

모르타르 강도 증진을 위한 고분자 흡수제의 역유화 중합

황기섭 · 정명근 · 장석수* · 정용욱* · 이승한* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, *계명대학교 토목공학과

(2010년 4월 13일 접수, 2010년 4월 30일 수정, 2010년 5월 5일 채택)

Inverse Emulsion Polymerization of Water Absorbent Polymer for Strength Enhancement of Mortars

KiSeob Hwang, MyoungGeun Jung, SeokSoo Jang*,
YongWook Jung*, SeungHan Lee*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Dalseo, Deagu 704–701, Korea

*Department of Civil Engineering, Keimyung University, Dalseo, Deagu 704–701, Korea

(Received April 13, 2010; Revised April 30, 2010; Accepted May 5, 2010)

초록: 콘크리트 제조 시 사용되는 잉여수를 흡수하기 위하여 흡수성의 sodium polyacrylate(PAANa)를 역유화중합법으로 제조하였다. 연속상은 paraffin liquid를 사용하였으며 acrylic acid(AA)는 NaOH로 중화시켜 사용하였다. 가교제는 *N,N'*-methylene bisacrylamide(MBA)를 사용하였고 첨가량을 다르게 하여 중합을 실시하였다. 중합된 PAANa들의 입자크기 분석을 실시하고 이들이 탈이온수, 시멘트 포화수용액 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서의 팽윤비를 측정하였다. Ca^{2+} 이온과 PAANa의 상호작용을 관찰하기 위하여 FTIR spectroscopy 분석을 실시하였다. 중합된 PAANa를 포틀랜드 시멘트에 1 wt% 혼합 후 시멘트 모르타르 공시체의 압축강도와 휨강도를 측정한 결과, AA에 대하여 0.15 mol%의 MBA를 첨가하여 중합한 PAANa를 첨가하여 제조한 PAANa-시멘트가 일반 포틀랜드 시멘트와 비교하여 압축강도 약 30% 및 휨강도 약 10%가 각각 증가함을 확인하였다.

Abstract: Sodium polyacrylate (PAANa) was synthesized by inverse emulsion polymerization method to absorb excess water in concrete. Liquid paraffin was used as a continuous phase. Acrylic acid (AA) was neutralized by aqueous sodium hydroxide solution (8 M). Different amount of *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBA) was used as a crosslinking agent to change crosslinking density of the synthesized PAANa. The size distribution of synthesized particles was measured by particle size analyzer. Swelling ratio of crosslinked PAANa was evaluated from the equation in D. I. water, cement aqueous solution, and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqueous solution. The FTIR spectroscopy was used to characterize Ca^{2+} ion interaction with PAANa. Incorporation of 1.0 wt% PAANa into cement increased compressive and flexural strength approximately 30% and 10%, respectively, compared with those of ordinary portland cement.

Keywords: sodium polyacrylate, swelling ratio, cement, absorbent, particle size.

서론

일반적으로 콘크리트는 시공성능을 고려하여 이론 수량보다 더 많은 양의 물을 첨가하고 있다. 콘크리트 제조 시 시멘트와 반응하는 결합수 즉, 이론 수량 W/C(water/cement)는 25~30 wt%이지만 실제 투입되는 단위수량은 약 50~60 wt% 정도의 수준으로 결합수 외 과량으로 사용하는 25~30 wt%는 잉여수로 워커빌리티(workability) 개선 목적으로 사용되는 수량이다.^{1,2} 이러한 잉여수의 증가는 콘크리트의 압축강도를 저하시키게 되며 블리딩(bleeding)과 건조 수축 균열을 증가시키는 원인이 되기도 한다.^{2,3} 또한 콘크리트의 염해, 중성화 및 동결융

해와 같은 장기열화의 원인으로 콘크리트의 내구수명을 저해시킨다.

최근 이러한 현상을 예방하기 위하여 탈수 거꾸집을 사용하여 잉여수를 제거하는 연구가 진행되고 있지만, 콘크리트 표면의 잉여수만 제거되고 수압차에 의한 탈수로 상부의 탈수 효과는 떨어지는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 초기에는 shell 부분이 배합수의 흡수를 방지하고 일정시간 경과 후에는 알칼리성의 배합수에 shell 부분이 용해되어 제거됨으로써 흡수성이 있는 core 부분이 배합수를 흡수하는 core-shell 구조의 마이크로캡슐 흡수제를 제조하고자 한다. 본 연구에서는 마이크로캡슐 흡수제의 사전 실험으로 core로 사용 예정인 가교된 PAANa를 합성하고 제조된 흡수제의 성능 평가를 위하여 모르타르에 혼합하여 경화 후 압축강도 휨강도 및 공극분포 등을 측정하였다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

일반적으로 흡수성 고분자란 이온의 삼투압 차이를 이용해 자중의 수백 배에 이르는 수분을 흡수, 팽윤해서 젤화함으로써 다소의 압력을 가해도 물을 방출하지 않는 특성을 가진 고분자를 말한다. 흡수성 고분자에 대한 연구는 다양한 분야에 적용하여 여러 연구들이 수행되어져 왔다.⁴⁻¹⁰ 흡수성 고분자는 기본적으로 물과의 친화성이 높은 이온성기로 carboxylic acid sodium salt를 갖는 acrylic acid sodium salt계 중합체의 가교물이 가장 일반적인 흡수성 고분자이다. 가교된 PAANa의 흡수 원리는 1953년 Flory의 ionic network structure 이론으로 설명되고 있다.^{11,12} 흡수성 고분자가 물과 접촉하게 되면 물을 흡수하면서 팽창하기 시작하여 carboxylic acid sodium salt 기는 해리하며, 고분자에는 음이온만 남게 된다. 이들 음이온끼리는 서로 간의 반발력에 의해 고분자는 더욱 팽창하게 되며, 고분자는 3차원 망목구조를 가지고 있으므로 물을 보관하게 되는 것으로 알려져 있다.¹¹

일반적으로 PAANa는 acrylic acid(AA)와 sodium hydroxide(NaOH)의 중화로 단량체를 제조하고 *N,N'*-methylene bisacrylamide(MBA)를 가교제로 사용해 중합하여 제조한다.¹²⁻¹⁵

PAANa의 흡수 능력은 팽윤비(swelling ratio)로 측정하고 팽윤비는 식 (1)과 같이 나타낸다.

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

여기서, Q 는 팽윤비, W_1 은 건조 고분자의 질량, W_2 는 흡수하여 팽윤된 고분자의 질량을 각각 나타낸다.¹²

PAANa의 팽윤비는 AA와 NaOH의 중화도 및 MBA 첨가량에 따른 가교도에 의존하는 것으로 알려져 있다.¹³⁻¹⁵ PAANa의 중화에 따른 팽윤비는 NaOH 수용액으로 중화를 많이한 AA를 사용하여 중합할수록 팽윤비가 증가하고 적정 중화도 이상의 상태에서는 오히려 팽윤비가 감소하는 현상이 발생하는 것으로 알려져 있으며, 가교도에 따른 팽윤비는 가교도가 증가할수록 팽윤비는 작아지는 것으로 알려져 있다.¹⁶

일반적으로 포틀랜드시멘트를 사용한 콘크리트의 pore size는 약 1 μm 의 직경을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 이에 따라 PAANa의 W/O 유화중합으로 팽윤 후 입자크기가 1 μm 이내가 되도록 가교제 첨가 조성을 다르게 하여 중합을 실시하였다. PAANa가 팽윤 후 구형을 유지한다고 가정을 하면, 그 부피는 식 (2)와 같다.

$$V = \frac{3}{4}\pi r^3 \quad (2)$$

식 (2)에서 V 는 부피, π 는 원주율, r 은 반지름이다. 포틀랜드시멘트를 사용한 콘크리트의 pore 반지름을 500 nm로 계산하면, PAANa가 콘크리트 속에서 물을 흡수하여 50배 팽윤하여 500 nm가 될려면 PAANa 입자 반지름이 136 nm, 즉 지름이 272 nm 이내면 된다는 결론을 유추할 수 있다.

B. Kriwet 등의 연구에 따르면 Span 80(sorbitan monooleate)과 Tween 80(polyoxyethylene sorbitan monooleate)을 75:25의 질량 비율로 연속상과 분산상의 총 질량에 대하여 2 wt%를 사용

시 micelle의 크기가 80~150 nm로 나타난다는 결과를 보였다.¹⁸ 이를 유지하여 시멘트 수용액 내에서 수분을 약 50배 가량 흡수하도록 첨가되는 가교제 MBA의 양을 조절하여 중합을 실시하였다. 이렇게 중합된 흡수성 고분자를 시멘트와 혼합하여 모르타르의 강도를 측정하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 PAANa의 중합은 W/O 유화중합으로 실시하였다. B. Kriwet 등의 연구에 따른 방법으로 연속상은 paraffin liquid(동양제철화학)를 사용하였고, 계면활성제는 Span 80(Yakuri pure chemicals)과 Tween 80(대정화금(주))을 75:25 질량 비율로 사용하였다. Span 80의 HLB(hydrophilic-lipophilic balance)는 4.3이고 Tween 80의 HLB는 15.0이므로 공계면활성제의 HLB는 7.0이 된다.¹⁹ 분산상은 AA(Ducksan pure chemicals, guaranteed reagent)를 8 M NaOH 수용액(Aldrich)으로 중화시켜 사용하였다. 개시제는 AIBN(대정화금(주), 2,2'-azobisisobutyronitrile)을 사용하고 가교제는 MBA(Acros Organics, 96%)를 사용하였다. 중합체의 세척을 위하여 *n*-hexane(동양제철화학)을 사용하였다.

중합장치. 중합 장치는 상하 분리형 500 mL 4구 pyrex 유리 반응조를 사용하였으며 교반기는 Daihan Scientific사의 WiseStir™을 사용하였다. 중합 온도를 조절하기 위하여 SIBATA사의 water bath WB-23을 사용하였다.

W/O 유화중합. PAANa의 중합은 두 단계로 실시하였다. 첫 번째 단계는 하부 반응조에 연속상인 paraffin liquid 204 g에 공계면활성제인 Span 80과 Tween 80을 각각 4.5 g과 1.5 g을 혼합하여 반응조에 담았다. 두 번째 단계는 다른 용기에 8 M NaOH 수용액 60 g을 ice bath 내에 넣고 가교제인 MBA는 Table 1과 같이 AA의 mol 수에 대하여 0.15, 0.30, 0.45 및 0.60 mol%인 0.096, 0.192, 0.288 및 0.384 g을 각각 첨가하였다. 그 후 AA를 30 g 혼합하여 중화열이 완전히 제거될 때까지 방치하였다. 이러한 비율로 혼합하면 NaOH로 중화된 단량체 AA의 중화도는 90%가 된다. 첫 번째 단계에서 제조된 용액 10 g을 채워하여 개시제인 AIBN을 AA의 질량에 대하여 0.125 wt%인 0.036 g을 용해시켰다. 남은 용액의 반응조에 두 번째 단계에서 제조된 용액을 첨가하면 유화상태가 된다. 반응조 상부를 덮고 교반기, 콘텐서, 질소 가스 주입구 및 온도계를 각각 설치하고 질소 분위기에서 100 rpm으로 교반하면서 온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 가 될 때까지 기다렸다. 온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 미리 용해시켜 둔 AIBN 용액을 주사기를 사용하여 천천히 주입한 후 4시간 반응시켰다. 이 유화 상태는 AA와 NaOH 수용액으로 이루어진 친수성 분산상이 30%, paraffin liquid와 공계면활성제의 혼합 용액으로 이루어진 친유성 연속상이 70%가 된다. 중합이 끝나면 상온까지 냉각 후 원심분리기를 이용하여 3000 rpm으로 1시간 분리 후 *n*-hexane으로 3회 세척하며 원심분리 하였

Table 1. Added Amount of Crosslinking Agent

Number	C15	C30	C45	C60
MBA (g)	0.096	0.192	0.288	0.384

Continuous Phase: paraffin liquid 204 g. Co-surfactant: Span 80 4.5 g, Tween 80 1.5 g. Dispersion phase: AA 30 g, 8 M NaOH solution 60 g. AIBN: 0.036 g.

다. 분리된 중합체는 60 °C의 dry oven에서 약 48시간 건조 후 55 °C의 vacuum oven에서 24시간 더 건조시켰다.

입자크기 분석. 유화 상태의 중합체를 *n*-hexane에 2 wt%로 희석 후 입도분석기로 입자크기 및 분포를 측정하였다. 분석 장비는 Malvern사의 Malvern & Zetasizer로 분석하였고, 광원은 red light인 Helium-Neon laser로 633 nm에서 4 mW의 세기로 12회 scan하여 측정하였다. *n*-Hexane의 굴절률은 1.375를 사용하였다.

팽윤비 측정. Nylon screen (250 mesh)으로 tea bag을 만들어 MBA 첨가량이 다른 중합체 0.1 g을 D. I. water, pH 12의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액 및 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비를 10분 간격으로 각각 측정하였다. 시멘트 포화 수용액 제조는 D. I. water 2000 mL에 시멘트를 과량 투입하고 유리병으로 잘 섞은 후 3시간 이상 침전시킨 후 상층액을 사용하였다.

FTIR 분석. 각각의 중합체와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액(pH 12) 및 시멘트 포화 수용액으로 팽윤된 중합체를 건조하여 KBr과 혼합 후 pellet을 만들어 투과법으로 4000 cm^{-1} 에서 400 cm^{-1} 범위에서 FTIR spectroscopy (Jasco, FT/IR 620)로 100회 scan하여 분석하였다.

흡수제를 첨가한 모르타르 제조. 압축 및 휨강도 측정용 모르타르 공시체의 제작은 KS L ISO 679에 준하여 실시하였으며, 가교제 첨가량에 따른 중합체 혼합 모르타르의 압축 및 휨강도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 C15, C30, C45 및 C60을 시멘트 중량에 대하여 1% 혼입한 것과 무첨가(이하 시멘트) 모르타르를 제조하였다.

KS L ISO 679에서 모르타르 제조 시 W/C는 50%로 규정하고 있으나, 본 실험에서는 중합 제조된 흡수제의 배합수 흡수에 따른 워커빌리티 감소를 방지하기 위하여 W/C를 60%로 설정하였다. 또한 시멘트와 표준시를 1 : 3의 비율로 사용하였으며, 본 실험에서 중합된 흡수성 고분자를 시멘트와 혼합한 후 규정된 양의 물을 첨가하여 팽윤시켜 제조하였다.

배합 후 40×40×160 mm의 압축 및 휨강도 측정용 공시체를 제조하였으며, 20±1 °C로 표준 양생하여 재령별 강도를 측정하였다.

흡수제를 첨가한 모르타르 압축 및 휨강도 측정. 압축 및 휨강도의 측정은 KS L ISO 679에 준하여 실시하였다. 압축강도 측정은 식 (3)과 같이 시험기가 나타낸 최대하중을 공시체 단면적으로 나누어 압축강도($R_c(\text{N/mm}^2)$)로 표시하였다.

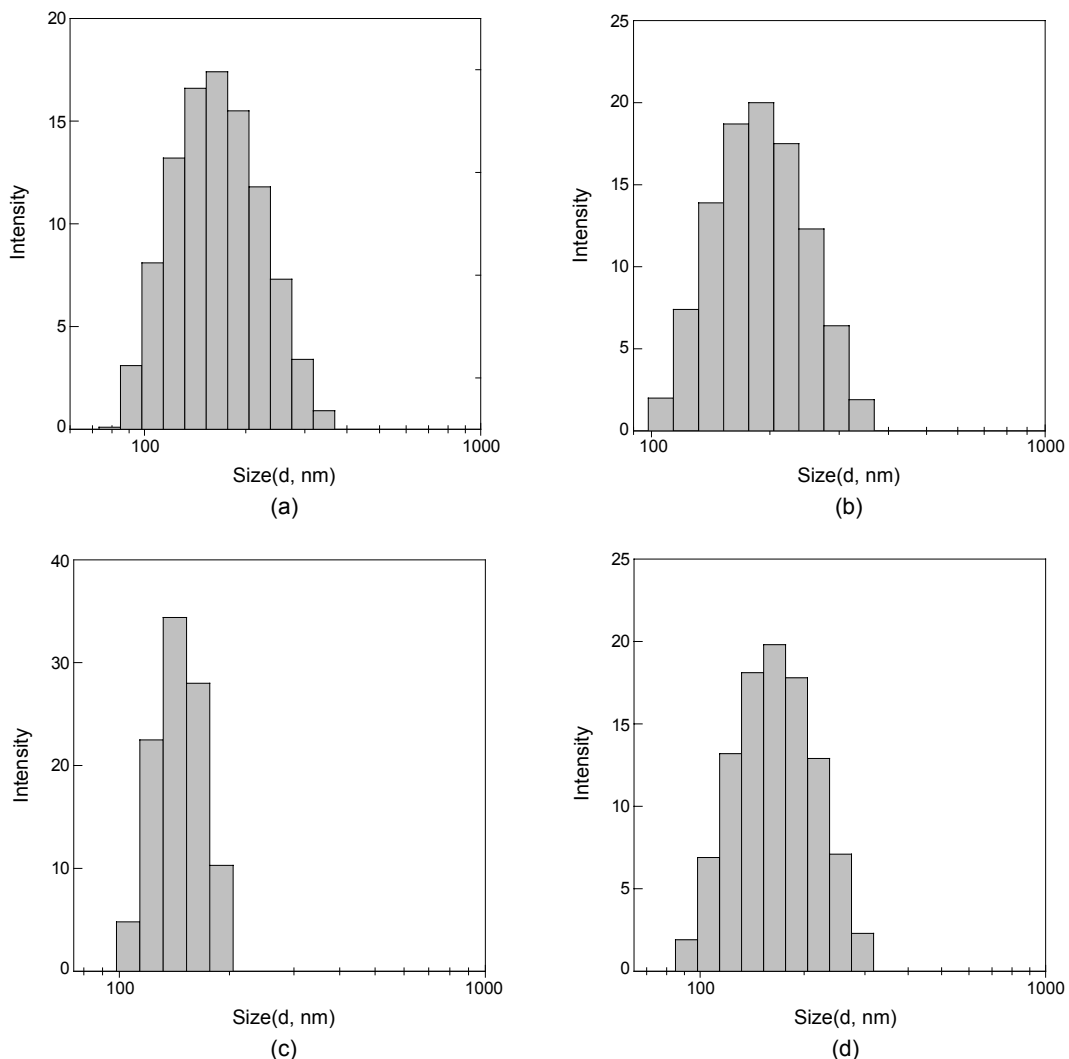


Figure 1. Size distribution of PAANa depending on the amount of MBA used: (a) C15; (b) C30; (c) C45; (d) C60.

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad (3)$$

여기서, F_c 는 최대압축파괴하중(N), A 는 가압판 또는 보조판의 면적(mm^2)을 나타낸다.

휨강도 측정은 50 ± 10 N/s의 비율로 재하한 다음 식 (4)를 이용하여 휨강도 $R_f(\text{N/mm}^2)$ 를 계산하였다.

$$R_f = \frac{1.5 F_f l}{b^3} \quad (4)$$

여기서, F_f 는 파괴 시 각주의 중앙에 가한 하중(N), l 은 지지물 사이의 거리(mm), b 는 각기둥과 직각을 이루는 절개면의 변(mm)을 나타낸다. 압축강도와 휨강도 측정은 7일, 14일 그리고 28일 양생한 후 3개의 공시체에 대해서 측정하였으며, 평균값을 구하였다.

압축강도 측정 후 샘플의 FE-SEM 분석. 시멘트와 PAANa-시멘트 모르타르를 28일 양생 후 압축강도 측정 후 깨어진 시료들을 채취하여 gold 코팅 후 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, hitachi, S-4300)으로 깨어진 모르타르 표면을 분석하였다.

Porosity 측정. 제조된 모르타르의 porosity 측정은 ISO 15901의 수는 압입법으로, 28일 양생한 무첨가 시멘트와 PAANa-시멘트 모르타르를 압축강도 측정 후 약 1.5 g을 채취하여 Micromeritics Instrument Corporation의 모델명 AutoPore IV9500으로 porosity를 측정하였다.

결과 및 토론

입자크기 분석. Figure 1은 입도 분석기를 사용하여 MBA 첨가량에 따른 중합체 C15, C30, C45 및 C60의 입자 크기분포를 나타낸 것이다. Figure 1에서 보면 C15, C30, C45 및 C60의 입자크기는 최소 78.8 nm에서 최대 342.0 nm의 크기분포를 나타내고 있으며, C45의 경우에는 105.0~190.0 nm 구간에서 입자들이 나타나 가장 좁은 분포를 보였다.

Figure 2는 MBA 첨가량 증가에 따른 평균 입자크기 변화를 나

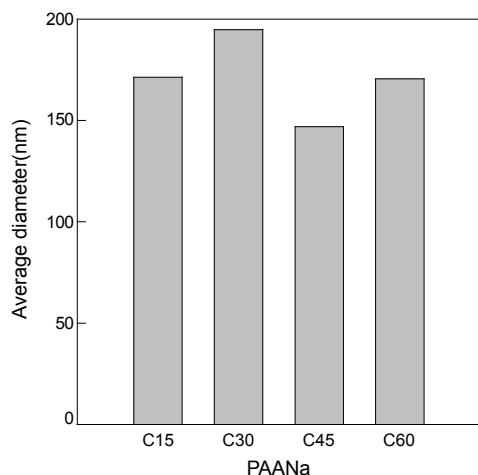


Figure 2. Average particle size of PAANa depending on the amount of MBA used.

타낸 것이다. C15, C30, C45 및 C60의 평균 입자크기는 171.3, 194.8, 146.9 및 170.5 nm로 각각 나타났다. PAANa의 중합 시 사용된 가교제 MBA의 양이 적어 평균입자 크기는 가교제 첨가량과 상관관계가 크지 않음을 나타내고 있다.

팽윤비 측정. 팽윤비 측정은 가교제 첨가량에 따른 각각의 중합체 C15, C30, C45 및 C60을 각각 D. I. water, pH 12의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액, 시멘트 포화 수용액에서 10분 단위로 측정하였다. Figure 3은 가교제 첨가량이 다른 각각의 중합체를 D. I. water에서 10분 단위로 측정한 팽윤비이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 10분까지는 팽윤비가 급격하게 증가하지만, 이후에는 팽윤비 증가속도가 급격히 느려지고, 60분에서는 거의 평형에 도달함을 알 수 있다. Figure 3에서 보면, C15는 10분 팽윤 후 134.5에서 60분 팽윤 후 197.1의 팽윤비를 보였다. C30, C45 및 C60은 10분 팽윤 후 각각 101.5, 96.8 및 89.5에서 60분 팽윤 후 119.6, 103.8 및 90.2의 팽윤비를 나타내었다. Figure 3을 관찰한 결과 가교제 첨가량이 증가할수록 평형 상태에서의 팽윤비가 낮아짐을 관찰하였다.

Figure 4는 포틀랜드 시멘트를 D. I. water에 넣고 충분히 교반한 후 침전시킨 상층액으로 가교제 MBA 첨가량에 따른 중합체 각각의 팽윤비를 10분 단위로 측정한 결과이다. 가교제 첨가량에 따른 중합

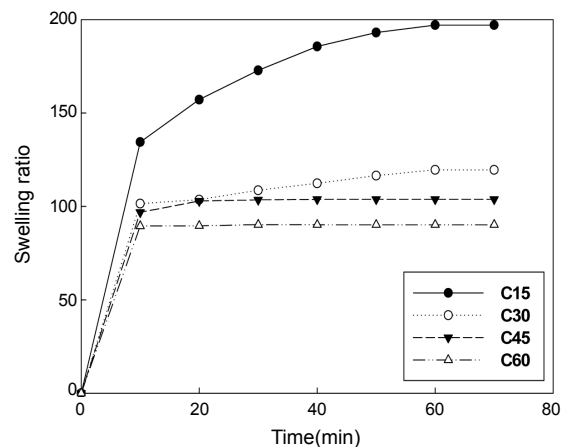


Figure 3. Swelling ratio of PAANa in D. I. water depending on the amount of MBA used.

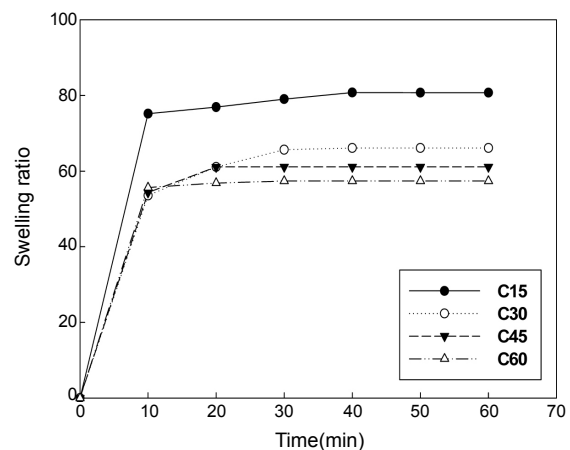


Figure 4. Swelling ratio of PAANa in portland cement saturated aqueous solution depending on the amount of MBA used.

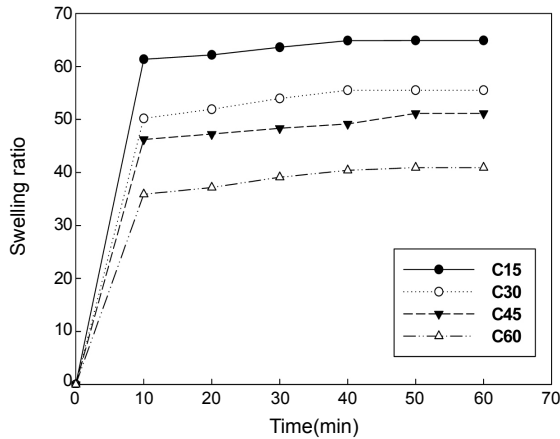


Figure 5. Swelling ratio of PAANa in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqueous solution (pH 12) depending on the amount of MBA used.

체 C15, C30, C45 및 C60는 시멘트 포화 수용액 내에서 10분 팽윤 후 75.2, 53.5, 54.4 및 55.6의 팽윤비로 각각 나타났으며, 60분 후 80.8, 66.1, 61.1 및 57.4의 팽윤비로 각각 나타났다. D. I. water에서 측정된 팽윤비와 시멘트 포화 수용액에서 측정된 팽윤비가 차이는 이유는 시멘트의 구성 성분 중 약 68%인 CaO 성분이 물에 용해하면 Ca^{2+} 이온과 OH^- 이온으로 존재하게 된다. 1개의 Ca^{2+} 의 이온은 PAANa 구조사이에 존재하면서 PAANa의 2개의 COO^- 이온과 반응하여 이온성 가교결합을 형성하여 팽윤을 줄이는 것으로 알려져 있다.²⁰

Figure 5는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 D. I. water에 용해시킬 때 교반 및 pH 측정을 동시에 실시하여 pH를 12로 만든 용액에 가교제 첨가량에 따른 중합체 각각의 팽윤비를 10분 단위로 측정한 결과이다. 가교제 첨가량에 따른 중합체 C15, C30, C45 및 C60은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 10분 팽윤 후 61.4, 50.2, 46.2 및 35.9의 팽윤비로 각각 나타났으며, 60분 팽윤 후 64.9, 55.5, 51.1 및 40.9의 팽윤비를 나타내었다. 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비보다 pH 12의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 더 낮은 팽윤비를 나타내는 이유는 용액상에 존재하는 1가 이온의 농도차이라 판단된다. 시멘트 포화 수용액에는 양이온을 형성할 수 있는 CaO , MgO 의 조성은 약 70 wt%이며,²¹ 1가 양이온을 형성할 수 있는 K_2O 도 1.2 wt% 존재하기 때문으로 판단된다.

FTIR 분석. 가교제 첨가량에 따른 중합체 C15, C30, C45 및 C60과 이들을 시멘트 포화 수용액 및 pH 12인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에 팽윤시킨 후 건조한 시료를 각각 FTIR spectroscopy를 사용하여 분석을 실시하였다. Figure 6은 C15와 C15를 시멘트 포화 수용액과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 팽윤 후 각각 건조한 시료의 FTIR 스펙트럼들을 보여주고 있다. Figure 6(a)에서 피크들은 3430 cm^{-1} ($-\text{OH}$ stretching), 2924 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ asymmetric stretching), 2855 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ symmetric stretching), 1720 cm^{-1} (중화 반응 후 미반응 $-\text{COOH}$ 의 $-\text{C}=\text{O}$ stretching), 1567 cm^{-1} ($-\text{COO}^-$ asymmetric stretching), 1457 cm^{-1} (CH_2 bending)과 1410 cm^{-1} ($-\text{COO}^-$ symmetric stretching)의 피크들이 나타난다. Figure 6(b)는 Figure 6(a)의 spectrum들을 1800 cm^{-1} 에서 1200 cm^{-1} 의 범위로 확대한 것이다. Figure 6(b)에서 보면 시멘트 포화 수용액과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 팽윤 후 건조 시료의 FTIR 스펙트럼들을 보면

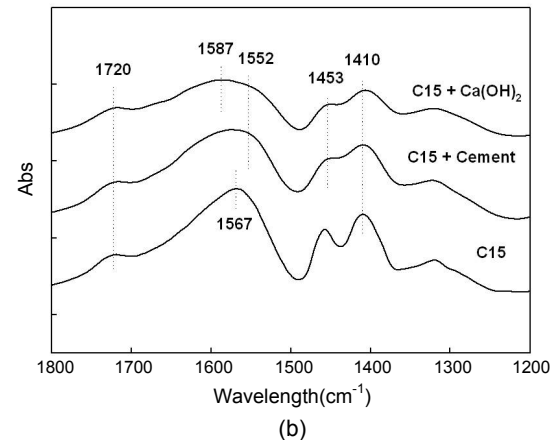
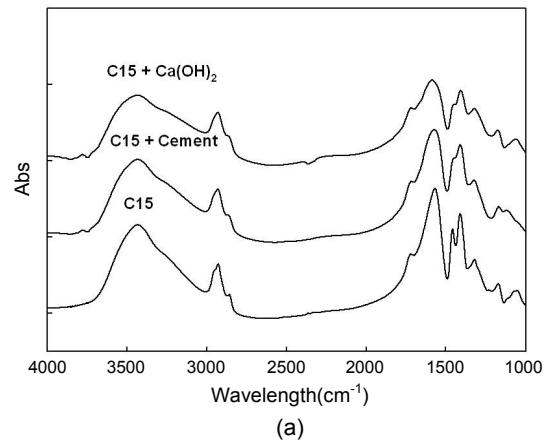


Figure 6. FTIR spectra of C15 PAANa and swelling-dried PAANa in saturated cement solution and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution: (a) $4000\sim1000\text{ cm}^{-1}$ region; (b) $1800\sim1200\text{ cm}^{-1}$ region.

1567 cm^{-1} 의 $-\text{COO}-$ asymmetric stretching 피크가 1587 cm^{-1} 과 1552 cm^{-1} 의 doublet 피크로 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 1587 cm^{-1} 과 1552 cm^{-1} 의 파장에서 나타나는 피크들은 PAA^- 의 COO^- 가 Ca^{2+} 와 반응하여 생성된 것으로 판단된다.²² 또한 시멘트 포화 수용액과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액 내의 Ca^{2+} 이온들과 PAANa의 $-\text{COO}-$ 와의 상호작용으로 인하여 1457 cm^{-1} 피크 강도는 감소하고, 1410 cm^{-1} 의 피크 강도는 상대적으로 증가한다(1410 cm^{-1} 피크면적/ 1453 cm^{-1} 피크면적=1.98, 3.3.1 및 3.10). 이는 S. Sindhu의 연구와도 같은 경향을 나타내고 있다.²³

C30, C45 및 C60을 시멘트와 혼합한 FTIR spectrum들도 Figure 6(a)와 (b)에서 나타나는 피크 변화와 같은 경향을 보이고 있음을 관찰할 수 있었다.

모르타르의 압축 및 휨강도 측정. 가교제 첨가량에 따른 중합체 C15, C30, C45 및 C60의 모르타르의 압축 및 휨강도 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 시멘트에 대하여 합성한 PAANa를 1 wt%를 혼입하여 모르타르의 압축 및 휨강도를 측정하였다. Figure 7은 C15, C30, C45 및 C60을 시멘트에 대하여 1 wt% 혼입한 모르타르와 무첨가 모르타르(이하 cement)의 압축강도 특성을 나타낸 것이다. Figure 7과 같이 양생 7일, 14일 및 28일 후 압축강도를 측정한 결과 양생 시간이 증가할수록 모든 모르타르의 압축강도가 증가하

였고, 이는 시멘트의 수화반응 때문으로 알려져 있다.^{2,3} 양생 28일의 측정 결과들을 보면, C15의 경우 시멘트보다 약 30%, C30의 경우 약 20%, C45의 경우 약 10%의 강도증진 효과가 있는 것으로 나타났으며, C60의 경우 시멘트보다 오히려 약 10%의 강도 감소를 나타내어 가교제의 첨가량이 증가한 PAANa를 첨가하여 사용할수록 모르타르의 압축강도는 감소하는 경향을 나타내었다.

Figure 8은 C15, C30, C45 및 C60를 시멘트에 대하여 1 wt% 혼입한 모르타르와 무첨가 시멘트 콘크리트의 휨강도 특성을 나타내었다. Figure 8과 같이 양생 7일, 14일 및 28일 후 휨강도를 측정한 결과 양생 시간이 증가할수록 모든 모르타르의 휨강도가 위 압축강도 결과와 같이 증가하였고 이는 시멘트의 수화반응 때문으로 판단된다.

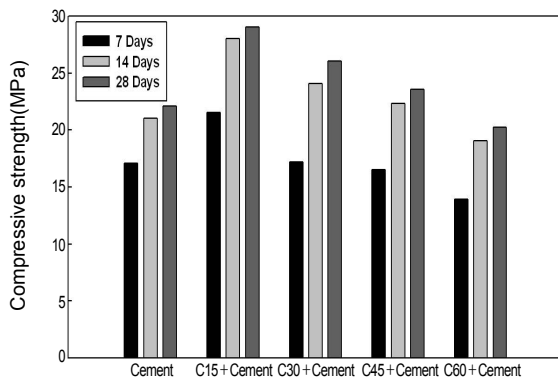


Figure 7. Compressive strength of cement and 1% PAANa-cement mortars.

양생 28일 후 C15의 경우 휨강도가 가장 높게 나타나 시멘트보다 약 10% 증가하였으며, C30은 약 5%, C45는 2%의 증가 효과가 있는 것으로 나타났고 C60의 휨강도는 오히려 약 4% 감소하는 것으로 나타났다.

압축강도 측정 후 샘플의 FE-SEM 분석. Figure 9는 시멘트와 PAANa를 1 wt% 혼합한 시멘트 모르타르를 양생 28일 후 압축강도 측정으로 깨어진 시료들의 FE-SEM 분석 결과들이다. Figure 9(a)를 보면 침상구조가 나타나는데 이는 칼슘 실리케이트 수화물(C-S-H, Calcium Silicate Hydrate)로 수화된 포틀랜드 시멘트 용적의 50%에서 60%를 차지하고 것으로 알려져 있다.

C-S-H의 결정들은 수분이 소모되고 남은 포틀랜드 시멘트의 공

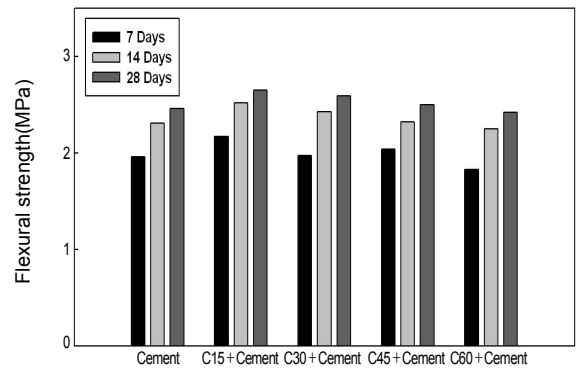


Figure 8. Flexural strength of cement and 1% PAANa-cement mortars.

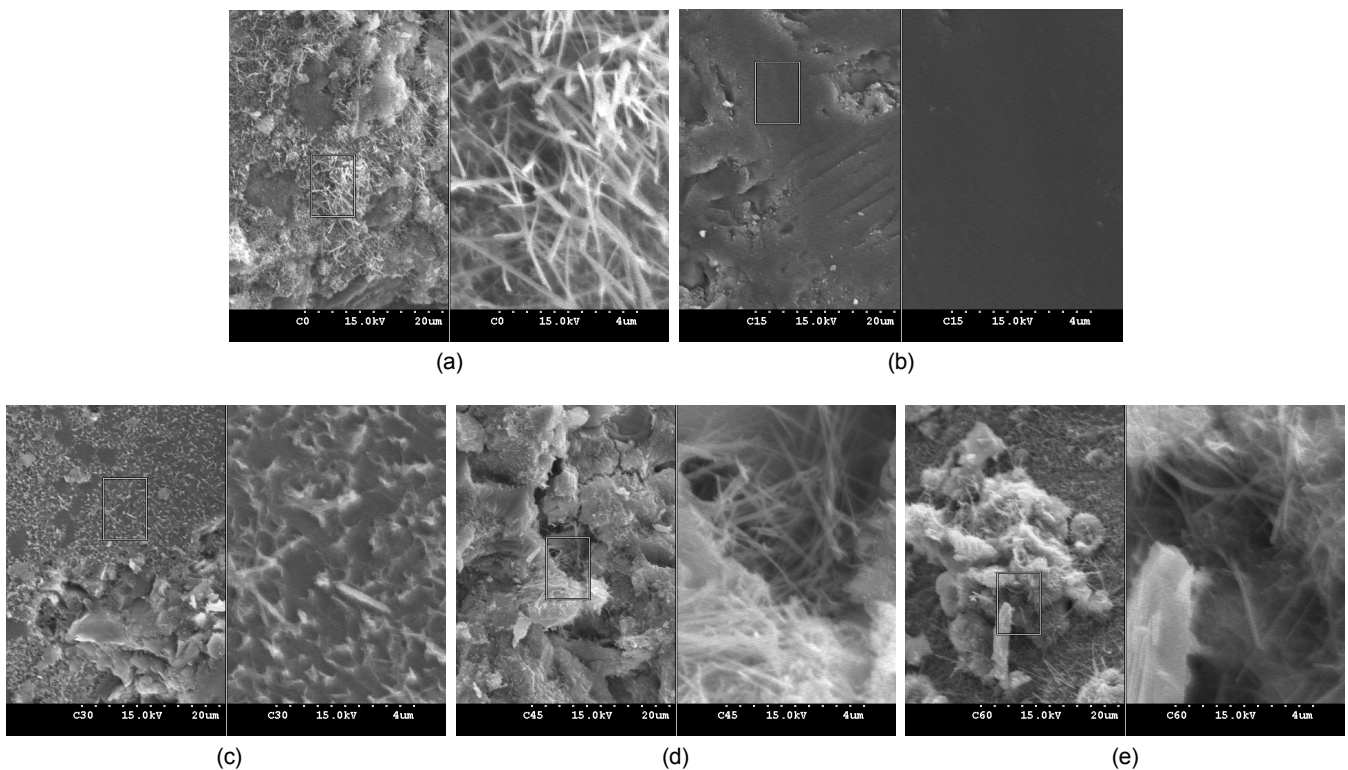


Figure 9. SEM images of cement and PAANa cement mortars: (a) cement; (b) cement+C15; (c) cement+C30; (d) cement+C45; (e) cement+C60.

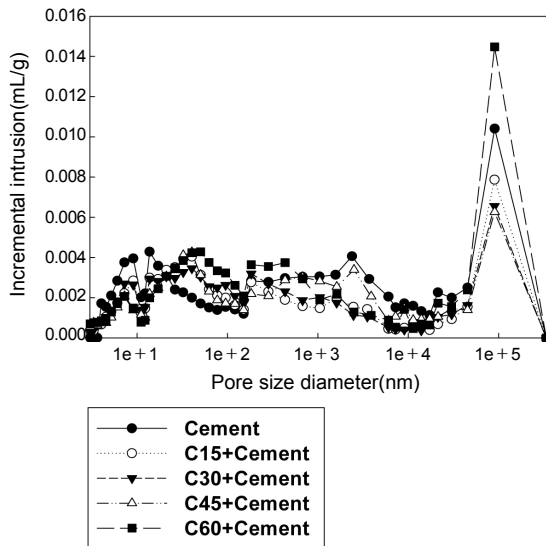


Figure 10. Porosimeter analysis of cement and 1% PAANa-cement mortars.

극에 침상구조로 채우게 된다.²⁴ Figure 9(b)~(e)를 보면 1 wt%의 PAANa를 혼합한 시멘트들의 C-S-H 결정들은 자신들의 입자사이에 PAANa를 채우며 발달하고 있으며, PAANa 중합에 사용된 가교제인 MBA의 양이 증가할수록 C-S-H의 결정 사이에 PAANa가 채워짐이 낮게 나타나 침상구조 함량이 증가함을 알 수 있다. 따라서 Figures 7과 8에서 가교제인 MBA 첨가량이 적은 PAANa를 사용할수록 높은 강도를 나타내는 이유는 C-S-H 결정들 사이에 가교된 PAANa가 채워져 C-S-H 입자들의 가교 역할을 하기 때문으로 판단된다.

Porosity 측정. Figure 10은 시멘트와 PAANa를 1 wt% 혼합한 시멘트 모르타르를 28일 양생 후 압축강도 측정으로 깨어진 시료들의 porosimeter 분석 결과들이다. Figure 10에서 보면 280 nm 직경의 1 g당 공극 부피는 C60을 혼합한 시멘트 모르타르가 가장 크게 나타났으며 무첨가, C30, C15 그리고 C45 시멘트 모르타르 순으로 줄어 들었다. 2400 nm 직경의 1 g당 공극 부피는 무첨가, C45, C15, C60 그리고 C30 시멘트 모르타르 순으로, 90000 nm 직경의 1 g당 공극 부피는 C60, 무첨가, C15, C30 그리고 C45 순으로 줄어드는 것으로 나타났다. 무첨가 시멘트 모르타르와 C15, C30, C45 및 C60을 혼합한 시멘트 모르타르의 porosity는 20.12, 16.15, 16.38, 16.85 그리고 19.63%로 각각 나타났다. Penetrometer 내의 부피에 대한 시료만의 부피를 나타내는 stem volume을 측정할 결과는 무첨가, C15, C30, C45 및 C60을 첨가한 시멘트 모르타르가 각각 72, 51, 52, 45 그리고 39%로 나타나 측정된 porosity 값들이 신뢰할 수 있는 측정값이라 판단된다. 위 결과에서 보면 porosity가 C15를 혼합한 시멘트 모르타르에서 16.15%로 가장 낮게 나타나 공극이 적고 치밀함을 알 수 있었다. 이는 Figure 9(b)에서 보는 바와 같이 PAANa가 팽윤 후 시멘트 모르타르 내의 C-S-H 결정들 사이에 가교된 PAANa가 채워져 porosity가 낮아졌기 때문으로 판단된다.

결 론

가교제 첨가량에 따라 역유화 중합법으로 중합한 PAANa의 입자

크기 분포는 78.8 nm에서 320.0 nm의 분포를 보였으며, 평균 입자 크기는 가교제 첨가량에 크게 의존하지 않는 것으로 나타났다. 팽윤비는 C15 PAANa가 탈이온수에서 60분 팽윤에서 197을 나타냈으며, 시멘트 포화 수용액에서 80, pH 12의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서는 65를 각각 나타내었다. 시멘트 포화 수용액보다 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 팽윤비가 낮게 나타난 이유는 시멘트 내에 존재하는 1가 양이온 때문으로 판단된다. FTIR spectroscopy 분석을 통하여 Ca^{2+} 이온이 PAANa의 COO^- 이온과 반응에 의하여 $-\text{COO}^-$ 의 asymmetric stretching이 1587 cm^{-1} 과 1552 cm^{-1} 의 doublet 피크로 나타남을 확인하였다. 중합된 PAANa를 시멘트에 1.0 wt% 첨가 후 압축강도와 휨강도 측정 결과 C15를 혼합하였을 경우 압축강도는 약 30% 정도 증가하였으며, 휨강도는 약 10% 증가하는 것으로 나타났다. 반면 PAANa에 함유된 가교제 함량이 증가할수록 압축강도와 휨강도가 감소하는 경향을 보였으며, C60의 경우 무첨가 모르타르에 비해 압축강도는 약 10%, 휨강도는 약 4% 오히려 낮게 나타났다. 본 연구의 내용을 관찰해 보면 가교제 첨가량이 AA에 대하여 0.15, 0.30, 0.35 및 0.60 mol%로 높아질수록 압축강도와 휨강도의 감소가 나타났다. 따라서 가교제인 MBA의 첨가량이 C15의 첨가량보다 더 작은 0.00~0.15 mol% 범위의 가교된 PAANa를 중합하여 시멘트에 첨가함으로써 시멘트 강도에 미치는 영향도 추가적으로 연구를 추후 계속적으로 수행하고자 한다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. D. A. Williams, A. W. Saak, and H. M. Jennings, *Cement Concrete Res.*, **29**, 1491 (1999).
2. C. Y. Rha, J. W. Seong, C. E. Kim, S. K. Lee, and W. K. Kim, *J. Math. Sci.*, **34**, 4653 (1999).
3. C. Y. Rha, C. E. Kim, C. S. Lee, K. I. Kim, and S. K. Lee, *Cement Concrete Res.*, **29**, 231 (1999).
4. Y. Zhang, M. Deng, and P. He, *Polymer(Korea)*, **30**, 286 (2006).
5. O. Sohn, S. J. Sim, D. H. Lee, Y. K. Lee, J.-H. Kim, and D. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**, 18 (2004).
6. J. Zhang and A. Wang, *React. Funct. Polym.*, **67**, 737 (2007).
7. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **161**, 259 (2000).
8. W.-F. Lee and Y.-C. Chen, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1605 (2005).
9. Y. Mylonas, G. Bokias, I. Iliopoulos, and G. Stakos, *Eur. Polym. J.*, **42**, 849 (2006).
10. M. Sadeghi and H. Hosseinzadeh, *Turk. J. Chem.*, **32**, 375 (2008).
11. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY., 1953.
12. I. Ogawa, H. Yamano, and K. Miyagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 217 (1993).
13. Y.-D. Luo, C.-A. Dai, and W.-Y. Chiu, *J. Col. Inter. Sci.*, **330**, 170 (2009).

14. A. Li, J. Zhang, and A. Wang, *Polym. Adv. Tech.*, **16**, 675 (2005).
15. J. Snuparek and V. Cermak, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1345 (1997).
16. N. V. Khoi, N. T. Tung, P. T. Ha, and T. D. Cong, *Advances in Natural Sciences*, **7**, 85 (2006).
17. S. Diamond, *Concreate Res.*, **30**, 1517 (2000).
18. B. Kriwet, E. Walter, and T. Kissel, *J. Control. Release*, **56**, 149 (1998).
19. L. S. Park, Y. H. Lee, T. M. Baek, and J. J. Hwang, *Polymer (Korea)*, **14**, 583 (1990).
20. A. Li, A. Wang, and J. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1869 (2004).
21. K. J. Lee, S. H. Byun, and J. T. Song, *J. Korea Ceramic Society*, **46**, 657 (2009).
22. Y. Lu and J. D. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, **256**, 41 (2002).
23. S. Sindhu and S. Valiyaveetil, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4459 (2004).
24. P. K. Meth and P. J. Monteiro, *Concreat Microstructure, Properties, and Materials*, 3rd edition, McGraw-Hill, NY., 2006.