

시멘트 수용액에서 흡수 지연을 위한 Crosslinked Poly(sodium acrylate)의 표면 가교

황기섭 · 장석수* · 정응욱* · 이승한* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, *계명대학교 토목공학과

(2011년 3월 2일 접수, 2011년 3월 30일 수정, 2011년 3월 30일 채택)

Synthesis of Surface Crosslinked Poly(sodium acrylate) for Delayed Absorption in Cement Solution

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

Department of Chemical Engineering, *Department of Civil Engineering,

Keimyung University, Dalseo, Deagu 704–701, Korea

(Received March 2, 2011; Revised March 30, 2011; Accepted March 30, 2011)

초록: 콘크리트 제조 시 사용되는 잉여수를 지연 흡수시키기 위하여 역유화중합법으로 중합된 가교 poly(sodium acrylate) (cPSA)를 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)로 표면 가교시켰다. cPSA의 제조에서 연속상은 paraffin liquid, 단량체는 8 M 농도의 NaOH 수용액으로 90% 중화된 acrylic acid(AA), 가교제는 *N,N*-methylene bisacrylamide(MBA), redox 개시제는 ammonium persulfate(APS)와 sodium metabisulfite(SMBS)를 사용하여 역유화중합법으로 제조하였다. 제조된 cPSA는 EGDMA를 사용하여 표면 가교 반응을 수행하였다. 시멘트 수용액에서 Ca^{2+} 이온과 cPSA의 상호 작용을 관찰하기 위하여 FTIR spectroscopy 분석법을 사용하였다. 제조된 흡수제를 탈이온수, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액(pH 12) 및 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비를 측정하였으며, cPSA는 2시간만에 팽윤이 완료되었지만, 표면이 가교된 cPSA-EGDMA는 3시간 후 팽윤이 거의 완료되는 것을 관찰하였다. 또한 합성한 cPSA-EGDMA를 첨가함으로써 시멘트의 응결시간과 모르타르의 압축강도 증가를 관찰하였다.

Abstract: To study the effect of incorporation of a surface crosslinking layer on a crosslinked poly(sodium acrylate) (cPSA) absorbent with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), we synthesized several surface crosslinked cPSAs with EGDMA by an inverse emulsion polymerization method to delay the absorption of excess water in concrete. Liquid paraffin was used as a continuous phase. cPSA was synthesized with acrylic acid (AA) neutralized with aqueous 8 M sodium hydroxide solution as a monomer, *N,N*-methylene bisacrylamide (MBA) as crosslinking agent and ammonium persulfate (APS) and sodium metabisulfite (SMBS) as a redox initiator system by inverse emulsion polymerization. FTIR spectroscopy was used to characterize Ca^{2+} ion interaction with cPSA and cPSA-EGDMAs. The swelling ratios of synthesized absorbents were evaluated from the absorption in deionized water, cement saturated aqueous solution and aqueous solution of calcium hydroxide (pH 12). Equilibrium swelling times for cPSA and surface crosslinked cPSA with EGDMA were 2 and 3 hrs, respectively. We also observed an increase in setting time of the cement and an increase in the compressive strength of mortar by addition of the synthesized cPSA-EGDMA.

Keywords: absorbent, delayed absorption, redox initiator, inverse emulsion polymerization, swelling ratio.

서 론

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 과량으

로 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 동결 융해와 같은 장기열화의 원인으로 콘크리트의 내구수명을 저하시킨다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 현재 감수제를 사용하여 단위수량을 줄이고 있는 실정이다. 그러나 감수제의 경우 단위수량 감소의 한계가 있어 잉여수를 모두 줄일 수는 없는 현실이다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

일반적으로 흡수성 고분자란 이온의 삼투압 차이를 이용해 지중의 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 중합체(PAANa)의 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 salt기는 해리하며, 고분자에는 carboxylate 음이온이 남게 된다. 이들 음이온끼리는 서로간의 반발력에 의해 고분자는 더욱 팽창하게 되며, 고분자는 3차원 망목구조를 가지고 있으므로 물을 보관하게 되는 것으로 알려져 있다.¹¹

cPSA[crosslinked poly(sodium acrylate)]는 흡수제로 널리 사용되고 있다. cPSA는 물과 접촉 시 곧 물을 흡수해 버리는 특성으로 시멘트 콘크리트 제조 시 투입하면 작업성이 떨어지는 단점 때문에 cPSA를 혼합하여 사용하는 것은 매우 어렵다. 이러한 작업성의 문제점은 있지만 cPSA를 혼합한 시멘트 모르타르의 경우 가교도에 따라 압축강도와 휨강도가 최대 30%와 10%가 증가됨을 알 수 있었다.¹³

본 연구는 시멘트 콘크리트 제조를 위한 작업시간 확보와 타설 후 잉여수를 흡수할 수 있도록 흡수제인 cPSA를 중합 후 표면을 가교시켜 흡수 시간 지연을 목적으로 연구를 수행하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 표면 가교된 cPSA의 중합은 W/O 유화 중합으로 실시하였다. 흡수제 물질인 cPSA의 중합은 B. Kriwet 등의 연구를¹⁴ 참조하여, 연속상은 paraffin liquid(동양제철화학)를 사용하였고, 계면활성제는 Span 80(Sorbitan monooleate, Yakuri pure chemicals)과 Tween 80(Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate, 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.¹⁴ 분산상은 acrylic acid(AA)(ducksan pure chemicals, guaranteed reagent)를 8 M NaOH 수용액(Aldrich)으로 중화시켜 사용하였다. 개시제는 APS(ammonium persulfate, Sigma Aldrich)와 SMBS(sodium metabisulfite, Sigma Aldrich)를 사용하여 redox 중합을 실시하였다. 가교제는 MBA(methylene bisacrylamide, Acros Organics, 96%)를 사용하였다. 이러한 시약들은 정제없이 그대로 사용하였다.

중합된 cPSA를 표면 가교시키기 위하여 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate, Sigma Aldrich)를 가교제로 사용하였고, LPO(lauroyl peroxide, Sigma Aldrich)를 산화제로 사용하였다.

중합장치. 중합장치는 상하 분리형 1000 mL 5구 pyrex 유리 반응조를 사용하였고, 교반기는 Daihan Scientific사의 WiseStirTM을 사용하였다. 중합은 ice bath에서 실시하여 5 °C 이하가 되도록 하였다.

흡수제 W/O 유화중합. 흡수제 물질인 cPSA의 중합은 두 단계로 실시하였다. 첫 번째 단계는 하부 반응조에 연속상인 paraffin liquid 100 g에 공계면활성제인 Span 80과 Tween 80을 각각 2.25 g과 0.75 g을 혼합하여 반응조에 담았다. 두 번째 단계는 다른 용기에 8 M

NaOH 수용액 30 g을 넣고 ice bath에 담근 후, 가교제인 MBA는 AA의 mole 수에 대하여 0.15 mole%인 0.05 g을 첨가하고, APS 산화제를 0.6 g 혼합하였다. 그 후 AA 15 g을 더 첨가하여 중화열이 완전히 제거될 때까지 방치하였다. 이러한 비율로 혼합하면 NaOH로 중화된 단량체 AA의 중화도는 90%가 된다.¹⁴

첫 번째 단계의 용액을 두 번째 단계에서 제조된 용액과 함께 반응조에서 혼합하면 유화상태가 된다. 반응조 상부를 덮고, 교반기, 콘텐서, 질소 가스 주입기 및 온도계를 각각 설치하고 질소 분위기에서 100 rpm으로 교반하면서 온도가 5 °C 이하가 될 때까지 기다렸다. 온도가 5 °C 이하에 도달하면 미리 SMBS 0.6 g을 탈이온수 2 mL에 용해시켜둔 용액을 주사기를 사용하여 천천히 주입한 후 30분동안 반응시켰다. Redox 개시제인 APS와 SMBS의 mole 수를 비교해 보면 APS는 2.695×10^{-3} mole이며, SMBS는 3.156×10^{-3} mole이 된다. 이 유화상태는 AA와 NaOH 수용액으로 이루어진 친수성 분산상이 30 wt%, paraffin liquid와 공계면활성제의 혼합 용액으로 이루어진 친유성 연속상이 70 wt%가 된다.

cPSA 표면 가교. cPSA 중합에 SMBS를 APS보다 과량으로 사용함으로써 중합 후 cPSA 입자에 남아있는 SMBS 0.416×10^{-3} mole과 EGDMA에 용해되어 있는 0.05 g의 LPO 0.126×10^{-3} mole에 의하여 redox 반응으로 cPSA 입자의 표면에 EGDMA의 가교반응을 행하였다.

위에서 합성된 cPSA의 표면 가교를 위하여 LPO 0.05 g을 EGDMA 5, 10 및 20 g에 용해한 후 paraffin liquid 20 g과 각각 혼합하였다. cPSA의 중합이 끝나면 이 용액을 첨가하여 ice bath에서 5 °C 이하로 유지하며 30분동안 100 rpm으로 교반하며 반응시켰다. 중합이 끝나면 n-hexane 100 mL를 첨가하여 희석시킨 후 methanol을 사용하여 micelle을 깨고 응집시켰다. 그 후 methanol을 사용하여 3회 더 세척 후 80 °C의 dry oven에서 48시간 건조시켰다.

고형분 양 분석. cPSA 중합 및 cPSA-EGDMA들의 중합 종료 후 고형분 양을 측정하기 위하여 건조한 중합체의 질량측정을 수행하였다.

FE-SEM 분석. 각각의 중합된 흡수제들을 응집하기 전 용액 상태에서 n-hexane으로 10배 희석하고 slide glass에 떨어뜨린 후 건조시켰다. 건조된 각각의 시료들을 Pt coating 후 Hitachi S-4300으로 관찰하였다.

팽윤비 측정. Nylon screen(250 mesh)으로 tea bag을 만들어 cPSA와 표면이 EGDMA로 가교된 cPSA들 각각을 탈이온수, pH 12의 Ca(OH)₂ 수용액 및 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비를 15분 간격으로 측정하였다. 시멘트 포화 수용액 제조는 탈이온수 2000 mL에 시멘트를 과량 투입하고 유리병으로 잘 혼합하여 3시간 이상 침전시킨 후 상층액을 사용하였다.

FTIR 분석. 각각의 중합체와 Ca(OH)₂ 수용액(pH 12) 및 시멘트 포화 수용액으로 팽윤된 중합체를 건조하여 KBr과 혼합 후 pellet을 만들어 투과법으로 4000 cm⁻¹에서 400 cm⁻¹ 범위에서 FTIR spectrometer(Jasco, FTIR 620)로 100회 scan하여 분석하였다.

시멘트의 응결시간 측정. 응결시간 측정은 이전 연구 결과를¹³ 바탕으로 각각의 중합된 흡수제를 1 wt% 혼합한 시멘트와 무침가한 시멘트로 구분하여 측정하였다. 시멘트 응결시간은 KS L 5108에 준하여 실시하였으며, W/C는 50%로 설정하였다. Vicat 침에 의한 시멘트의 응결시간의 결정 시멘트 페이스트를 15분마다 1 mm의 침으로 25 mm

의 침입도를 얻을 때까지의 시간을 측정하였다.

흡수제를 첨가한 모르타르 제조 및 압축강도 측정. 압축강도 측정용 모르타르 공시체의 제작 및 측정은 KS L ISO 679에 준하여 실시하였으며, 각각의 중합된 흡수제를 1 wt% 혼입한 시멘트 모르타르와 무첨가 시멘트 모르타르(이하 Plain)를 제조하였다.

압축강도 측정은 식 (1)과 같이 시험기가 나타낸 최대 하중을 공시체 단면적으로 나누어 압축강도(R_c (N/mm²))로 표시하였다.

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad (1)$$

여기서, F_c 는 최대압축과하중(N), A 는 가압판 또는 보조판의 면적(mm²)을 나타낸다.

압축강도 측정은 7일, 14일 그리고 28일 양생한 후 3개의 공시체에 대해서 측정하였으며, 평균값을 구하였다.

결과 및 토론

고형분 양 측정. 중합된 흡수제의 고형분 양을 측정하기 위하여 aspirator가 설치된 깔때기를 이용하여 거른 후 메탄올로 세척하였다. 걸러진 중합체를 dry oven에서 80 °C로 48시간 건조하여 질량 변화가 일어나지 않음을 확인하고 단량체와 고형분 양을 비교하였다. cPSA의 고형분 전환율은 약 99%로 나타났으며, cPSA-EGDMA(5 g), (10 g) 및 (20 g)의 EGDMA 전환율은 각각 51%, 46% 및 27%로 각각 나타났다. 즉 표면 가교를 위하여 첨가한 EGDMA 5, 10 및 20 g 중 각각 2.55, 4.55 및 5.42 g이 중합되어, 첨가량이 증가할수록 고형분 전환율이 감소함을 알 수 있었다.

FE-SEM 분석. cPSA와 표면 가교량이 다른 cPSA-EGDMA의 FE-SEM 분석 결과들을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 구형의 cPSA를 관찰할 수 있었으며, cPSA의 표면을 EGDMA를 첨가하여 가교시킨 결과 불완전한 구형을 유지하는 것으로 관찰되었으며, 입자들이 얹혀있는 것을 알 수 있었다. 입자 크기는 cPSA의 경우 107~238 nm 범위에서 다양하게 존재하는 것을 관찰하였다. cPSA-EGDMA의 경우에는, cPSA-EGDMA(5 g)이 232 nm~1.43 μ m, cPSA-EGDMA(10 g)이 595.3 nm~3.73 μ m, cPSA-EGDMA(20 g)이 2.37~3.73 μ m 범위로서, cPSA를 표면 가교시키기 위하여 첨가하는 EGDMA의 양이 증가할수록 입자의 크기도 계속 증가하였다. 이는, 첨가된 EGDMA의 양이 증가함에 따라 cPSA 표면 가교 전환율은 줄어들지만 전체 가교되는 양은 증가하기 때문에 입자 크기가 증가한 것으로 판단된다.

팽윤비 측정. 팽윤비 측정은 15분 간격으로 탈이온수, Ca(OH)₂ 수용액 (pH 12) 및 시멘트 포화 수용액에서 실시하였다.

흡수제들의 팽윤비는 식 (2)와 같이 계산하여 나타내었다.

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (2)$$

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

cPSA와 EGDMA를 5, 10 및 20 g을 첨가하여 표면이 가교된 cPSA-EGDMA 중합체들의 탈이온수에서의 팽윤 거동을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에서 나타난 바와 같이 탈이온수에서 cPSA는 15분 후 135

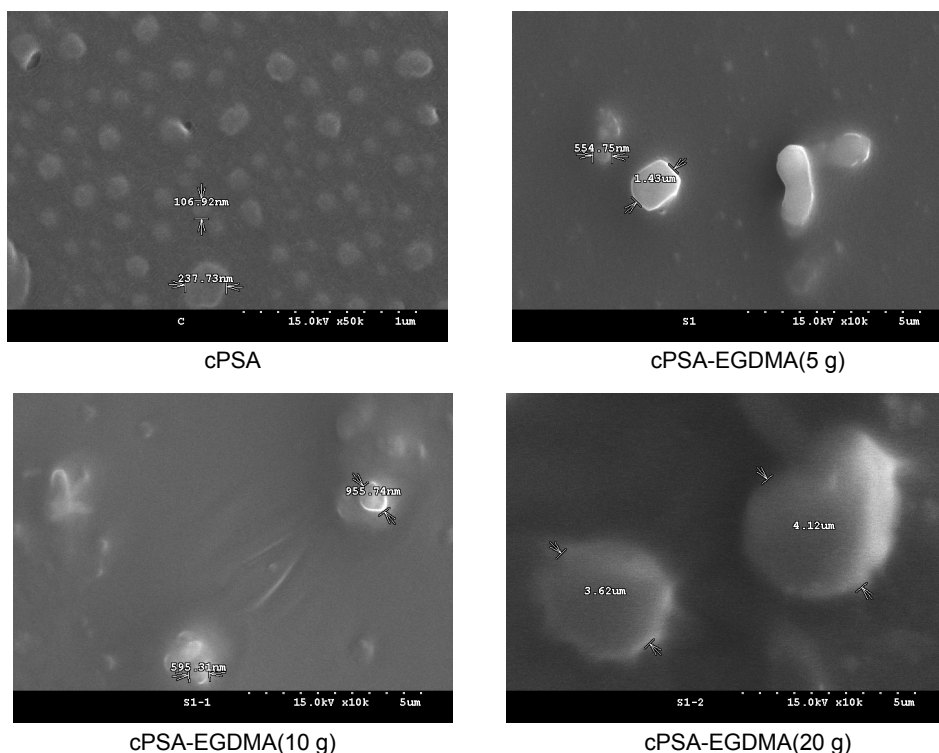


Figure 1. FE-SEM images of cPSA and surface crosslinked cPSA-EGDMAs.

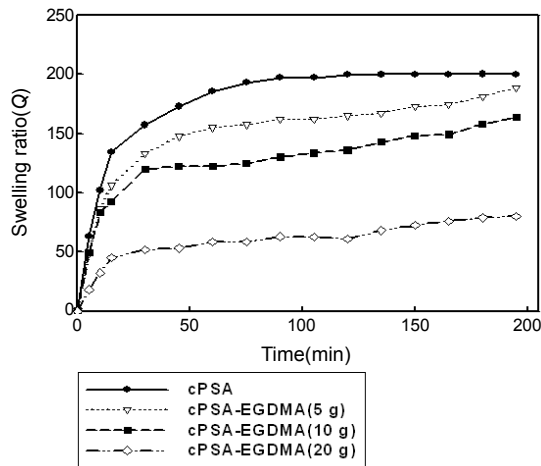


Figure 2. Swelling ratios of cPSA and surface crosslinked cPSA-EGDMAs in deionized water.

배 팽윤하였고, cPSA에 EGDMA 5, 10 및 20 g으로 표면 가교시킨 중합체는 15분 후 각각 106, 92 및 45배의 팽윤이 일어났다. cPSA는 팽윤 120분 후 약 200배로 팽윤되고 이후에는 큰 변화가 없음을 관찰하였고, cPSA에 EGDMA 5, 10 및 20 g으로 표면 가교시킨 중합체는 120분 후 각각 189, 164 및 80배로 시간의 증가에 따라 천천히 팽윤이 계속 일어났다. 그리고 cPSA, cPSA-EGDMA 5, 10 및 20 g은 180분 후 200, 181, 158 및 79배로 각각 팽윤하였다.

cPSA의 표면 가교를 위한 EGDMA의 사용량이 5, 10 및 20 g으로 증가되면 팽윤비가 감소하며, cPSA의 팽윤비는 120분 후에는 큰 변화가 나타나지 않으나, cPSA-EGDMA의 경우는 195분까지도 팽윤비가 계속 천천히 증가하는 것으로 관찰되었다. EGDMA가 첨가된 경우에 팽윤비가 감소하는 이유로서는 cPSA 표면에 shell로 존재하는 가교된 EGDMA 층은 core의 cPSA에 비교하면 물을 흡수하지 않기 때문으로 판단된다.¹⁵⁻¹⁸ 또한 표면에 가교된 cPSA-EGDMA의 중합체들은 완전한 팽윤 상태에 도달하는 시간이 오래 걸리는데, 그 이유로서는 cPSA 표면에 존재하는 가교된 EGDMA 층이 core에 존재하는 cPSA에 물이 도달하는 것을 방해하여 완전히 팽윤되는 시간을 늦추기 때문으로 판단된다.

cPSA와 표면에 가교된 cPSA-EGDMA 5, 10 및 20 g 중합체들의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서의 팽윤 거동을 Figure 3에 나타내었으며, 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤 거동을 Figure 4에 각각 나타내었다.

Figure 3의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액(pH 12)에서 팽윤비 측정 결과 cPSA는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 15분 후 68배 팽윤하고 120분 후 76배, 180분 후 78배로 팽윤하였다. cPSA-EGDMA 5, 10 및 20 g은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 15분 후 각각 44, 39 및 39배 팽윤하였고, 120분 후 74, 70, 55배, 180분 후 77, 71 및 56배 팽윤하였다. Figure 3을 보면 cPSA는 15분 후 팽윤이 완만하게 증가하는 것을 알 수 있고, cPSA-EGDMA들은 100분까지 천천히 증가하다가 100분 이후 매우 완만하게 증가하는 것을 알 수 있었다.

Figure 4의 시멘트 포화 수용액에서 팽윤비 측정 결과 cPSA는 15분 후 82배 팽윤하고 120분 후 89배로 팽윤하여 180분 후에도 89배의 팽윤비를 나타내었다. cPSA-EGDMA 5, 10 및 20 g은 시멘트 포화 수용액에서는 15분 후 42, 43 및 44배 팽윤하였고, 120분 후 76, 60 및 49배, 180분 후 82, 65 및 52배로 천천히 팽윤이 일어났다. Figure 4

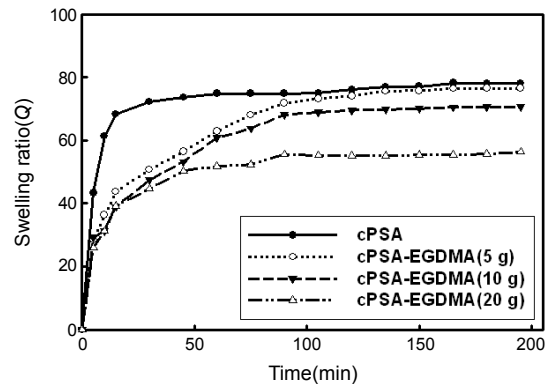


Figure 3. Swelling ratios of cPSA and surface crosslinked cPSA-EGDMAs in aqueous solution of calcium hydroxide (pH 12).

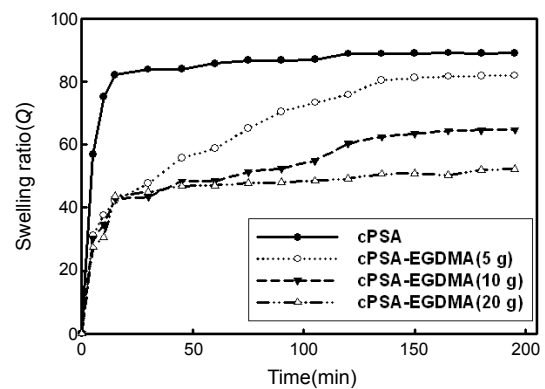


Figure 4. Swelling ratios of cPSA and surface crosslinked cPSA-EGDMAs in cement saturated aqueous solution.

에서 보듯이 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비도 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서의 팽윤비와 같이 cPSA는 15분 팽윤 후 완만하게 증가하는 것을 알 수 있고, cPSA-EGDMA들은 150분까지 천천히 증가 후 150분 이후 완만하게 증가함을 알 수 있었다. Table 1은 탈이온수, 시멘트 포화수용액 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 15분, 120분 및 180분 동안 각각의 중합체를 팽윤시킨 결과들을 정리하여 나타낸 것이다.

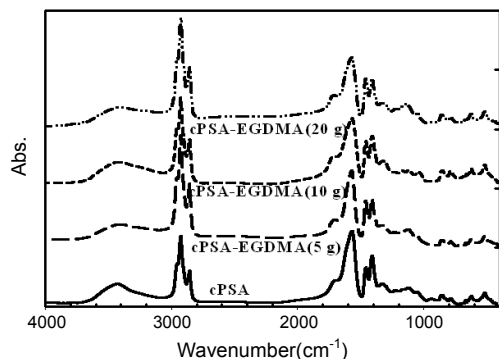
Table 1에서 보면, pH 12의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서의 팽윤비가 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비보다 더 낮은 이유는 용액 상에 존재하는 1가 양이온의 농도차로 판단된다. 시멘트에서 2가 양이온을 형성할 수 있는 CaO 및 MgO의 조성은 약 70 wt%이며,¹⁹ 1가 양이온을 형성할 수 있는 K_2O 1.2 wt%와 Na_2O 0.1 wt%가 존재하기 때문으로 판단된다.

cPSA와 비교하여 표면에 가교된 cPSA-EGDMA의 중합체들은 완전히 팽윤되는 시간이 오래 걸리는데, 그 이유로서는 cPSA의 표면에 존재하는 가교된 EGDMA 층이 core에 존재하는 cPSA에 물이 도달하는 것을 방해하여 완전히 팽윤되는 시간을 늦추기 때문으로 판단된다.²⁰

FTIR 측정. 흡수체 물질인 cPSA와 표면에 가교된 cPSA-EGDMA의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 5에 각각 나타내었다. Figure 5에서 3430 cm^{-1} (—OH stretching), 2951 cm^{-1} (— CH_3 asymmetric stretching vibration), 2924 cm^{-1} (— CH_2 asymmetric stretching), 2855 cm^{-1} (— CH_2 symmetric stretching), 1720 cm^{-1} (중화 반응 후 미반응 —COOH의 —C=O stretching), 1567 cm^{-1} (—COO⁻ asym—

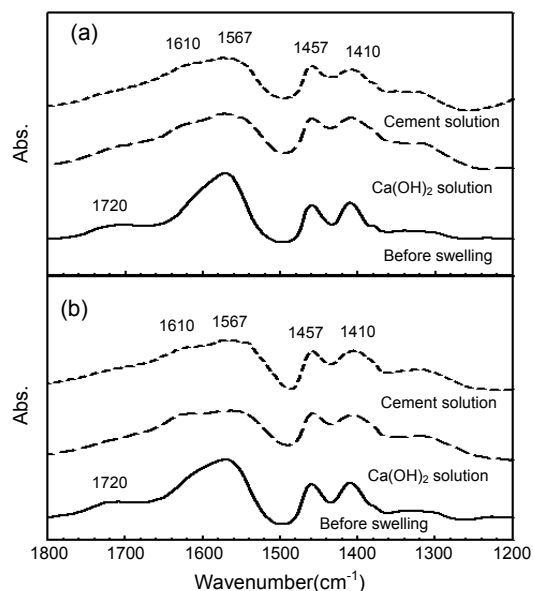
Table 1. Swelling Ratios of cPSA and Surface Crosslinked cPSA-EGDMAs for 15, 120 and 180 mins

Solution	Sample name	Swelling time(min)		
		15	120	180
Deionized water	cPSA	135	200	200
	cPSA-EGDMA (5 g)	106	165	181
	cPSA-EGDMA (10 g)	92	136	158
	cPSA-EGDMA (20 g)	45	61	79
Ca(OH) ₂ aqueous solution	cPSA	68	76	78
	cPSA-EGDMA (5 g)	44	74	77
	cPSA-EGDMA (10 g)	39	70	71
	cPSA-EGDMA (20 g)	39	55	56
Cement saturated solution	cPSA	82	89	89
	cPSA-EGDMA (5 g)	42	76	82
	cPSA-EGDMA (10 g)	43	60	65
	cPSA-EGDMA (20 g)	44	49	52

**Figure 5.** FTIR spectra of cPSA and surface crosslinked cPSA-EGDMAs.

metric stretching), 1457 cm⁻¹ (CH₂ bending)과 1410 cm⁻¹ (-COO⁻ symmetric stretching)의 피크들이 나타났다. EGDMA 층이 cPSA의 표면에 도입되는 것을 알아보기 위하여 측정된 FTIR 스펙트럼들을 사용하여 아래와 같은 계산을 수행하였다. EGDMA가 도입되면 -CH₃, -CH₂ 및 COO의 C=O 기가 도입되기 때문에, cPSA에만 존재하는 -COO⁻ symmetric stretching peak(1410 cm⁻¹)에 비하면 위의 피크들의 세기가 증가할 것으로 판단된다. 따라서 면적비는 1410 cm⁻¹에서의 -COO⁻ symmetric stretching을 기준으로 하여 3003~2805 cm⁻¹ 영역의 -CH₃ 및 -CH₂ 피크와 1720 cm⁻¹에서 나타나는 cPSA에 존재하는 중화반응 후 미반응 -COOH 중 -C=O와 EGDMA에 존재하는 C=O에 대한 면적비를 계산하였다.

cPSA를 표면 가교시키기 위하여 도입되는 EGDMA의 첨가량이 5, 10 및 20 g으로 증가함에 따라 3003~2805 cm⁻¹ 영역의 -CH₃ 및 -CH₂ 피크들의 세기가 1720 cm⁻¹ (carboxylic acid의 C=O) 또는 1567 cm⁻¹ (carboxyl anion) 피크들에 비하여 상대적으로 강하여짐을 알 수 있다. cPSA, cPSA-EGDMA (5 g), cPSA-EGDMA (10 g) 및 cPSA-EGDMA (20 g)의 FTIR 스펙트럼들에서 (3003~2805 cm⁻¹)/(1438~1360 cm⁻¹) 영역의 피크 면적비가 각각 5.26, 7.06, 10.30 및 10.38로 나타났다. 또한 (1786~1672 cm⁻¹)/(1438~1360 cm⁻¹) 영역의 피크 면적비가 각각 0.22, 0.39, 0.42 및 0.43으로 나타났다. 이러

**Figure 6.** FTIR spectra of dried cPSA and dried surface crosslinked cPSA-EGDMA (20 g) in saturated cement solution and Ca(OH)₂ solution before and after swelling : (a) cPSA; (b) cPSA-EGDMA (20 g).

한 결과들로부터, cPSA 표면에 EGDMA가 중합되었음을 알 수 있었다.

cPSA와 cPSA-EGDMA (20 g)을 각각 시멘트 포화 수용액과 Ca(OH)₂ 수용액(pH 12)으로 팽윤시켰을 때 나타나는 반응을 측정하기 위하여, 팽윤 전 후의 시료들의 FTIR 스펙트럼들을 측정하여 carboxylic acid 피크와 carboxyl anion 피크들의 변화를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)에서 cPSA의 시멘트 수용액과 Ca(OH)₂ 수용액에서 팽윤 전과 후의 FTIR 스펙트럼들을 비교하여 보면 팽윤 전에 1720 cm⁻¹에서 shoulder로 나타나는 AA의 중화되지 않은 carboxylic acid의 C=O 피크들이 Ca(OH)₂ 수용액과 시멘트 포화 수용액에 의해 중화되어 1720 cm⁻¹의 shoulder 피크는 완전히 사라지고, 1610, 1567과 1410 cm⁻¹의 carboxyl anion으로 변화되었음을 알 수 있다. 1610 cm⁻¹에 나타나는 새로운 피크는 Ca²⁺ 이온의 영향을 받은 carboxyl anion으로 판단된다.²¹ Figure 6(b)에서 표면이 가교된 cPSA-EGDMA (20 g)의 팽윤 전과 후의 FTIR 스펙트럼들을 각각 나타내었다. Figure 6(b)를 보면 1720 cm⁻¹의 carboxylic acid의 C=O shoulder 피크 세기는 약하여지고, 남아있는 피크는 EGDMA에 있는 C=O 기에 의한 것으로 판단된다. cPSA-EGDMA (20 g)와 이를 Ca(OH)₂ 수용액 및 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤 건조 후의 FTIR 스펙트럼에서는 1720 cm⁻¹ 피크 면적이 12% 및 15%만 남은 것을 확인하였다. 1720 cm⁻¹의 피크 면적 중 감소한 부분은 AA의 중화반응하지 않은 -COOH의 C=O기로서, Ca(OH)₂ 수용액과 시멘트 포화 수용액의 Ca²⁺이온에 의해 중화되어 1610, 1567 및 1410 cm⁻¹의 carboxyl anion으로 변화되었음을 알 수 있다. 따라서, 1610 cm⁻¹의 파장에서 나타나는 새로운 피크는 PAA⁻의 COO⁻가 Ca²⁺와 반응하여 생성된 것으로 판단된다.²²

cPSA-EGDMA (5 g)과 cPSA-EGDMA (10 g)의 FTIR 스펙트럼들도 cPSA-EGDMA (20 g)와 같은 경향을 나타내었다.

시멘트의 응결시간 측정. cPSA와 표면이 가교된 cPSA-EGDMA

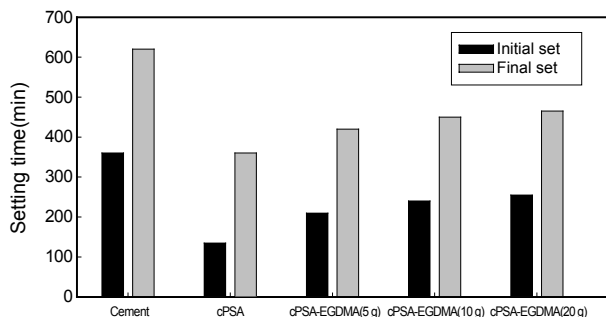


Figure 7. Setting time of cement and 1 wt% absorbent-cement pastes.

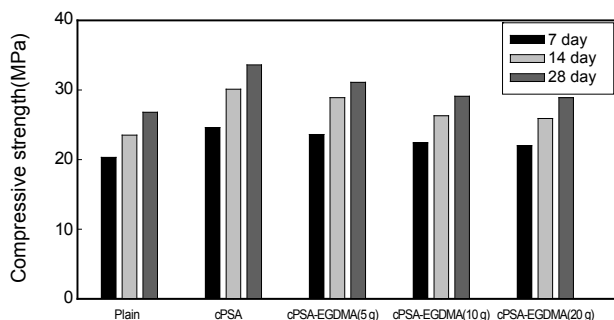


Figure 8. Compressive strength of cement and 1 wt% absorbent-cement mortars.

의 혼입에 따른 시멘트 페이스트의 응결시간 특성을 검토하기 위하여 각각의 중합된 흡수제를 1 wt% 혼입한 시멘트와 무첨가 시멘트의 응결시간 측정 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 무첨가 시멘트의 응결시간은 초결 360분, 종결 620분으로 나타났다. 반면 cPSA의 경우, 초결 135분, 종결 360분으로 순수 시멘트와 비교 시 초결은 230분, 종결은 220분 짧아지는 차이를 나타내었다. 또한, cPSA-EGDMA의 경우 EGDMA의 첨가량이 증가할수록 응결시간은 초결 210, 240 및 255분, 종결 420, 450 및 465분으로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 첨가된 흡수제의 잉여수 흡수에 따른 W/C 감소에 기인하여 응결시간이 증가하는 것으로 판단된다.

모르타르의 압축강도 측정. cPSA와 표면이 가교된 cPSA-EGDMA의 혼입에 따른 모르타르의 압축강도 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 시멘트에 대하여 각각의 중합된 흡수제를 1 wt%를 혼입한 모르타르와 무첨가 모르타르의 압축강도를 측정하였다. Figure 8과 같이 채령 28일 압축강도 측정 결과들을 보면, cPSA의 경우 시멘트보다 약 25% 압축강도가 높게 나타났다. cPSA의 EGDMA 첨가량의 변화에 따른 압축강도는 cPSA-EGDMA(5 g)의 경우 약 16%, cPSA-EGDMA(10 g)와 cPSA-EGDMA(20 g) 경우 약 9%의 강도증진 효과가 있는 것으로 나타났다. cPSA-EGDMA에서 EGDMA의 함량이 증가할수록 압축강도가 감소하는 것으로 나타나는 것은 각각 중합된 흡수제의 잉여수 흡수로 단위수량 감소에 따라 압축강도가 감소한 것으로 판단된다.

결론

본 실험을 통하여 중합된 cPSA와 cPSA-EGDMA의 입자 형상은

FE-SEM으로 분석 결과 구형으로 관찰되었으며, 표면 가교 전 입자 크기는 107~238 nm 범위이나, cPSA-EGDMA(5 g)가 232 nm~1.43 μ m, cPSA-EGDMA(10 g)이 595.3 nm~3.73 μ m, cPSA-EGDMA(20 g)이 2.37~3.73 μ m 범위로서 EGDMA를 첨가하여 cPSA를 표면 가교시킴으로써 입자의 크기가 증가하였다.

합성한 cPSA와 cPSA-EGDMA의 팽윤비 측정 결과, cPSA의 표면을 EGDMA로 가교시킴으로써 cPSA의 팽윤을 방해하여 팽윤도는 낮아지고 팽윤속도는 느려진 것으로 판단된다. 또한, 시멘트 포화 수용액보다 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 팽윤비가 낮게 나타난 이유는 시멘트 내에 존재하는 1가 양이온 때문으로 판단된다. FTIR spectroscopy 분석을 통하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액 및 시멘트 수용액에서 팽윤한 경우에는 Ca^{2+} 이온이 cPSA의 PAA^-Na^+ 의 COO^- 이온과 반응하여 1610 cm^{-1} 에서 새로운 피크로 나타남을 확인하였다.

본 실험은 합성한 cPSA-EGDMA 입자들을 시멘트 paste 제조시 첨가함으로써, 작업성을 위하여 과량으로 투입한 잉여수를 흡수함으로써 시멘트의 압축강도를 증가시키는 것이 목적이다. 작업성을 위하여는 첨가된 흡수제에 의한 흡수가 2시간에서 4시간 후 시작되는 것이 바람직하다. 본 실험에서 합성한 cPSA-EGDMA(5 g) 경우 시멘트 수용액에서의 팽윤비를 3시간에서의 팽윤비와 비교하면 15분에 51%, 2시간에 93%가 각각 팽윤하여, EGDMA가 표면에 가교되지 않은 cPSA와 비교하면 흡수가 지연되었지만, 2시간 이후에 과잉으로 사용된 물의 흡수가 시작되는 조건을 만족시키기에는 미흡하다. 또한 합성한 cPSA-EGDMA를 첨가한 시멘트 및 cPSA-EGDMA를 첨가하여 제조한 모르타르의 경우에 각각 응결시간과 압축강도가 증가하였지만, 성능 개선을 위한 계속적인 연구가 필요하다고 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참고문헌

1. D. A. Williams, A. W. Saak, and H. M. Jennings, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1491 (1999).
2. C. Y. Rha, J. W. Seong, C. E. Kim, S. K. Lee, and W. K. Kim, *J. Mat. Sci.*, **34**, 4653 (1999).
3. C. Y. Rha, C. E. Kim, C. S. Lee, K. I. Kim, and S. K. Lee, *Cem. Concr. 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. Func. Polym.*, **67**, 737 (2007).
7. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloid Surface A*, **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. K. S. Hwang, M. G. Jung, S. S. Jang, Y. W. Jung, S. H. Lee, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **34**, 434 (2010).
14. B. Kriwet, E. Walter, and T. Kissel, *J. Control. Release*, **56**, 149 (1998).
15. J. Zhang, M. W. Sun, L. Zhang, and X. M. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1851 (2003).
16. Y.-D. Luo, C.-A. Dai, and W.-Y. Chiu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **330**, 170 (2009).
17. A. Li, J. Zhang, and A. Wang, *Polym. Adv. Tech.*, **16**, 675 (2005).
18. J. Snuparek and V. Cermak, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1345 (1997).
19. K. J. Lee, S. H. Byun, and J. T. Song, *J. Korea Ceramic Society*, **46**, 657 (2009).
20. M. Jassal, R. Chattopadhyay, and D. Ganguly, *Fibers and Polymers*, **5**, 95 (2004).
21. B. Grabowska and M. Holtzer, *Arch. Metall. Mater.*, **54**, 427 (2009).
22. Y. Lu and D. Miller, *J. Colloid Interf. Sci.*, **256**, 41 (2002).