

셀룰로오스 보습제가 시멘트 몰탈의 기계적 특성에 미치는 영향

김유석 · 강호종[†]

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과
(2015년 4월 16일 접수, 2015년 5월 30일 수정, 2015년 5월 31일 채택)

Effect of Cellulose Based Water Retention Additives on Mechanical Properties of Cement Based Mortar

You Seok Kim and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea

(Received April 16, 2015; Revised May 30, 2015; Accepted May 31, 2015)

초록: 시멘트 몰탈의 보습제로 사용되는 hydroxypropylmethyl cellulose(HPMC)가 몰탈의 증점성과 보습성에 미치는 영향을 살펴보고 이에 따른 몰탈의 기계적 특성을 살펴보았다. HPMC의 치환도(MS/DS)가 증가됨에 따라 셀룰로오스가 갖는 수소결합이 약해져 친수성이 증가되며 이러한 친수성 증가는 몰탈에 존재하는 수분을 HPMC가 흡수하여 몰탈의 점도 증가와 몰탈의 보습성을 유지시킬 수 있었다. 보습성의 증가는 양생 시 C₃S와 C₂S 수화과정을 촉진시켜 몰탈의 부착강도와 압축강도를 증가시킴을 알 수 있었다. 압축강도의 증가는 보습제와 소포제를 함께 사용해야 가능하며 이는 보습제 사용에 따른 몰탈의 기포발생을 소포제로 최소화해 주어야 가능하기 때문이다.

Abstract: Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) having various molar substitution (MS) and degree of substitution (DS) were considered as the thickening and water retention additives for the cement mortar. The effects of cellulose additive on the mechanical properties of cement mortar were investigated. The hydrophilicity increased with increasing MS/DS which caused the lowering of hydrogen bonding in the cellulose. HPMC absorbed the moisture from the mortar due to its hydrophilicity. As a result, the viscosity and water retention behaviors were increased by adding HPMC to the mortar. The enhancement of adhesion strength and compressive strength were found because higher water retention in the mortar helped the hydration of C₃S and C₂S in the mortar. However, this result could be achieved only when HPMC was used with defoamer to minimize the air entrainment in the mortar by adding HPMC.

Keywords: cement mortar, hydroxypropylmethyl cellulose, hydrophilicity, thickening additive, water retention additive.

서 론

최근 건축물의 대형화, 초고층화가 진행됨에 따라 대표적인 건축 소재인 몰탈의¹ 물성도 고강도, 고유동성 등을 추구하고 있으며 이를 위하여 다양한 첨가제가² 혼합된 몰탈이 사용되고 있다. 고분자 유기화합물, 유동화제, 증점제, 보습제 등이 대표적인 몰탈의 첨가제이다. 고분자 유기화합물은³ styrene-butadiene rubber(SBR), ethylene-vinyl acetate(EVA), polyacrylic ester(PAE) 등이 사용되는데, 몰탈의 단점인 인장강도, 휨강도, 충격강도의 보강을 목적으로 사용된다. 유동화제는^{4,6} polycarboxylate계, ligno sulfonate계, naphthalene

sulfonate계가 유동성 및 강도 증진과 분산성 보강을 위하여 사용된다. 증점제 및 보습제로는^{7,8} hydroxyethylmethyl cellulose(HEMC), hydroxypropylmethyl cellulose(HPMC), hydroxyethyl cellulose(HEC) 등이 주로 사용되며 증점성을 증가시켜 몰탈의 재료간 분리를 막아주며 또한 보습성도 함께 향상시켜 시멘트의 수화에 필요한 물을 잡아주는 역할을 하여 몰탈의 기계적 강도를 증진시키는 역할을 한다.

몰탈은 시멘트와 모래 그리고 물의 혼합물로 구성되어 있다. 시멘트는 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, CaSO₄의 화합물로 구성되어 있으며 물과 반응하여 수화물을 생성하면서 유동성이 사라지고 응결하다가 시간이 경과함에 따라 경화된다. 따라서 수화와^{9,12} 경화는 밀접한 관계가 있다. 시멘트 몰탈의 양생에서 비교적 초기인 28일까지의 강도는 C₃S 함유량과 관계가 있고, 수개월에서 수년 후의 강도는 수화속도가 느린 C₂S의 함유량과 관계가 있다. 따라서 시멘트 수화에 필수적

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dankook.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

인 보습은 몰탈의 양생과정에서 매우 중요한 요소이며 일반적으로 가장 많이 사용하는 보습제가 셀룰로오스이다.¹³ 셀룰로오스는 시멘트 몰탈의 분리현상을 줄이고, 물과 혼합 시 균일성을 높이는 증점제의 역할을 하며, 작업 성능도 개선시켜 준다. 셀룰로오스의 3개의 수산기 대신 hydroxyethyl기와 methyl기, 혹은 hydroxypropyl기와 methyl기로 치환된 HEMC와 HPMC가 가장 많이 사용되고 있으나 이들의 치환도(molar substitution(MS) and degree of substitution(DS))가 보습 및 증점에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 미약하다. 최근 새로운 보습제로 고려되고 있는 super absorbent polymers(SAP)는^{14,15} acrylamide와 acrylic acid의 가교된 형태의 copolymer로 상당히 많은 양의 물을 흡수하는 성질이 있으며 용해되지 않고 그 구조에 액체를 유지하는 능력을 가지는 고분자 재료이다. SAP 입자는 몰탈과 물을 혼합하는 동안 수분을 내부에 흡수하고, 경화 과정 동안 내부의 수분을 방출하여 경화에 필요한 수분을 공급하는 원리이다.

본 연구에서는 치환도(MS, DS)가 다른 HPMC를 시멘트 몰탈에 혼합하여 이들이 증점성과 보습성에 미치는 영향을 확인하고 이에 따른 몰탈의 기계적 강도 변화를 고찰하였다.

실 험

본 연구에서 시멘트 몰탈의 보습제 및 증점제로 사용된 셀룰로오스는 셀룰로오스의 OH기가 hydroxypropyl기와 methyl기로 치환된 4종의 hydroxypropylmethyl cellulose(HPMC: PM1, PM2, PM3, PM4)로서, 분자량은 모두 120000-140000로 동일한 수준의 것을 삼성정밀화학(주)에서 공급받았고 치환되지 않은 셀룰로오스(CEL)는 시그마알드리치의 99.5%순도 α-cellulose를 사용하였다. 이들의 구조식은 Figure 1에 나타났다. Table 1에 이들의 MS와 DS를 나타내었다. 모든 셀룰로오스는 진공오븐에서 완전히 건조시켜 사용하였다.

시멘트 몰탈을 제조하기 위해 사용한 포틀랜드 시멘트는 아세아시멘트(주)에서 생산한 분말도 3460 cm²/g의 제품을 사용하였으며 시멘트 몰탈의 필러로 사용된 실리카 필러는 600-

850 μm의 입도를 갖는 (주)주문진규사에서 생산한 표준 규사를 사용하였으며 이들의 구성성분은 Table 2에 나타내었다. 시멘트와 실리카 필러는 무게비 1:2.45로 먼저 혼합하고, 5종의 셀룰로오스를 무게비로 0.25-1.00%로 혼합하여 시멘트 몰탈을 제조하였으며 Table 3에 이들의 배합을 나타내었다. 양생된 셀룰로오스 시멘트 몰탈에 발생하는 기포를 제거하기 위하여 SAN NOPCO사의 폴리에테르계 소포제를 0.13-0.52 wt% 사용하였다. 이들의 배합비율을 Table 4에 나타내었다.

치환도에 따른 셀룰로오스의 친수성 변화를 살펴보기 위하여 각 HPMC 2 wt% 수용액을 아크릴판에 도포 건조하여 얻은 HPMC 필름의 접촉각을 SEO사의 Phoenix 300을 이용하

Table 1. DS and MS of Cellulose

Sample	MS	DS
PM1	0.291	0.236
PM2	0.177	0.094
PM3	0.086	0.043
PM4	0.041	0.037

Table 2. Chemical Composition of Portland Cement and Silica Filler

Portland cement		Silica filler	
Composition	wt%	Composition	wt%
CaO	62.70	SiO ₂	92.0
SiO ₂	22.00	Al ₂ O ₃	3.5
Al ₂ O ₃	5.33	Fe ₂ O ₃	0.2
Fe ₂ O ₃	3.55	CaO	0.1
MgO	2.30	MgO	0.1
SO ₃	2.10		
K ₂ O	0.87		
Na ₂ O	0.21		

Table 3. Formulation of Mortar

	A	B	C	D	E
Cement(wt%)	28.99	28.91	28.84	28.77	28.70
Silica filler(wt%)	71.01	70.84	70.66	70.48	70.30
Cellulose(wt%)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
Total(wt%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Water(wt%)	39.00	39.00	39.00	39.00	39.00
Silica filler/Cement	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
Cellulose/Cement	0.0000	0.0086	0.0173	0.0261	0.0348
Water/Cement	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35

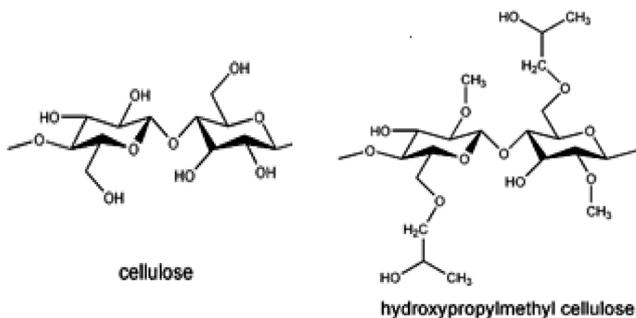


Figure 1. Chemical structure of cellulose and hydroxypropylmethyl cellulose(HPMC).

Table 4. Formulation of Mortar with Deformer

	(unit: wt%)				
	A	B	C	D	E
Cement	28.99	28.91	28.84	28.77	28.70
Silica filler	71.01	70.84	70.66	70.48	70.30
Cellulose	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Deformer	0.00	0.13	0.26	0.39	0.52
G total	100.00	100.13	100.26	100.39	100.52
Water	39.00	39.00	39.00	39.00	39.00

여 측정하였다. HPMC가 첨가된 시멘트 몰탈의 점도변화를 측정하기 위하여 KS L 5109 규격¹⁶ 혼합기(현대정밀산업 HD-111)를 이용하여 시멘트 몰탈을 제조하고 상온에서 Brookfield사의 DV-I Prime RV를 이용하여 #D94 스피들로 0.5-100 rpm까지 점도를 측정하였다.

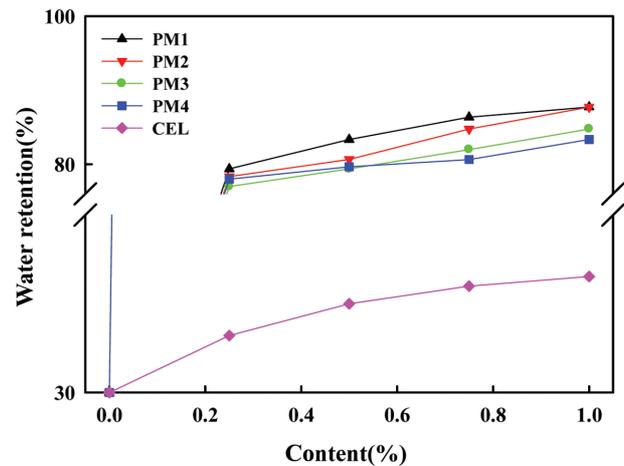
굳지 않은 시멘트 몰탈의 보습력을 KS L 1592의 방법¹⁷에 의하여 측정하였다. 양생된 몰탈의 보습력을 측정하기 위하여 28일간 양생된 몰탈을 100±5 °C에서 24시간 동안 건조시킨 시편을 상온의 증류수에 48시간 동안 침수시킨 후 꺼내어 시편의 무게 감소를 OHAUS사의 DVG214C를 이용하여 측정하였다. 기계적 강도의 측정을 위한 시멘트 몰탈을 KS L 5109의 방법에 따라 제조하고 시멘트 몰탈의 부착강도를 부착강도시험기(대영정밀 DYT-300)를 이용하여 1500-2000 N/min로 KS F 2476에¹⁸ 따라 측정하였다. KS F 2476에 따라 강도시험기(천광정밀 970 W)를 이용하여 800±50 N/s의 속도로 셀룰로오스 시멘트 몰탈의 압축강도를 측정하였다. 양생된 셀룰로오스 시멘트 몰탈을 분쇄하여 백금으로 코팅한 후 Hitachi사의 S-4300 FE-SEM을 이용하여 200배의 배율로 몰탈 내부에 발생된 기포를 확인하였다.

결과 및 토론

HPMC의 치환도에 따른 친수성 변화를 살펴 보기 위하여 접촉각을 측정하여 Table 5에 나타내었다. 치환도가 높을수록 접촉각이 낮아짐을 알 수 있는데, 이는 치환도의 증가에

Table 5. Contact Angle of HPMC

Sample	Contact angle(deg.)
PM1	45.03
PM2	55.57
PM3	58.12
PM4	61.51

**Figure 2.** Water retention of wet mortar with various HPMC and CEL.

의하여 HPMC의 친수성이 증가함을 의미한다. 일반 α -셀룰로오스의 경우 셀룰로오스에 존재하는 3개의 수산기에 의하여 강력한 수소결합이 형성됨에 따라 친수성이 전혀 없어 물에 녹지 않는 성질을 갖는다. 하지만, HPMC의 경우 수산기가 hydroxypropyl기로 치환됨에 따라 말단에 달린 수산기 사이의 거리가 멀어지며 따라서 수소결합이 상대적으로 약화된다. 즉, 치환도가 증가됨에 따라 수소결합이 감소하여 HPMC가 친수성을 가져 물에 용해된다. 이러한 셀룰로오스의 친수성 변화는 이를 몰탈에 첨가했을 때 몰탈이 가지고 있는 수분을 흡수하여 보습력을 증가시키며 아울러 몰탈의 점도를 증가시키는 역할을 할 것이라 예측된다.

Figure 2에 셀룰로오스와 HPMC가 첨가된 양생되지 않은 몰탈의 HPMC 함량이 보습력에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림에서 보는 바와 같이 셀룰로오스를 전혀 첨가하지 않은 몰탈의 초기 보습력은 30% 미만이었으며 α -셀룰로오스를 첨가한 몰탈의 보습력은 30.2-30.6%로 α -셀룰로오스는 몰탈의 보습에는 전혀 효과가 없음을 알 수 있다. HPMC가 첨가된 몰탈의 경우 80% 이상의 높은 보습력을 보이며 치환도가 높은 즉, 친수성이 우수한 HPMC를 첨가하는 경우 보습력이 향상되며 HPMC의 함량이 증가함에 따라 보습력이 증가됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 셀룰로오스의 수산기가 hydroxypropyl기로 치환되어 친수성이 증가하기 때문이다.

Figure 3에 양생된 HPMC와 CEL이 첨가된 몰탈의 보습력을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 일반 α -셀룰로오스의 보습력은 8.6-10.8%를 보이나 HPMC가 첨가된 양생된 몰탈은 14.2-33.3%의 보습력을 보임을 알 수 있다. 이러한 초기 보습력은 치환기가 높은 HPMC를 사용하는 경우 그리고 HPMC의 함량이 증가하는 경우 높음을 알 수 있다. 8시간 경과 후의 보습력은 초기 보습력보다 감소함을 보이며 1%의 HPMC 첨가에 의하여 8시간 후에도 24.7%의 보습력을 유지

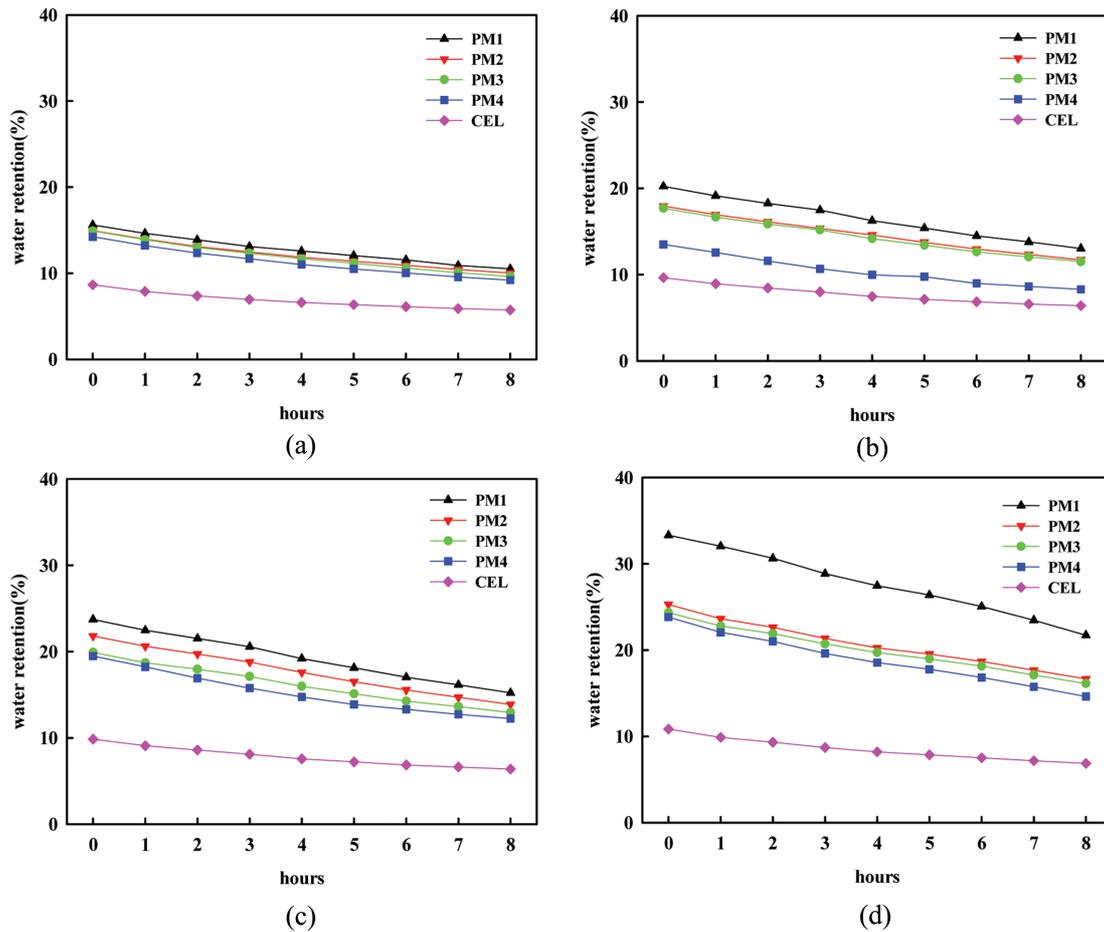


Figure 3. Water retention of dried mortar with various HPMC and CEL: (a) 0.25%; (b) 0.50%; (c) 0.75%; (d) 1.00%.

함을 알 수 있다. HPMC의 첨가에 의하여 초기 흡수력은 물론 8시간 후에도 α -셀룰로오스에 비하여 높은 보습력을 유지하고 있음을 확인하였다. 따라서 HPMC 첨가에 의한 수화에 필요한 보습력은 시간이 경과하여도 유지된다는 것을 확인하였다.

Figure 4에 HPMC와 CEL이 첨가된 몰탈의 점도를 나타내었다. 몰탈에 α -셀룰로오스를 첨가하면 첨가량에 관계없이 점도의 변화가 없는 반면, HPMC를 첨가하는 경우 첨가량의 증가에 따라 점도가 증가함을 알 수 있다. 하지만, 치환도에 따른 점도의 변화는 크지 않음을 알 수 있다. 이러한 증점 효과는 hydroxypropyl기 치환에 따른 HPMC가 친수성에 의한 보습 효과에 의하여 몰탈이 HPMC로 수분을 빼앗기며 따라서 이러한 수분 감소는 점도의 증가로 나타나게 된다. 이로 부터 HPMC가 보습제인 동시에 증점제의 역할을 하게 됨을 알 수 있다. 점도계의 rpm에 따른 점도 감소현상을 볼 수 있는데 이는 전형적인 non-Newtonian 현상을 보임을 알 수 있다.

시멘트 몰탈의 기계적 강도 중에서 부착강도는 바닥면과의 접착성을 의미하기 때문에 몰탈의 건축재료 물성에 있어서

중요한 의미를 가진다. Figure 5에 첨가된 HPMC가 몰탈의 부착력에 미치는 영향을 나타내었다. 동량의 CEL을 첨가했을 때보다 부착강도가 13.9-19.0% 증가했으며 치환도가 높은 HPMC를 사용한 몰탈의 부착강도가 높으며 함량이 증가됨에 따라 부착력이 증가됨을 알 수 있다. 치환된 셀룰로오스에 의하여 보습력이 증가하여 시멘트의 C_3S 의 수화에 필요한 수분이 지속적으로 공급되었으며 따라서 수화가 잘 이루어져 바닥면과의 접착성이 증가되었음을 의미한다. 28일 이상의 시간이 지나도 셀룰로오스가 지속적으로 보습력을 발휘한다면 C_2S 의 수화가 계속 진행되어 부착강도의 상승률은 더 높아지리라 예상된다.

Figure 6(a)에 HPMC 첨가에 따른 압축강도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 α -셀룰로오스의 첨가의 경우 압축강도에 전혀 영향을 미치지 않는 반면, 치환도와 함량에 관계없이 HPMC를 첨가하는 경우 몰탈의 압축강도가 감소함을 알 수 있다. 이는 HPMC를 보습제로 첨가하는 경우 치환도에 따라 HPMC에 존재하는 친수성과 소수성 차이에 의하여 air entrainment가¹⁹ 발생하여 몰탈 내에 기포가 생

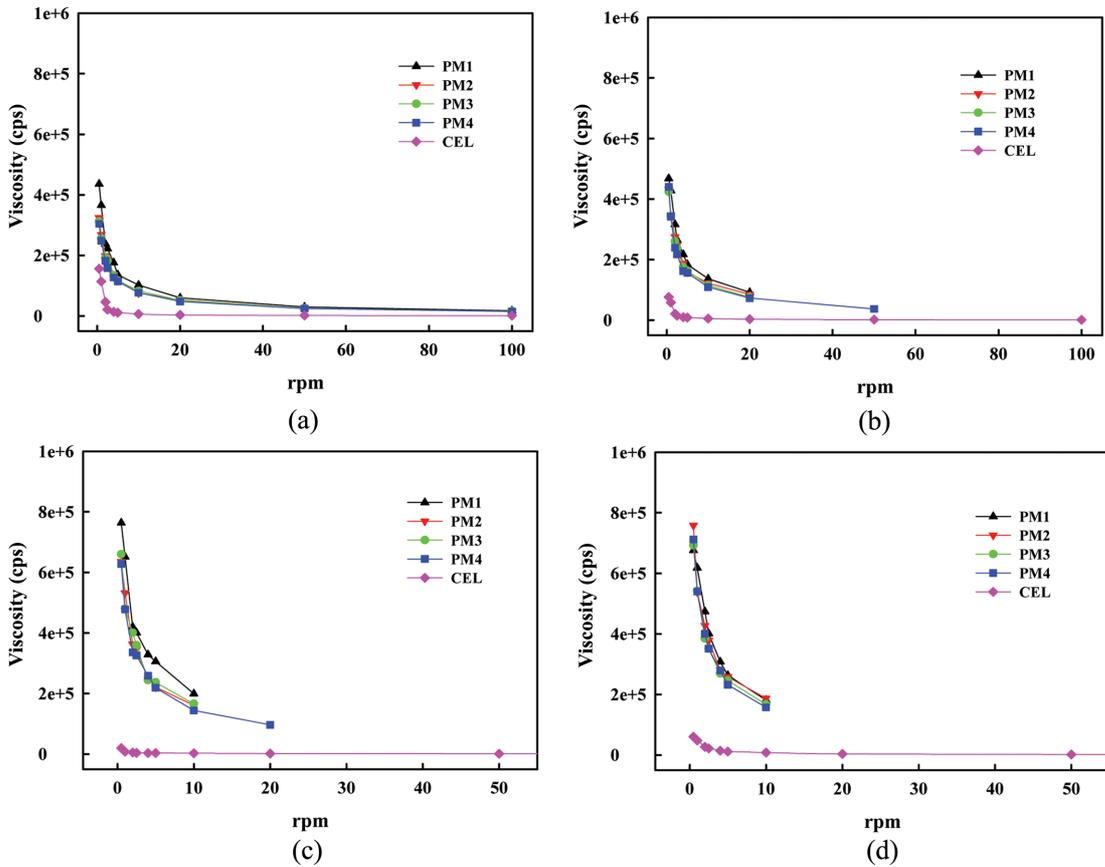


Figure 4. Viscosity of mortar with various HPMC and CEL: (a) 0.25%; (b) 0.50%; (c) 0.75%; (d) 1.00%.

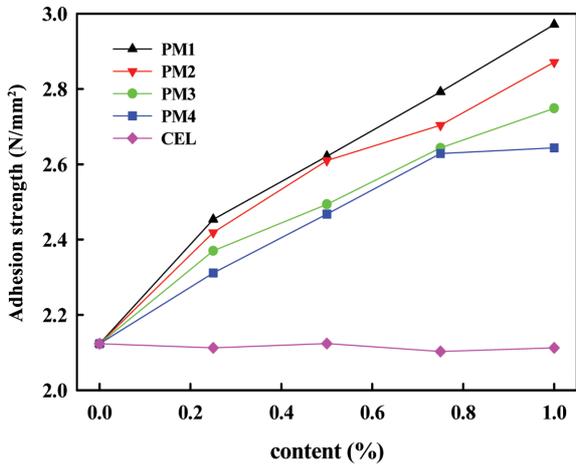


Figure 5. Adhesion strength of mortar with various HPMC and CEL.

성되며 따라서 생성된 기포가 defect로 작용하여 HPMC의 함량의 증가에 따라 오히려 압축강도가 감소함을 알 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 HPMC 첨가와 함께 0.13-0.5 wt%의 소포제를 첨가하여 측정된 몰탈의 압축강도를

Figure 6(b)에 다시 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 HPMC를 소포제와 함께 첨가하는 경우 소포제가 양생 시 발생된 작은 크기의 기포를 응집시켜 크기를 키운 후 부력에 의하여 몰탈의 외부로 제거하는 역할을 하여 Figure 6(a)에서 기포에 의한 압축강도의 감소 요인이 제거되어 HPMC의 보습효과에 의한 압축강도의 증가가 나타남을 알 수 있다. 즉, HPMC의 치환도가 증가될수록, 함량이 증가될수록 압축강도가 증가됨을 알 수 있다. 이러한 소포제에 의한 몰탈에 함유된 기포 감소를 확인하기 위하여 SEM 사진을 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 소포제가 들어가지 않은 몰탈의 경우 HPMC(PM1)의 첨가에 의하여 기포가 형성됨을 알 수 있으며 보습제의 함량이 증가됨에 따라 기포의 크기가 증가됨을 알 수 있다. 이러한 기포의 발생은 위의 압축강도 감소의 요인으로 작용한다. Figure 7(b)는 소포제가 첨가된 HPMC 함유 몰탈의 SEM 사진으로 소포제에 의하여 기포가 현저히 감소했음을 확인할 수 있다. 이러한 기포의 감소는 몰탈 내부의 공극을 줄여 조직이 치밀해져 기포로 인한 기계적 특성 감소를 최소화시켜 HPMC를 첨가했을 때 보습력의 향상에 의한 압축강도 증가로 나타나게 된다.

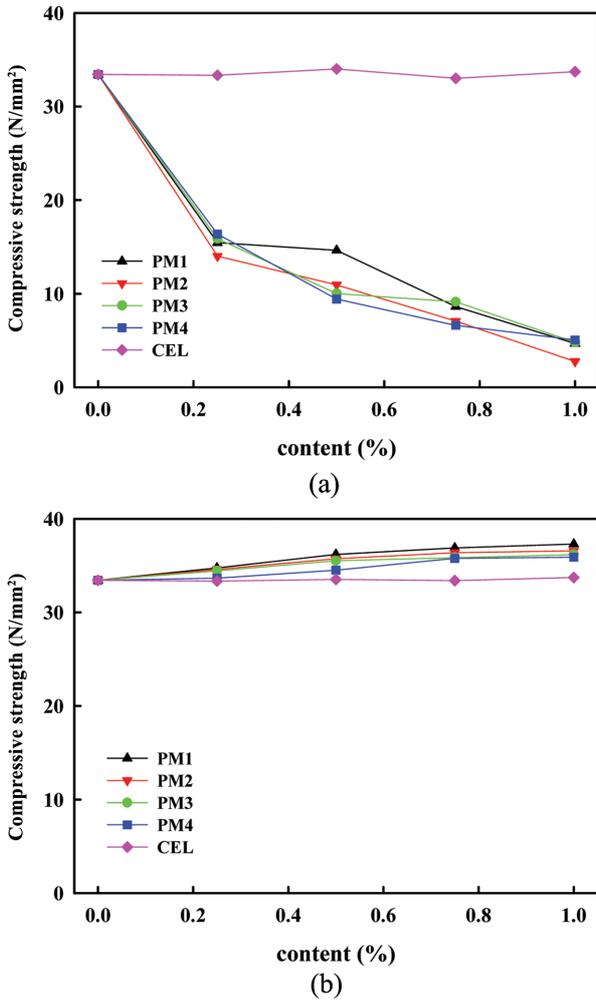


Figure 6. Compressive strength of mortar with HPMC and CEL: (a) without deformer; (b) with deformer.

결론

본 연구에서는 치환도가 다른 hydroxypropylmethyl cellulose를 시멘트 몰탈에 혼합하여 이들 치환도가 몰탈의 보습성과 증점성에 미치는 영향을 확인하고 이에 따른 몰탈의 기계적 특성 변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 셀룰로오스 치환도가 높을수록 점축각이 감소하는 것으로 보아 HPMC에 수산화기 대신 치환된 hydroxypropyl기에 의하여 셀룰로오스의 수소결합이 약해져 친수성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

2. 친수성 향상은 몰탈의 양생 전과 양생 후의 보습력을 현저히 향상시키고, 셀룰로오스가 몰탈의 수분을 흡수하여 몰탈의 점도가 상승하는 증점제의 역할도 동시에 하는 것을 확인하였다.

3. 보습력의 향상은 시멘트의 수화를 촉진시켜 HPMC의 첨가에 의하여 몰탈 부착강도 및 압축강도가 증가함을 알 수

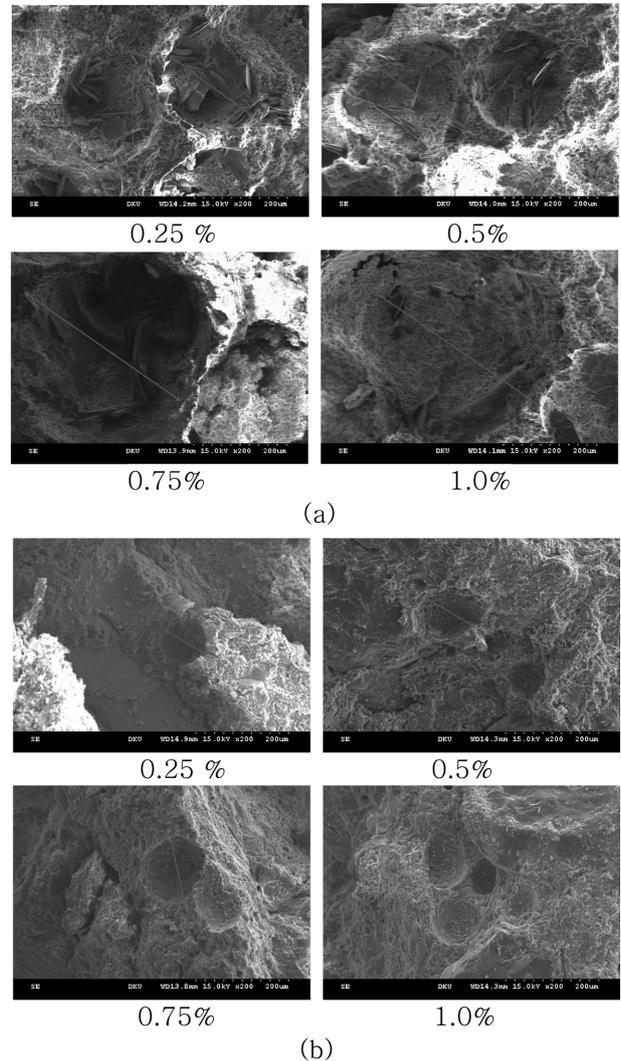


Figure 7. SEM micrographs of mortars with HPMC: (a) without deformer; (b) with deformer.

있었다.

4. HPMC 첨가 의한 압축강도 증가를 위해서는 HPMC의 소수성과 친수성 차이에 의하여 생성된 기포를 제거해 주어야 하며 이는 소포제 첨가에 의하여 가능함을 확인하였다.

참고 문헌

1. T. Poinot, A. Govin, and P. Grosseau, *Cem. Concr. Res.*, **44**, 69 (2013).
2. C. Jolicoeur and M. A. Simard, *Cem. Concr. Compos.*, **20**, 87 (1998).
3. Y. Ohama, *Cem. Concr. Compos.*, **20**, 189 (1998).
4. S. B. Park, *JKCI*, **11**, 3 (1999).
5. S. H. Na, H. J. Kang, Y. J. Song, and M. S. Song, *J. Korean Ceram. Soc.*, **47**, 5 (2010).

6. E. J. Chae, J. Y. Shin, J. K. Suh, J. M. Lee, and J. W. Park, *JKCI*, **18**, 4 (2006).
7. J. Pourchez, A. Peschard, and P. Grosseau, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 288 (2006).
8. R. Chatlapalli and B. D. Rohera, *Int. J. Pharm.*, **175**, 49 (1998).
9. D. D. Double, P. C. Hewlett, K. S. W. Sing, and J. F. Raffle, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **310**, 53 (1983).
10. S. H. Hong and J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1681 (1999).
11. H. J. Kuzel, *Cem. Concr. Compos.*, **18**, 195 (1996).
12. P. Faucon, F. Adenot, M. Jorda, and R. Cabrillac, *Mater. Struct.*, **30**, 488 (1997).
13. H. Paiva, L. M. Silva, J. A. Labrincha, and V. M. Ferreira, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1257 (2006).
14. O. M. Jensen and P. F. Hansen, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 647 (2001).
15. O. M. Jensen and P. F. Hansen, *Cem. Concr. Res.*, **32**, 973 (2002).
16. Korean Standard Association, KS L 5109: 2012, 2012.
17. Korean Standard Association, KS L 1592: 2011, 2011.
18. Korean Standard Association, KS F 2476: 2007, 2012.
19. J. Plank, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **66**, 1 (2004).