

## 표면이 가교된 Crosslinked Poly(sodium acrylate) 흡수제가 첨가된 시멘트 모르타르의 강도 특성 연구

황기섭 · 장석수\* · 정용욱\* · 이승한\* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, \*계명대학교 토목공학과

(2011년 7월 11일 접수, 2011년 7월 28일 수정, 2011년 8월 4일 채택)

### Studies on the Strength of Cement Mortars with Surface Crosslinked cPSA Absorbent

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

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

\*Department of Civil Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received July 11, 2011; Revised July 28, 2011; Accepted August 4, 2011)

**초록:** 콘크리트 제조 시 사용되는 잉여수를 지연 흡수시키기 위하여 역유화중합법으로 중합된 가교 poly(sodium acrylate)(cPSA)를 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA) 5, 10 및 20 g을 사용하여 표면 가교시켰다. 표면 가교제 첨가량이 다른 cPSA-EGDMA를 시멘트 질량의 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 각각 첨가하여 모르타르의 압축 및 휨강도를 측정하였다. 그 결과 cPSA-EGDMA(20 g)을 0.5 wt% 첨가한 모르타르의 압축강도는 무첨가 시멘트에 비하여 낮게 나타났으나 다른 cPSA-EGDMA 첨가 모르타르는 높게 나타났다. 그 중 특히 cPSA-EGDMA(5 g)을 1.0 wt% 첨가한 모르타르는 무첨가 모르타르의 압축강도(26.8 MPa)와 휨강도(2.52 MPa)와 비교하면 압축강도는 약 16%, 휨강도는 약 10% 증가로 가장 높게 나타났다. 그리고 공극률이 압축강도와 휨강도에 미치는 영향을 측정하기 위하여, 이들 모르타르의 FE-SEM 분석 및 porosity를 측정하였다. FE-SEM 분석결과 팽윤된 cPSA-EGDMA(5 g)이 칼슘 실리케이트 수화물(C-S-H) 결정들 사이를 채우고 있는 것으로 확인되었다. cPSA-EGDMA를 첨가한 모르타르의 porosity 측정결과 무첨가 시멘트 모르타르에 비하여 모두 낮아진 가운데, 특히 cPSA-EGDMA(5 g) 1.0 wt% 첨가한 모르타르는 무첨가 시멘트 모르타르(20.1%)보다 porosity가 16.5%로 가장 낮게 나타났다.

**Abstract:** To study the effect of surface crosslinked layer on the crosslinked poly(sodium acrylate) (cPSA) absorbent, we synthesized several surface crosslinked cPSAs with 5, 10 and 20 g of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) by an inverse emulsion polymerization method to delay the absorption of excess water in concrete. We measured the compressive and flexural strength of mortars having 0.5, 1.0 and 1.5 wt% cPSA-EGDMA. We observed the increase of compressive and flexural strength of the cPSA-EGDMA added cement mortars except for the 0.5 wt% cPSA-EGDMA (20 g) added cement mortar. 1.0 wt% cPSA-EGDMA (5 g) added cement mortar showed about 16% and 10% increased compressive and flexural strength than those of plain cement mortar. To study the effect of porosity on compressive and flexural strength, we used FE-SEM and porosimeter. FE-SEM analysis showed swollen cPSMA-EGDMA (5 g) filled between calcium silicate hydrate (C-S-H) crystals. We observed the decreased porosity of the cPSA-EGDMA added cement mortars than that of plain cement mortar. 1.0 wt% cPSA-EGDMA (5 g) cement mortar showed the lowest porosity of 16.5%.

**Keywords:** absorbent, cement mortar, compressive strength, flexural strength, porosity.

## 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 과량으로 사용하는 25~30 wt%는 잉여수로 워커빌리티(workability) 개선목적으로 사용되는 수량이다.<sup>1,2</sup> 이러한 잉여수의 증가는 콘크리트의 압축강도를 저하시키게 되며, 블리딩(bleeding)과 건조수축 균열을 증가시키는 원인이 되기도 한다.<sup>2,3</sup> 또한 콘크

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

리트의 염해, 중성화 및 동결융해와 같은 장기열화의 원인으로 콘크리트의 내구수명을 저해시킨다. Neville에<sup>4</sup> 따르면, W/C가 50%에서 40%로 감소될 때, 약 14%의 압축강도 증가가 이루어진다고 한다. 그러나 W/C가 40%일 때 콘크리트 제조 시 접도가 높아 작업성의 문제점이 발생한다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 현재 감수제를 사용하여 단위수량을 줄이고 있는 실정이다. 그러나 감수제의 경우 단위수량 감소의 한계가 있어 잉여수를 모두 줄일 수는 없는 현실이다.

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.<sup>5-11</sup> 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.<sup>12,13</sup> 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.<sup>12</sup>

Crosslinked poly(sodium acrylate)(cPSA)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 1.0wt% 혼합한 시멘트 모르타르의 경우 가교도에 따라 압축강도와 휨강도가 최대 30%와 10%가 증가됨을 알 수 있었다.<sup>14</sup> 압축강도와 휨강도가 증가된 콘크리트는 댐과 고층 건물 등에 유용하게 사용되고 있다.<sup>15</sup>

본 연구는 이전 연구 결과의<sup>16</sup> 연속으로 시멘트 모르타르 제조 시 초기 작업성 확보 때문에 과량으로 투입하는 잉여수의 지연 흡수를 위해 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)를 사용하여 cPSA의 표면에 가교층을 도입시킨 흡수제를 시멘트 페이스트 제조 시 시멘트 질량 대비 첨가량을 다양하게 변화시켜 최적의 혼합 비율을 얻고자 하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 실험에서 표면 가교된 cPSA의 중합은 W/O 유화중합으로 실시하였다. 흡수제 물질인 cPSA의 중합은 Kriwet 등의 연구를<sup>15</sup> 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 공 계면활성제의 HLB는 7.0이 된다.<sup>17,18</sup> 분산상은 acrylic acid(AA)(Ducksan Pure Chemicals, guaranteed reagent)를 8 M NaOH 수용액(Aldrich)으로 중화시켜 사용하였다. 개시제는 ammonium persulfate(APS, Sigma Aldrich)와 sodium metabisulfite(SMBS, Sigma Aldrich)를 사용하여 redox 중합을 실시하였다. 가교제는 methylene bisacrylamide(MBA, Acros Organics, 96%)를 사용하였다. 이러한 시약들은 정제없이 그대로 사용하였다.

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

**중합장치.** 중합 장치는 상하 분리형 1000 mL 5구 pyrex 유리 반응조를 사용하였고, 교반기는 Daihan Scientific사의 WiseStir<sup>TM</sup>을 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 공 계면활성제인 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 mol%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.<sup>19</sup>

첫 번째 단계의 용액을 두 번째 단계에서 제조된 용액과 함께 반응조에서 혼합하면 유화상태가 된다. 반응조 상부를 덮고, 교반기, 콘덴서, 질소 가스 주입구 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 D.I. water 2 mL에 용해시켜둔 용액을 주사기를 사용하여 천천히 주입한 후 30분 동안 반응시켰다. Redox 개시제인 APS와 SMBS의 mole 수를 비교해 보면 APS는  $2.695 \times 10^{-3}$  mole이며, SMBS는  $3.156 \times 10^{-3}$  mole이 된다. 이 유화 상태는 AA와 NaOH 수용액으로 이루어진 친수성 분산상이 30 wt%, paraffin liquid와 공 계면활성제의 혼합 용액으로 이루어진 친유성 연속상이 70 wt%가 된다.

**cPSA 표면가교층 도입.** cPSA 중합에 SMBS를 APS보다 과량으로 사용함으로써 중합 후 cPSA 입자에 남아 있는 SMBS  $0.416 \times 10^{-3}$  mole과 EGDMA에 용해되어 있는 0.05 g의 LPO  $0.126 \times 10^{-3}$  mole에 의하여 redox 반응으로 cPSA 입자의 표면에 EGDMA의 가교 반응을 행하였다. 이는 Li 등의 연구와<sup>20</sup> 유사하다.

위에서 합성된 cPSA의 표면가교층 도입을 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 30분 동안 100 rpm으로 교반하며 반응시켰다. 중합이 끝나면 n-hexane 100 mL를 첨가하여 희석시킨 후 methanol을 사용하여 미셀을 깨고 응집시켰다. 그 후 methanol을 사용하여 3회 더 세척 후 80 °C의 dry oven에서 48시간 건조시켰다.

제조된 cPSMA-EGDMA들의 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비는 이전 연구결과에<sup>16</sup> 따라 Figure 1과 같이 나타났다. Figure 1에서 200분 후 팽윤비를 보면 cPSMA-EGDMA(5 g)은 82배, cPSMA-EGDMA(10 g)은 65배, cPSMA-EGDMA(20 g)은 52배로 각각 나타났다. 시멘트 수화 반응에서 시멘트 질량 대비 이론적 수량이 25%이고, 잉여수가 25%에서 30%라 가정하면 잉여수 흡수를 위해 시멘트 질량 대비 cPSMA-EGDMA(5 g)의 첨가량은 0.4~0.5 wt%, cPSMA-EGDMA(10 g)의 첨가량은 0.5~0.6 wt%, cPSMA-EGDMA(20 g)의 첨가량은 0.6~0.7 wt%가 필요하다.

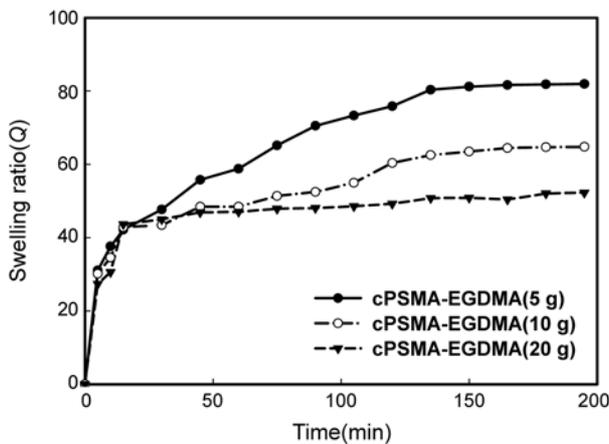
**흡수제를 첨가한 모르타르 압축 및 휨강도 측정.** 압축강도 측정용 모르타르 공시체의 제작 및 측정은 KS L ISO 679에 준하여 실시하였으며, 각각의 중합된 흡수제를 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 혼합한 시멘트 모르타르와 무첨가 시멘트 모르타르(이하 Plain)를 제조하였다.

압축강도 측정은 식 (1)과 같이 시험기가 나타낸 최대 하중을 공시체 단면적으로 나누어 압축강도  $R_c(N/mm^2)$ 로 표시하였다.

$$R_c = \frac{F_c}{A} \tag{1}$$

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

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



**Figure 1.** Swelling ratios of surface crosslinked cPSA-EGDMAs in cement saturated aqueous solution.

휨강도 측정은  $50 \pm 10$  N/s의 비율로 다음 식 (2)를 이용하여 휨 강도  $R_f(N/mm^2)$ 를 계산하였다.

$$R_f = \frac{1.5F_f l}{b^3} \tag{2}$$

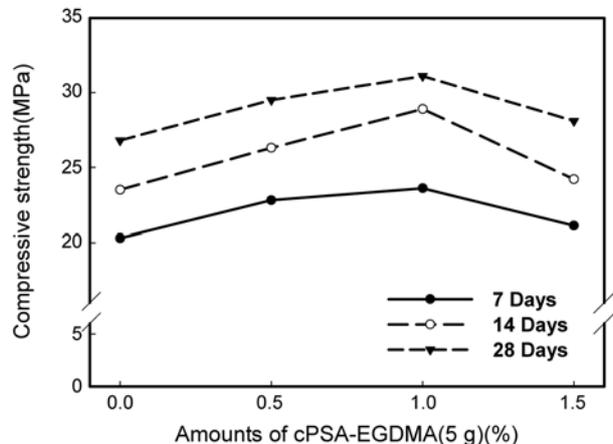
여기서,  $F_f$ 는 파괴 시 각주의 중앙에 가한 하중(N),  $l$ 은 지지물 사이의 거리(mm),  $b$ 는 각기둥과 직각을 이루는 절개면의 변(mm)을 나타낸다. 압축강도와 휨강도 측정은 28일 양생한 후 3개의 공시체에 대해서 측정하였으며, 평균값을 구하였다.

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

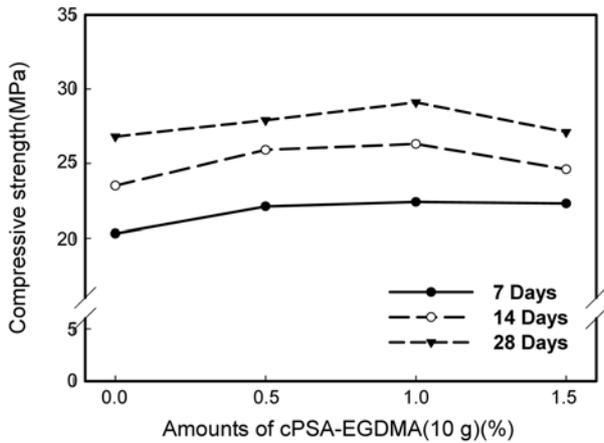
**공극률 측정.** 압축강도와 휨강도에 미치는 공극률의 영향을 알아보기 위하여 공극률을 측정하였다. 제조된 모르타르의 공극률 측정은 ISO 15901의 수은 압입법으로 28일 양생한 각각의 시멘트와 cPSMA-EGDMA-시멘트 모르타르를 압축강도 측정 후 약 1.5 g을 채취하여 Micromeritics Instrument Corporation의 모델명 AutoPore IV9500으로 공극률을 측정하였다.

### 결과 및 토론

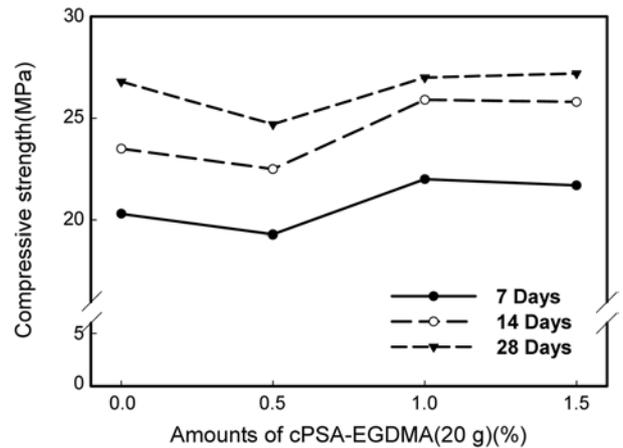
**흡수제를 첨가한 모르타르 압축 및 휨강도 측정.** 표면이 가교된 각각의 cPSA-EGDMA들을 시멘트 질량 대비 0.5, 1.0 및 1.5 wt%를 첨가한 후, 시멘트 질량 대비 물을 50 wt% 혼합하여 모르타르를 제조하였다. cPSA-EGDMA(5 g), cPSA-EGDMA(10 g) 및 cPSA-EGDMA(20 g)을 첨가하여 제조된 모르타르의 압축강도를 측정된 결과 Figures 2, 3 및 4와 같이 각각 나타내었다. Figures 2, 3 및 4를 보면 양생



**Figure 2.** Compressive strength of cement mortars with various amounts of cPSMA-EGDMA (5 g).



**Figure 3.** Compressive strength of cement mortars with various amounts of cPSMA-EGDMA(10 g).



**Figure 4.** Compressive strength of cement mortars with various amounts of cPSMA-EGDMA(20 g).

기간이 길어질수록 압축강도가 증가하여 28일 양생을 비교하였다.

Figure 2는 cPSA-EGDMA(5 g)의 첨가량에 따른 압축 강도를 나타내고 있다. Figure 2를 보면, 흡수제를 첨가하지 않은 시멘트 모르타르인 plain의 28일 압축강도 26.8 MPa에 비하여 cPSMA-EGDMA(5 g) 1.0 wt% 첨가한 모르타르의 28일 압축강도가 약 16% 증가한 31.1 MPa로 나타났다. cPSMA-EGDMA(5 g) 0.5 wt%와 1.5 wt%는 약 10%와 약 5% 각각 증가한 29.5와 28.5 MPa로 나타났다.

Figure 3은 cPSA-EGDMA(10 g)의 첨가량에 따른 압축 강도를 나타내고 있다. Figure 3을 보면, cPSMA-EGDMA(10 g) 0.5, 1.0와 1.5 wt%를 각각 혼합한 모르타르의 압축강도가 약 4, 9 및 1% 증가한 27.9, 29.1 및 27.1 MPa로 각각 나타나 cPSMA-EGDMA(10 g)를 1.0 wt% 혼합하였을 때 가장 높은 압축강도를 나타내었다.

Figure 4는 cPSA-EGDMA(20 g)의 첨가량에 따른 압축 강도를 나타내고 있다. Figure 4를 보면, cPSMA-EGDMA(20 g) 0.5 wt%를 첨가한 모르타르는 plain보다 압축강도는 약 8% 감소한 24.7 MPa로 나타났으며, 1.0과 1.5 wt%를 첨가한 모르타르는 plain보다 압축강도가 각각 약 0.7%와 1.5% 증가한 27.0 및 27.2 MPa로 나타났다. cPSMA-EGDMA(20 g)을 0.5 wt% 첨가한 모르타르의 압축강도는 무첨가 모르타르인 plain과 비교하여 감소하였다. 그러나 cPSMA-EGDMA(20 g) 1.0 및 1.5 wt%의 압축강도는 무첨가 모르타르에 비하여 증가하였다. 그러나 그 차이는 크지 않은 것으로 측정되었다.

Figures 2, 3 및 4의 압축강도 측정값들을 Table 1에 정리하였다. cPSMA-EGDMA들을 각각 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 첨가한 결과, cPSMA-EGDMA(5 g)을 1.0 wt% 첨가하였을 때 가장 높은 압축강도를 나타내었다.

Figure 5는 plain과 cPSMA-EGDMA(5 g), cPSMA-EGDMA(10 g) 및 cPSMA-EGDMA(20 g)을 각각 0.5, 1.0 및 1.5 wt%

**Table 1. Compressive Strength of Cured Cements of Various Amounts of Absorbent Added Cement Mortars for 7, 14 and 28 Days (unit: MPa)**

Mortar	7 days	14 days	28 days
Plain	20.3	23.5	26.8
cPSA-EGDMA(5 g) 0.5 wt%	22.8	26.3	29.5
cPSA-EGDMA(5 g) 1.0 wt%	23.6	28.9	31.1
cPSA-EGDMA(5 g) 1.5 wt%	21.1	24.2	28.1
cPSA-EGDMA(10 g) 0.5 wt%	22.1	25.9	27.9
cPSA-EGDMA(10 g) 1.0 wt%	22.4	26.3	29.1
cPSA-EGDMA(10 g) 1.5 wt%	22.3	24.6	27.1
cPSA-EGDMA(20 g) 0.5 wt%	19.3	22.5	24.7
cPSA-EGDMA(20 g) 1.0 wt%	22.0	25.9	27.0
cPSA-EGDMA(20 g) 1.5 wt%	21.7	25.8	27.2

혼합한 모르타르를 28일 양생 후 휨강도 측정 결과이다.

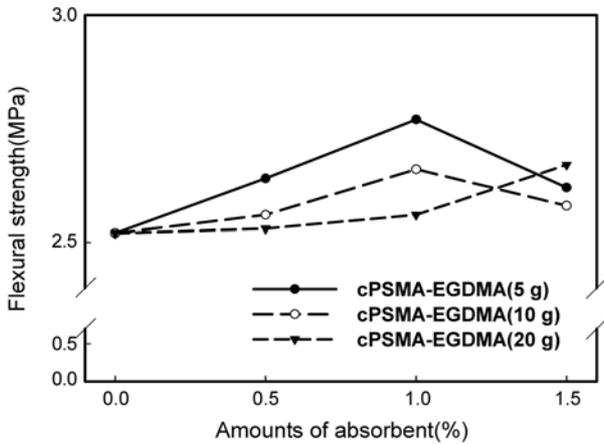
Plain의 휨강도는 2.52 MPa로 나타났으며, cPSMA-EGDMA(5 g) 0.5 wt%는 2.64 MPa, 1.0 wt%는 2.77 MPa, 1.5 wt%는 2.62 MPa로 각각 나타났다.

cPSMA-EGDMA(10 g) 0.5 wt%는 2.56 MPa, 1.0 wt%는 2.66 MPa, 1.5 wt%는 2.58 MPa로 나타났다.

cPSMA-EGDMA(20 g) 0.5 wt%는 2.53 MPa, 1.0 wt%는 2.56 MPa, 1.5 wt%는 2.67 MPa로 각각 나타났다.

위의 결과들을 정리해보면 cPSMA-EGDMA(5 g) 1.0 wt% 첨가한 모르타르의 휨강도가 약 10% 증가하여 가장 높게 나타났다.

휨강도 측정결과는 표면 가교량이 다른 cPSMA-EGDMA의 첨가량에 따라 증가하는 경향이 있으나, 오차범위 이내의 결과 값들을 나타낸다.



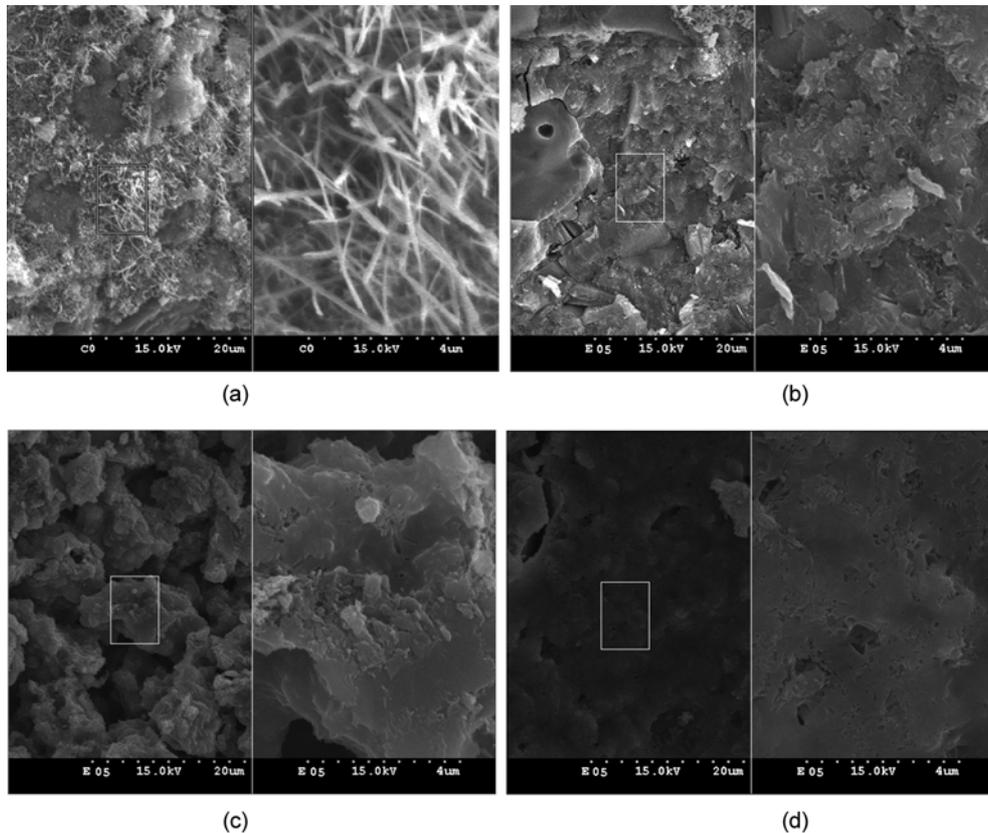
**Figure 5.** Flexural strength of cement mortars with various cPSMA-EGDMA's cured for 28 days.

cPSA-EGDMA(5 g)의 첨가량이 1.0 wt%일 때 압축강도와 휨강도가 가장 높게 나타났다. 이는 시멘트 수화 반응에서 이론적 수량을 제외한 잉여수량과 cPSA-EGDMA의 팽윤비를 고려할 때, 0.5 wt%보다 더 많은 양이 첨가된 것이다.

이론적 흡수제 첨가량에 비하여 더 많은 양이 첨가되었을 때 높은 강도가 나타나는 이유는 시멘트 입자와 결정, 표준사의 입자 및 모르타르 압력에 의한 흡수제가 격리되어 팽윤을 방해하기 때문으로 판단된다.<sup>3</sup>

위 실험에서 보면, 압축강도는 약 16%, 휨강도는 약 10% 증가하여, 강도 증진 효과가 예상보다 낮게 나타났다. 이는 사용하는 흡수제 입자의 크기 때문으로 판단된다. 포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트의 공극 크기는 약 1 μm의 직경을 갖는 것으로 알려져 있지만,<sup>21</sup> 본 실험에서 합성하여 사용한 cPSA-EGDMA(5 g)의 입자 크기는 232에서 1430 nm의 범위에 있었다.<sup>16</sup> 따라서 흡수제 입자의 팽윤이 50배일 때 콘크리트 공극 1 μm를 채우려면 입자의 직경이 270 nm 이하여야 한다. 즉 사용하는 흡수제 입자의 직경이 270 nm보다 큰 경우에는 흡수제의 팽윤이 시멘트 모르타르에 의하여 방해 받아 잉여수를 50배까지 흡수하지 못한 것으로 판단된다. 따라서 합성되는 흡수제의 입자 크기를 270 nm 이하로 줄여 잉여수의 흡수량을 증가시키면 강도를 더욱 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

**FE-SEM 분석.** 시멘트와 cPSA-EGDMA를 혼합한 시멘트 모르타르를 28일 양생 후 압축강도를 측정하여 깨어진 부분으로 FE-SEM 분석을 실시한 결과를 Figures 6, 7 및 8에



**Figure 6.** FE-SEM images of plain cement and various amounts of cPSA-EGDMA (5 g) added cement mortars: (a) plain; (b) cPSA-EGDMA (5 g) 0.5 wt%; (c) cPSA-EGDMA (5 g) 1.0 wt%; (d) cPSA-EGDMA (5 g) 1.5 wt%.

각각 나타내었다. Figure 6은 cPSA-EGDMA(5 g)의 첨가량에 따른 모르타르의 FE-SEM 사진을 나타내고 있다. Figure 6(a)을 보면, plain에는 침상구조가 나타나는데, 이는 칼슘 실리케이트 수화물(C-S-H, calcium silicate hydrate)로서 수화된 포틀랜드 시멘트 용적의 50%에서 60%를 차지하고 있는 것으로 알려져 있다. C-S-H의 결정들은 수분이 소모되고 남은 포틀랜드 시멘트 공극에 침상구조로 채우게 된다.<sup>22</sup>

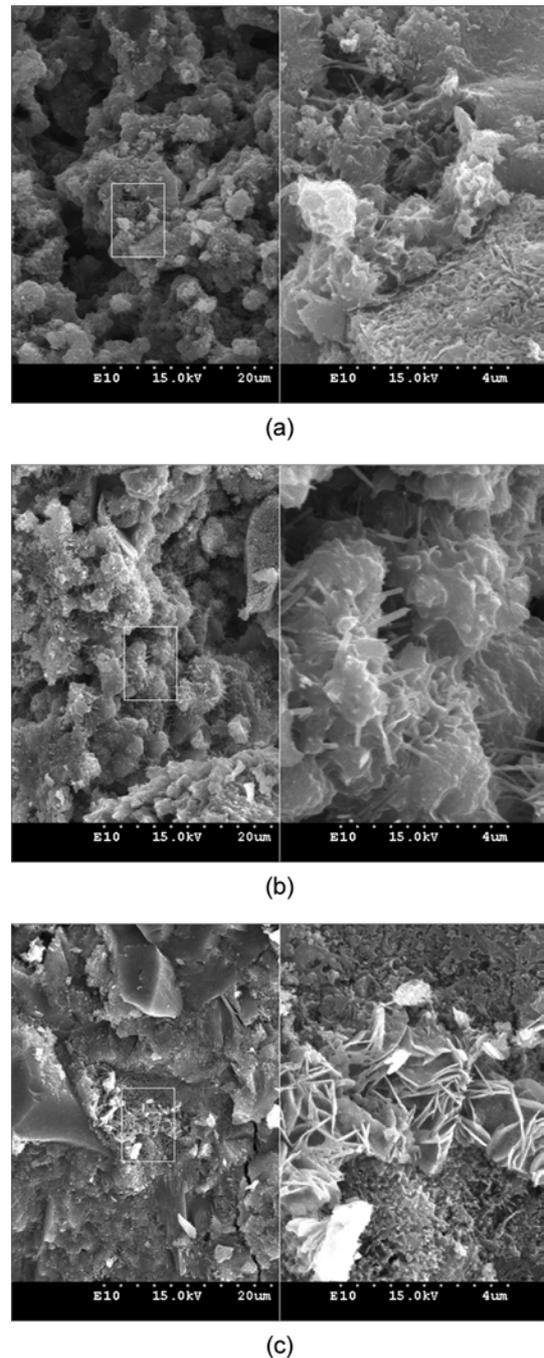
Figure 6(b)부터 6(d)를 보면 cPSA-EGDMA(5 g)을 혼합한 시멘트들의 C-S-H 결정 사이에 cPSA-EGDMA가 채워지며 발달하고 있음을 알 수 있었다. cPSA-EGDMA(5 g) 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 첨가한 모르타르의 Figure 6(b)부터 6(d) FE-SEM 사진을 보면 C-S-H 결정이 보이지 않을 만큼 cPSA-EGDMA(5 g)가 C-S-H 결정 사이를 채우고 있는 것으로 나타나고 있다. cPSA-EGDMA(5 g)의 첨가량이 증가할수록 C-S-H 결정들 사이를 더 많이 채우는 것으로 나타나고 있다.

Figure 7은 cPSA-EGDMA(10 g)을 첨가한 모르타르의 FE-SEM 사진을 나타내고 있다. Figure 7(a)부터 7(c)까지의 cPSA-EGDMA(10 g) 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 첨가한 모르타르의 FE-SEM 사진들을 보면 일부 C-S-H 결정이 보이나 그 사이를 cPSA-EGDMA(10 g)이 채우고 있음을 관찰할 수 있었다. Figure 7의 FE-SEM 사진들로부터 cPSA-EGDMA(10 g)의 첨가량이 증가할수록 C-S-H 결정들 사이를 팽윤된 cPSA-EGDMA(10 g)이 많이 채워짐을 알 수 있었다.

Figure 8은 cPSA-EGDMA(20 g)을 첨가한 모르타르의 FE-SEM 사진을 나타내고 있다. Figure 8(a)부터 8(c)까지의 cPSA-EGDMA(10 g) 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 첨가한 모르타르의 FE-SEM 사진들을 보면 일부 C-S-H 결정이 보이나 그 사이를 cPSA-EGDMA(20 g)이 채우고 있음을 관찰할 수 있었다. cPSA-EGDMA(20 g) 첨가량 증가에 따른 채움 역시 증가하는 것으로 관찰되었다. 그러나 cPSA-EGDMA(10 g) 보다 cPSA-EGDMA(20 g)에서 C-S-H 결정들이 더 많이 관찰되었다. 또한 cPSA-EGDMA(20 g)의 첨가에서는 더 큰 공극들을 확인할 수 있었다.

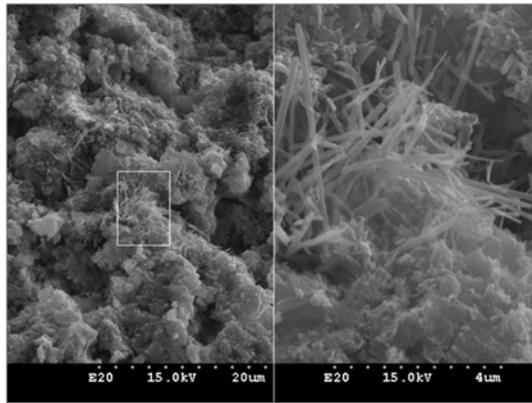
cPSA-EGDMA(5 g), cPSA-EGDMA(10 g) 및 cPSA-EGDMA(20 g)를 각각 첨가한 모르타르의 FE-SEM 사진들을 비교하여 보면 C-S-H 결정들 사이를 채워지는 정도가 cPSA-EGDMA(5 g), cPSA-EGDMA(10 g), cPSA-EGDMA(20 g) 순서로 나타났다. 이는 이전 연구에서<sup>16</sup> 각각의 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비 측정결과를 볼 때 cPSA-EGDMA(5 g)가 82배, cPSA-EGDMA(10 g)는 65배, 그리고 cPSA-EGDMA(20 g)는 52배로 나타나, 팽윤비에 따라 C-S-H 결정들 사이를 채움이 달라진 것으로 판단된다. 이러한 C-S-H 결정들 사이의 채워지는 정도가 압축강도에 영향을 미쳐 cPSA-EGDMA(5 g)가 가장 높은 압축강도를 나타낸 것으로 판단된다.

**공극률 측정.** 28일 양생 모르타르의 압축강도 측정 후 깨어진 조각들에 대하여 공극률을 측정하여 Figures 9와 10에 나타내었다. Figure 9는 무첨가 시멘트 모르타르인 plain과 cPSA-EGDMA(5 g)를 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 각각 혼합한 모르

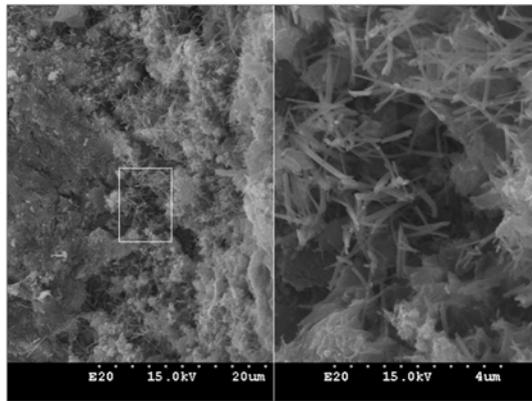


**Figure 7.** FE-SEM images of various amounts of cPSA-EGDMA (10 g) added cement mortars: (a) cPSA-EGDMA(10 g) 0.5 wt%; (b) cPSA-EGDMA(10 g) 1.0 wt%; (c) cPSA-EGDMA(10 g) 1.5 wt%.

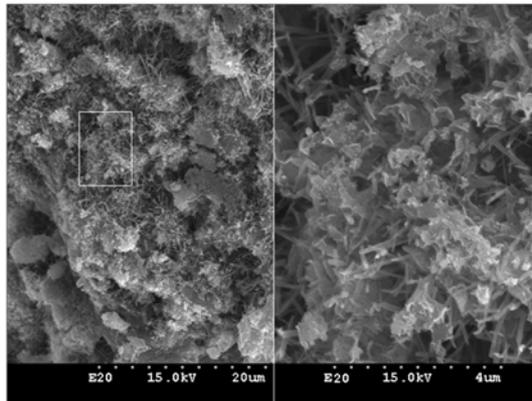
타르의 공극률을 나타내고 있다. Figure 9에서 보면, 1 g당 40 nm 이하의 미세 공극은 plain이 가장 크게 나타났으며, 그 다음으로 cPSA-EGDMA(5 g) 1.5 wt% 첨가 모르타르, 0.5 wt% 첨가 모르타르, 그리고 1.0 wt% 순으로 나타났다. 2500 nm 직경의 1 g당 공극 부피는 plain이 가장 크게 나타났



(a)



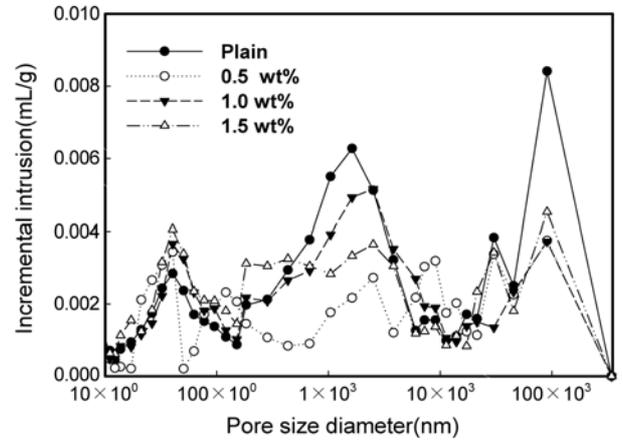
(b)



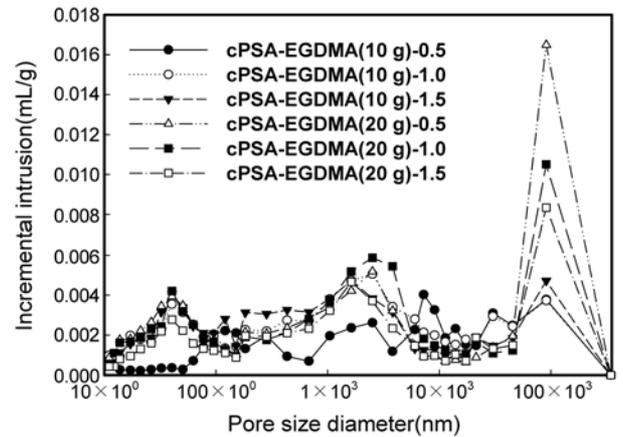
(c)

**Figure 8.** FE-SEM images of various amounts of cPSA-EGDMA (20 g) added cement mortars: (a) cPSA-EGDMA(20 g) 0.5 wt%; (b) cPSA-EGDMA(20 g) 1.0 wt%; (c) cPSA-EGDMA(20 g) 1.5 wt%.

으며, 다음으로 cPSA-EGDMA(5 g) 1.0 wt%, cPSA-EGDMA (5 g) 1.5 wt% 그리고 cPSA-EGDMA(5 g) 0.5 wt% 순으로 나타났다. 90000 nm 직경의 1g당 공극 부피는 plain이 가장 크게 나타났으며, 다음으로 cPSA-EGDMA(5 g) 1.5 wt%, cPSA-EGDMA(5 g) 0.5 wt% 그리고 cPSA-EGDMA(5 g) 1.0 wt% 순



**Figure 9.** Porosimeter analysis of cement and various amounts of cPSA-EGDMA(5 g) added cement mortars.



**Figure 10.** Porosimeter analysis of various amounts of cPSA-EGDMA(10 g) and cPSA-EGDMA(20 g) added cement mortars.

으로 나타났다.

Plain과 cPSA-EGDMA(5 g)을 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 첨가한 모르타르의 전체 공극률은 20.1, 17.0, 16.5 및 17.2%로 나타나 cPSA-EGDMA(5 g)을 1.0 wt% 첨가한 모르타르가 가장 치밀한 것으로 나타났다.

Figure 10은 cPSA-EGDMA(10 g)과 cPSA-EGDMA(20 g)을 각각 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 혼합한 모르타르의 공극률을 나타내고 있다. 1 g당 40 nm 이하의 미세공극은 cPSA-EGDMA(20 g) 0.5 wt%가 가장 크고, cPSA-EGDMA(20 g) 1.0 wt%, cPSA-EGDMA(20 g) 1.5 wt%, cPSA-EGDMA(10 g) 1.5 wt%, cPSA-EGDMA(10 g) 0.5 wt% 그리고 cPSA-EGDMA(10 g) 1.0 wt% 순으로 나타났다. 2500 nm 직경의 1g당 공극 부피는 cPSA-EGDMA(20 g) 1.0 wt%가 가장 크게 나타났으며, cPSA-EGDMA(20 g) 0.5 wt%, cPSA-EGDMA(10 g) 1.0 wt%, cPSA-EGDMA(10 g) 1.5 wt%, cPSA-EGDMA(20 g) 1.5 wt%, 그리고 cPSA-EGDMA(10 g) 0.5 wt% 순으로 나타났다.

또한 90000 nm 직경의 1g당 공극 부피는 cPSA-EGDMA (20 g) 0.5 wt%가 가장 크게 나타났으며, cPSA-EGDMA(20 g) 1.0 wt%, cPSA-EGDMA(20 g) 1.5 wt%, cPSA-EGDMA(10 g) 1.5 wt%, cPSA-EGDMA(10 g) 0.5 wt%, cPSA-EGDMA(10 g) 1.0 wt% 순으로 줄어드는 것으로 나타났다.

cPSA-EGDMA(10 g) 0.5, 1.0 및 1.5 wt%, 그리고 cPSA-EGDMA(20 g) 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 첨가 시멘트 모르타르의 전체 공극률은 17.4, 17.0, 17.56, 17.7, 22.4, 22.2 그리고 19.8%로 각각 나타났다.

위 결과에서 보면, 공극률이 cPSA-EGDMA(5 g) 1.0 wt% 혼합한 시멘트 모르타르에서 16.5%로 가장 낮게 나타나 공극이 적고 치밀함을 알 수 있었다. 이는 Figure 4(c)에서 보는 바와 같이 cPSA-EGDMA(5 g)이 팽윤 후 모르타르 내의 C-S-H 결정들 사이에 가교된 cPSA-EGDMA(5 g)이 채워져 공극률이 낮아졌기 때문으로 판단된다.

## 결 론

본 연구에서는 콘크리트 제조 시 잉여수를 지연흡수시키기 위하여 cPSA의 표면을 EGDMA로 가교시켜 시멘트 모르타르 제조에 첨가하여 압축강도와 휨강도에 미치는 영향을 알아보았다. EGDMA의 첨가량이 다른 cPSA-EGDMA(5 g), cPSA-EGDMA(10 g) 및 cPSA-EGDMA(20 g) 각각을 시멘트 질량에 대하여 0.5, 1.0 및 1.5 wt%를 각각 첨가하여 모르타르 제조 후 압축강도와 휨강도를 측정하고, FE-SEM과 공극률을 측정하였다. cPSA-EGDMA를 첨가한 모르타르는 전체적으로 압축강도와 휨강도가 증가하였지만, 그 중 cPSA-EGDMA(5 g) 1.0 wt% 첨가 시 무첨가 시멘트 모르타르에 비해 압축강도는 16% 증가하였고, 휨강도는 약 10% 증가하였다.

FE-SEM 분석 결과 cPSA-EGDMA(5 g)이 C-S-H 결정들 사이를 많이 채우고 있었으며, cPSA-EGDMA(10 g)과 cPSA-EGDMA(20 g) 순으로 채워지는 정도가 감소하였다. 이러한 결과는 공극률 측정에서도 나타났는데, plain은 20.1%인데 비하여 cPSA-EGDMA(5 g) 1.0 wt% 첨가한 모르타르의 공극률은 16.5%로 가장 낮게 나타났으며, cPSA-EGDMA(20 g) 0.5 wt%는 22.2%로 가장 높게 나타났다.

본 연구와 이전 연구를<sup>16</sup> 종합해 볼 때, cPSA-EGDMA (5 g) 1.0 wt%를 첨가한 모르타르가 가장 높은 강도를 나타내었다. 이러한 강도 증가는 시멘트 모르타르의 작업성을 위하여 과량으로 첨가한 잉여수를 흡수하기 때문이다.

그러나 cPSA-EGDMA 입자를 첨가한 경우의 강도 증진 효과가 예상보다 낮게 나타났다. 이는 사용하는 흡수제 입자의 크기 때문으로 판단되며, 합성되는 흡수제의 입자 크기를 270 nm 이하로 줄여 잉여수의 흡수량을 증가시키면 강도를 더욱 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

또한 시멘트 구성 성분 중 한 성분인 CaO의 수화반응은 오랜 시간 계속 이루어지고, 수화반응이 많이 일어날수록 강도는 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>4</sup> 따라서 잉여수를

흡수한 흡수제가 천천히 그 잉여수를 배출하면, 수화반응이 일어나지 않은 CaO 성분의 수화반응이 계속적으로 일어날 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 동결융해, 건조수축 길이변화 등의 장기 내구성 성능도 향상될 것으로 판단되며, 이러한 흡수제 입자들을 첨가한 시멘트 모르타르의 내구성에 대한 추가적인 연구를 수행하고 있다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 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. Mater. 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. A. M. Neville, *Properties of Concrete*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
5. Y. Zhang, M. Deng, and P. He, *Polymer(Korea)*, **30**, 286 (2006).
6. O. Sohn, S. J. Sim, D. H. Lee, Y. K. Lee, J.-H. Kim, and D. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**, 18 (2004).
7. J. Zhang and A. Wang, *React. Funct. Polym.*, **67**, 737 (2007).
8. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloid Surface A*, **161**, 259 (2000).
9. W.-F. Lee and Y.-C. Chen, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1605 (2005).
10. Y. Mylonas, G. Bokias, I. Iliopoulos, and G. Stakos, *Eur. Polym. J.*, **42**, 849 (2006).
11. M. Sadeghi and H. Hosseinzadeh, *Turk. J. Chem.*, **32**, 375 (2008).
12. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
13. I. Ogawa, H. Yamano, and K. Miyagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 217 (1993).
14. K. S. Hwang, M. G. Jung, S. S. Jang, Y. W. Jung, S. H. Lee, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **34**, 434 (2010).
15. A. R. Khaloo, M. R. Mohamadi Shooreh, and S. M. Askari, *J. Mater. Civ. Eng.*, **21**, 349 (2009).
16. K. S. Hwang, S. S. Jang, J. W. Jung, S. H. Lee, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **35**, 363 (2011).
17. B. Kriwet, E. Walter, and T. Kissel, *J. Control. Release*, **56**, 149 (1998).
18. J. Zhang, M. W. Sun, L. Zhang, and X. M. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1851 (2003).
19. Y.-D. Luo, C.-A. Dai, and W.-Y. Chiu, *J. Colloid Interface Sci.*, **330**, 170 (2009).
20. H. Li, J. Zhao, and E. Ruckenstein, *Colloid Surface A*, **161**, 489 (1999).
21. S. Diamond, *Cement Concrete Res.*, **30**, 1517 (2000).
22. P. K. Meth and P. J. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 2006.