).

Figure 6. Air content of PCM.

지만 폴리머의 혼입량이 높을수록 소포제의 양이 증가되어 폴리머-시멘트 비가 증가할수록 공기량이 감소되는 경향을 보이기도 한다.¹¹ 본 연구결과에서는 폴리머의 혼입률이 높을수록, 즉 폴리머-시멘트 비가 높을수록 공기량이 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 유화제의 함유량이 큰 폴리머 시멘트 모르타르의 공기량이 다소 많게 나타나고 있다.

강도 특성. 폴리머 시멘트 모르타르의 강도 메커니즘은 시멘트 수화물과 폴리머 필름이 일체화된 co-matrix 상의 형성으로 설명할 수 있다. 폴리머 시멘트 모르타르는 비빔 후 수화반응이 먼저 이루어지며, 수화반응이 어느 정도 진행되면

서 수화물의 경계면이나 미세균열, 그리고 시멘트와 골재 사이의 공간들을 폴리머 필름이 채우게 되는 것이 일반적인 이론이다. 폴리머 시멘트 모르타르의 강도증진에 미치는 폴리머 필름의 역할은 크게 3가지 정도로 요약할 수 있다. 첫째는, 수화물이나 골재의 계면에서 형성되는 폴리머 필름은 이들의 결합력을 높여주며 둘째는, 연속적인 폴리머 필름이 미세균열 내에서 형성되어 폴리머 시멘트 모르타르의 강성을 높여준다.

또 시멘트 모르타르에 폴리머를 첨가함으로써 폴리머에 함유된 유화제의 분산작용과 불베어링 효과, 그리고 공기량의 증가로 인한 시공성의 향상으로 물-시멘트 비가 감소하면서 강도증진효과를 가져오게 된다.⁷ 폴리머 시멘트 모르타르의 휨강도 및 압축강도, 그리고 부착강도는 폴리머의 종류에 따라서 다소 차이가 있기는 하지만 일반적으로 압축강도보다는 휨강도 증진효과가, 폴리머-시멘트 비가 증가할수록 강도도 증진되는 것으로 알려져 있으며, 폴리머-시멘트 비가 10~20% 일 때 우수한 강도특성을 갖는 것으로 알려져 있다.^{12,13}

Figure 7은 S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 휨강도를 나타낸 그래프이다. 폴리머 시멘트 모르타르의 휨강도는 폴리머를 혼입하지 않은 보통 시멘트 모르타르에 비해 최고 1.5배의 강도증진효과를 나타내고 있으며 폴리머-시멘트 비가 증가할수록 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 경화체 내에서 폴리머 필름의 형성으로 폴리머 시멘트 모르타르의 신장률이 증진되어 탄성률이 낮아지기 때문인 것으로 알려져 있다.¹² 유화제의 첨가량에 따른 휨강도 변화를 보면 유화제 5%일 때보다는 6%일 때 전체적으로 휨강도가 우수하게 나타나고 있다. 유화제 5% 첨가 시 S/BA의 단량체비가 40:60인 경우에는 폴리머를 혼입하지 않은 보통 시멘트 모르타르에 비해 강도가 더 저하되는 결과를 나타내고 있어 시멘트 혼화용으로 사용하기 부적합한 것을 알 수 있으며, 그 외의 종류는 보통 시멘트 모르타르보다 증진된 휨강도를 나타내고 있어 시멘트 혼화용으로 사용하기 적합한 것으로 나타났다.

Figure 8은 S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 압축강도를 나타낸 그래프이다. 폴리머 시멘트 모르타르의 압축강도는 보통 시멘트 모르타르에 비해 1.2배 정도의 강도증진효과는 보이고 있으나 휨강도에 비해 증진효과가 크지 않은 것을 알 수 있다. 폴리머 시멘트 모르타르의 내부에 형성된 폴리머 필름은 자체의 인장력(strain)과 신장률(elongation)이 높게 나타나 폴리머 시멘트 모르타르의 휨강도 증진효과는 높지만 압축강도에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다. 압축강도도 휨강도와 마찬가지로 유화제의 첨가량이 6%일 때 다소 높은 강도를 나타내고 있으며, 폴리머-시멘트 비가 10%, 그리고 15%일 때 높은 강도특성을 나타내고 있다. 그러나 S/BA의 단량체비가 40:60인 경우에는 보통 시멘트 모르타르에 비해 현저히 낮은 압축강도를 나타내고 있다. 이것은 폴

Figure 7. Flexural strength of PCM.

Figure 8. Compressive strength of PCM.

리머의 합성 시 겜(gum)이 발생되어 모르타르 비빔 시 비빔의 방해와 고른 분산이 이루어지지 않아 폴리머 필름 형성이 낮고 모르타르의 편심을 유도하여 강도저하의 원인을 일으킨 것으로 판단된다.

흡수율. 보통 시멘트 모르타르는 기포에 의한 공극과 모세관 공극, 겔 공극 등과 삼투압 작용 등에 의해 구조물의 내부로 물이 침투하게 된다. 내부로 침투하는 물은 각종 유해물질을 포함하고 있어 철근의 부식을 일으키는 원인을 제공하므로 내구성과 밀접한 관계를 가지고 있다고 할 수 있으며, 폴리머 시멘트 모르타르의 내구성을 향상시키기 위해서는 흡

수율을 감소시키는 것이 중요하다. 폴리머 시멘트 모르타르는 구조체 내부에서 모세관 공극과 겔 공극과 같은 내부 공극을 폴리머 입자나 폴리머 필름이 채우면서 물이 침투할 수 있는 공극량을 감소시키게 된다. 또 폴리머 필름은 자체적으로 방수성을 가지고 있어 외부로부터의 물의 침투를 차단할 수 있는 역할을 하게 된다. 이러한 이유로 폴리머 시멘트 모르타르는 보통 시멘트 모르타르에 비해 우수한 방수성을 가지고 있어 물의 영향을 많이 받는 구조물의 벽체나 슬래브, 지하실, 욕실, 그리고 물탱크 등등의 실내의 방수재료로 사용 되는 경우가 많다.¹² 폴리머 시멘트 모르타르의 흡수율 및 투수성은 공기량과 폴리머의 종류에 따라 조금씩 차이가 있으며, 폴리머-시멘트 비에 따라서도 많은 차이를 나타내고 있다. 그러나 일반적으로 공기량과 폴리머의 종류보다는 폴리머-시멘트 비에 따라 큰 차이를 나타내고 있으며, 폴리머 시멘트 비가 증가할수록 흡수율도 감소하는 것으로 알려져 있다.¹³

Figure 9는 S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 수중 침지재령 48시간 후의 흡수율을 나타낸 그래프이다. 폴리머 시멘트 모르타르의 흡수율은 일반적으로 알려져 있는 것과 같이 폴리머의 종류보다는 폴리머-시멘트 비가 증가할수록 현저히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 본 실험에서도 기존의 연구와 비슷한 경향을 보이고 있으며 유화제의 첨가량이 6% 일 때 더 우수한 방수성능을 나타내고 있다. 유화제의 첨가량이 많은 모르타르의 방수성이 우수하게 나타나고 있는 이유는 여러 가지로 원인을 해석할 수 있다. 유화제의 첨가량이 많을수록 공기량의 발생량이나 분산능력이 커져 시공성이 향상되며, 이로 인해 물-시멘트 비를 줄일 수 있다. 물-시멘트 비가 감소하면서 폴리머 시멘트 모르타르 내의 공극이 감소하게 되어 폴리머 필름 형성으로 인한 방수효과와 더불어 치밀한 모르타르의 구조에 의한 방수성능도 개선되게 된다. S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 방수성능은 보통 시멘트 모르타르에 비해 약 7배 정도 높게 나타나고 있으며 유화제 첨가량 6%, 그리고 S/BA의 단량체비가 60:40일 때 가장 우수하게 나타났다.

염화물 이온침투 저항성. 철근콘크리트 구조물의 외부에서 침입된, 또는 내부에 함유하고 있는 염화물이온에 의해 철근 콘크리트 구조물의 급격한 성능저하를 일으킬 수 있어 염화물이온의 침투가 철근콘크리트에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다. 현재 세계 각국에서도 염화물이온 침투에 대한 저항성과 철근콘크리트의 내구성을 개선시키기 위해 염해에 대한 많은 조사와 실험적 연구들이 진행되고 있다. 시멘트 모르타르나 콘크리트에 폴리머를 혼입하여 내구성을 개선시키는 것도 이 중 하나의 방법이다. 폴리머 시멘트 모르타르는 물-시멘트 비를 감소시켜 그 조직이 치밀해짐과 동시에 불투수성 폴리머 필름이 형성되어 염화물 이온 침투에 대한 저항성이 증진된다.^{14,15}

Figure 10은 S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물

Figure 9. Water absorption of PCM.

Figure 10. Chloride ion penetration in PCM.

이온 침투깊이를 나타낸 그래프이다. 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물이온 침투저항성도 흡수율과 마찬가지로 폴리머의 종류보다는 폴리머-시멘트 비에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 또 폴리머-시멘트 비가 증가하면서 저항성이 크게 증진되었으며 20%에서 가장 우수한 저항성을 나타내고 있다. 이것은 일반적으로 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물이온 침투저항성은 폴리머-시멘트 비에 따른 영향이 크다는 것과 같은 경향을 보여주고 있다. S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르의 염화물 이온 침투 저항성은 보통 시멘트 모르타르에 비해 약 3배 정도 높게 나타나고 있으며 유화제 첨가량 6%, 그리고 S/BA의 단량체비가 60:40일 때 가장 우수하게 나타났다.

미세조직 관찰. Figure 11은 S/BA 혼입 폴리머 시멘트 모르타르(6SB6, 폴리머-시멘트 비 20%) 내에 형성된 폴리머 필름을 촬영한 것이다. 사진에서 검은 잡아당기는 것처럼 보이는 부분이 폴리머 필름이며, 빈 공간으로 보이는 부분은 시멘트 경화물이거나 모래가 있던 곳으로 실험방법에서 설명한 바와 같이 염산과 불화수소산으로 전처리시켜 시멘트 경화물과 모래가 녹아 없어진 공간이다. 미세조직을 관찰하는 이유는 폴리머 시멘트 모르타르 내에 폴리머 필름의 형성정도를 파악하고자 하는 것으로, 폴리머 필름의 형성률이 높으면 시

Figure 11. Microstructure of 6SB6-modified mortar (P/C=20%, ×400).

멘트 페이스트의 경계면이나 미세한 균열, 그리고 시멘트와 골재 사이의 공간 충전율이 높게 되고 시멘트 모르타르의 공극을 줄여주기 때문에 부착성과 치밀성이 높아 강도증진 효과와 내구성이 향상된다. 그러나 과도한 폴리머의 혼입은 자체강도가 없는 폴리머 필름의 영향으로 인해 강도저하의 원인이 될 수 있으므로 폴리머의 혼입량을 조절할 필요성이 있다.¹⁵ 본 실험에서도 전자현미경으로 관찰한 결과, 폴리머-시멘트 비가 5%일 때는 연속적인 필름의 형성률이 낮게 나타나고 있으며, 폴리머-시멘트 비가 증가할수록 폴리머 필름 형성률이 높은 것으로 나타났다.

결 론

본 연구는 S/BA(styrene/butyl acrylate)를 단량체로 이용하여 유화제 첨가량을 달리한 새로운 시멘트 혼화용 폴리머를 합성 제조하고 이를 시멘트 모르타르에 혼입하여 그 특성을 살펴보고자 하였다. 본 연구결과 단량체와 유화제의 첨가량에 따라 폴리머 시멘트 모르타르의 성질변화가 크게 나타난 것을 알 수 있었으며, 특히 단량체비 보다는 유화제의 첨가량에 따라 그 차이가 크게 나타나고 있었다. 유화제의 첨가량이 5%보다는 6%일 때 공기량의 발생량이 증가하고 분산능력이 향상되어 모르타르의 시공성 향상에 도움을 주어 물-시멘트 비의 감소효과를 크게 가져올 수 있었다. 물-시멘트 비의 감소는 모르타르 내의 공극을 줄여 치밀한 조직을 형성하게 됨으로 강도 및 내구성 증진효과를 보이고 있다. 동시

에 폴리머 필름의 형성으로 휨강도와 방수성, 외부 유해 물질 침투에 대한 저항성에 우수한 효과를 나타내었다.

S/BA를 혼입한 폴리머 시멘트 모르타르의 특성에서는 유화제의 첨가량이 5%보다는 6%를 첨가했을 때 전체적으로 우수한 특성을 나타내고 있었으며, S/BA의 단량체비에서는 60:40에서 가장 우수한 특성을 나타냈다. 보통 시멘트 모르타르에 비해서는 S/BA의 단량체비가 40:60인 경우를 제외하고는 우수한 특성을 나타내고 있어 시멘트 혼화용 폴리머로서의 사용가능성을 확인하였다.

감사의 글: 이 연구는 2010학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. W. Hyung, K. Mun, and W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3010 (2007).
2. W. G. Hyung, C. Lee, and S. Park, *Polymer(Korea)*, **34**, 247 (2010).
3. W. G. Hyung, *Polymer(Korea)*, **33**, 342 (2009).
4. W. G. Hyung and K. J. Mun, *Polymer(Korea)*, **32**, 603 (2008).
5. W. G. Hyung, K. J. Mun, and H. R. Song, *Polymer(Korea)*, **32**, 555 (2008).
6. C. Satish, H. Justnes, and Y. Ohama, in "Cement Polymer Composite", in *Polymer Materials Encyclopaedia*, Vol **2C**, pp 1389-1402 (1996).
7. Y. Ohama, *Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortar, Properties and Process Technology*, Noyes Publications, New York, 1995.
8. Y. W. Mai and B. Cotterell, *Cement Concrete Res.*, **16**, 646 (1986).
9. M. Pei, *Cement Concrete Res.*, **32**, 837 (2002).
10. Y. W. Mai and B. Cotterell, *Cement Concrete Res.*, **16**, 646 (1986).
11. H. Teichmann, *Polymer Concrete*, **5**, 112 (1975).
12. G. W. DePuy, *Proceedings of the International ICPIC Workshop on Polymers in Concrete*, Slovenia, pp 63-67 (1996).
13. Y. Ohama, *Report of the Building Research Institute*, **65**, 74 (1973).
14. A. Shirai and Y. Ohama, *Polymers in Concrete*, **4**, 321 (1998).
15. Y. Jo, Y. Ohama, and K. Demura, *Transactions of the Japan Concrete Institute*, **15**, 85 (1993).