

高分子에달존의 添加에 따른 시멘트모르타의 特性에 關한 研究

—Polyacrylicacid Ester 및 Polystyrene 에달존의 첨가영향—

金 昌 殷 · 崔 康 淳

延世大學校 窯業工學科

(1975年 8月 1日 接受)

The Study on the Properties of Polymer Emulsion Modified Mortar

—Effects of Polyacrylicacid Ester and Polystyrene Modified Mortar—

Chang-Eun Kim and Gang-Soon Choi

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received August 1, 1975)

ABSTRACT

Polymer emulsion was used as the admixture for the purpose of increasing the mechanical properties of cement mortar.

The effect of polymer emulsion admixture on compressive strength and tensile strength and chemical resistance, relative humidity on compressive and tensile strength, sand particles on water absorption were studied.

The results were as follows.

1. Polymer emulsion modified mortar cured under 95% of relative humidity showed lower strength than the mortar cured at dry condition.
2. The maximum strength was attained at 10~20% of polystyrene and polyacrylic acid ester polymer-cement mortar.
3. The modified mortar (sand size rate $(-9+35)^{mech}:(-35+60)^{mech}=4:1$) was 1.5 times lower than the modified mortar (1:1) in water absorption.
4. Compared with the ordinary mortar, the modified mortar showed 2~3 times greater chemical resistance for 5% HCl or 5% H₂SO₄.

1. 序 論

高分子 시멘트모르타는 시멘트모르타를 혼합하는 동안 高分子에달존을 添加한 것으로 시멘트 物性의 短點을 補強시킬 수 있는 것으로 알려져⁽¹⁾있다. 즉 高分子

에달존시멘트모르타는 引强度, 附着性, 耐水性이 우수하고 내충격성, 파괴강도 등이 현저히 큰 것으로 報告^(2,3,4)되고있다. 1936年 A. I. Waganow가 R & So-wpren S인 合成樹脂를 시멘트모르타에 混入 使用하였

음을 始發로 하여, 1950年 J. M. Geist⁽⁵⁾는 PVAc 에 말존을 시멘트모르터에 添加하는 基礎的인 研究를 행한바 있으며 그후 프라스틱工業의 發展과 더불어 여러 高分子에 말존을 製造하여 시멘트모르터의 添加劑로서 應用하려는 企圖가 계속진행되고 있다⁽⁶⁾.

그러나 아직 國內에서는 이러한 프라스틱콘크리트의 工業的 利用이 全然 試圖되고 있지 못한 實情에 있으며 또한 이에 관한 報文도 별로 찾아볼 수가 없다. 그러므로 本 報文에서 國內에서 工業的製造가 可能한 polystyrene, polyacrylic 系에 말존을 製造하여 시멘트모르터에 添加하여 봄으로써 시멘트의 強度, 防水性, 및 耐藥品性 등의 物性에 미치는 效果를 관찰구명하고 아울러 建築資材로서의 利用性을 開發할 目的으로 하였다. 실험방법으로는 高分子에 말존의 添加量, 養生

時의 濕度變化 및 mortar 製造時의 骨材粒子的 量 등을 變化시켰으며 그에 高分子에 말존을 添加한 시멘트모르터의 性能이 가장 優秀해지는 最適條件을 찾아보았다.

2. 實驗

2-1. 出發物質

出發物質로는 보통 포트랜드시멘트(開慶工場産)와 漢江모래(쪽섬)이며, 漢江모래는 물로 깨끗이 씻어 불순물을 제거한 다음 건조기에서 1시간 정도 완전히 건조시킨후 使用하였다. 添加劑로는 高分子乳劑重合에 의한 polystyrene, polyacrylic acid ester에 말존을 製造하여 使用하였다. 이들 物質의 化學組成 및 物性은 Table 1, 2, 3과 같다.

Table 1 Chemical composition of portland cement.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₂	Ig. loss	Insol. residue
63.2	21.5	6.4	3.6	2.1	2.3	0.9	0.1

Table 2 Particle size distribution of Han river sand.

Aggregate size (mesh)	+9	-9+35	-35+60	-60+80	-80+100	-100
(%)	6	45	42	4	2	1

Table 3 Properties of polymer emulsion

Polymeremulsion	pH	Sp. Gr. (20°C)	Viscosity (cps)	Solid (%)
Polystyrene	8.6	1.01	15	45
Polyacrylicacid Ester	9.5	0.98	20	40

2-2. 試驗片製造

시멘트와 모래를 1:3의 비율로 ball mill에서 충분히 혼합하고 이들 혼합물에 各各 所定量의 polystyrene, polyacrylic acid ester에 말존과 물(w/c=45%)을 添加하고 손으로 반죽하여 成形하여 供試하였다. 各에 말존에 포함된 水分은 水, 시멘트比에 포함시켜 計算하였다.

2-3. 實驗條件

實驗條件의 選定은 예비실험결과와 物性에 영향을 미치는 것^(3,4,5,7)을 各項目別(Table 4 참조)로 順次的으로 行하였다. 즉 polystyrene, polyacrylic acid ester에 말존을 첨가한 모르터와 순수한 모르터를 a) 養生期間 b) 養生時의 濕度條件 c) 骨材粒子的 혼합비와 첨가량 등에 다른 物性을 比較검토했다.

2-4. 試驗項目

2-4-1. 壓縮強度

시멘트모르터의 壓縮強度 試驗方法에 準하여⁽⁶⁾ 試驗하였으며 Caver laboratory hydraulic press를 使用하였다.

2-4-2. 引張強度

시멘트모르터의 引張強度 試驗方法⁽⁹⁾에 準하여 試驗하였으며 Karl Kolb tension meter를 使用하였다.

2-4-3. 吸收率

建築用시멘트 防水性 試驗方法⁽¹⁰⁾에 準하여 試驗하였다. 試驗體를 7日間 完全히 水中에 養生한 다음에 흡수량 및 흡수비는 다음式으로 計算하여 觀察하였다.

$$\text{흡수량} = \text{흡수시의 무게} - \text{건조시의 무게}$$

Table 4 Experimental condition.

a) Polymer cement ratio and curing time

Emulsion type	Polymercement ratio (%)	Curing time (days)	Cured humidity (% R. H.)	Partacle size (mesh)	
				-9+35	-35+60
Polystyrene	5, 10, 15, 20, 25.	3, 7, 28, 60	50	1 : 1	
Polyacrylic					

b) Cured humidity and curing time.

Emulsion type	Polymer cement ratio (%)	Curing time (days)	Cured humidity (% R. H.)	Particle size(mesh)	
				-9+35	-35+60
polystyrene	10,	3, 7, 28, 60	30, 50, 95	1 : 1	
polyacrylic acid Ester					

c) Polymer cement ratio and particle size.

Emulsion type	Polymer-cement ratio (%)	Curing time (days)	Cured humidity (% R. H.)	Particle size (mesh)	
				-9+35	-35+60
Polystyrene	5, 10, 15, 20, 25	60	50	1 : 1	
Polyacrylicacid Ester				4 : 1	

$$\text{흡수비} = \frac{\text{에말존을 혼합한 것의 흡수량}}{\text{에말존을 혼합하지 않은 것의 흡수량}}$$

2-4-4. 耐藥品性

高分子시멘트계의 耐藥品性 試驗方法⁽⁴⁾에 準하여 60日間 20~25°C 50%RH에서 養生된 試驗體를 各各 5% HCl, 5% H₂SO₄ 溶液에 浸液하고 7日後의 變化率을 관찰하였으며 그 變化率은 다음式으로 計算하였다.

$$\text{重量變化率(\%)} = \frac{\text{최종중량} - \text{침액하기전 중량}}{\text{침액하기전 중량}}$$

3. 結果 및 考察

3-1. 添加劑의 量이 強度에 미치는 効果

Polystyrene, polyacrylicacid Ester에말존의 添加劑 量이 壓縮 및 引張強度에 미치는 影響을 實驗한 結果는 Fig 1, 2와 같다. 3, 7日 初期強度에 있어서는 polyacrylicacid ester 시멘트모르타의 경우는 添加劑量에 따라 약간 낮아지고, polystyrene 시멘트모르타의 경우는 10%까지는 增加하는 傾向을 보이고 있다.

28, 60日의 후기강도에 있어서는 에말존 시멘트모르타는 순수한 모르타보다 증가하는 경향을 보이고 있어서 60日강도에서 비교하여 볼때 20%인 polystyrene 시멘트모르타는 1.3배의 압축강도 증가와 polyacrylic acid ester 시멘트모르타는 1.5배의 인장강도 증가를 보이고 있다.

이로 미루어 볼때 養生期間이 길수록 添加劑에 따라 強度가 一般的으로 增加함을 알수가 있으며, 또한 압축강도에서는 10%에말존의 添加時와, 引張強度에 있어서는 大體로 10~20%에말존의 添加에서 最大強度를 나타내고 있으므로 에말존添加劑의 最適 첨가량이라고 判定된다.

초기강도에서 polyacrylicacid ester 에말존의 添加量에 따라 모르타의 強度가 低下되는 理由는 순수한 모르타에 比하여 에말존이 첨가된 모르타가 더 保水性을 지니고 있어서 이로 因한 응결과정의 늦어지는 傾向인 것으로 思料되며 이點에 對해서는 Herman B. Wagner^(4,11)와 波本 守⁽⁴⁾도 報告를 하고 있다.

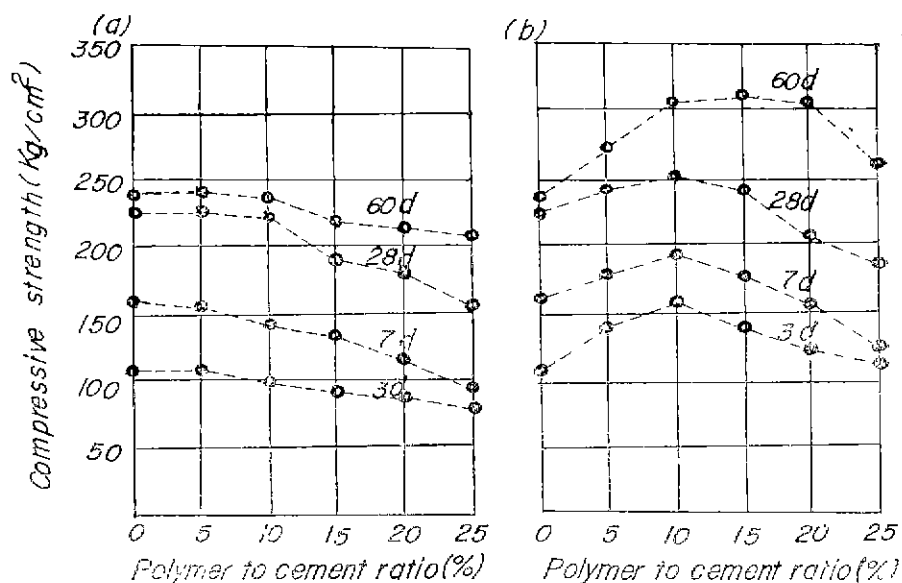


Fig. 1 Compressive strength vs. polymer to cement ratio for (a) polyacrylic acid ester modified mortar (b) polystyrene modified mortar.

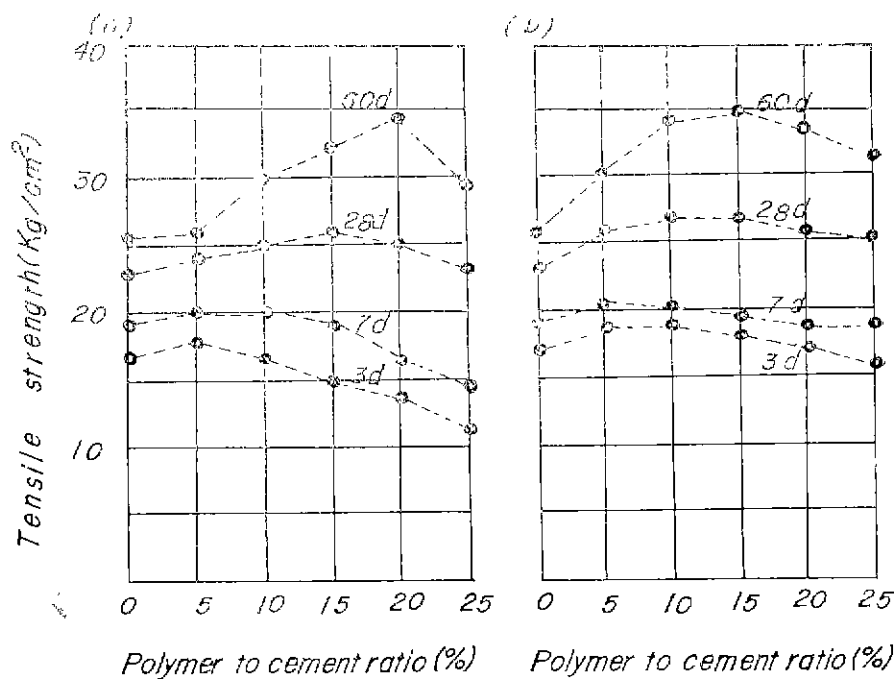


Fig. 2 Tensile strength vs. polymer to cement ratio for (a) polyacrylic acid ester modified mortar (b) polystyrene modified mortar.

3-2. 相對濕도가 強度에 미치는 영향

순수한 시멘트모르타와 에말존을 添加하였을 경우 수화과정에 있어 습도에 따라 各各의 物性에 미치는 영향을 測定하여 비교한 結果는 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5와 같다.

시멘트모르타의 경우는 95% RH에서 養生하였을 때 가장 높은 強度를 나타내고 있으나 에말존을 浸 시멘트모르타의 경우는 습도가 오를수록 오히려 낮은 強度를 나타내고 있다.

순수한 시멘트모르타에서 습도가 낮아짐에 따라 強度가 低下되는 原因은 수화반응과정에서 적절한 습도의 유지를 必要로 하기 때문에 當然한 現象이라 할 수 있겠으나 에말존을 浸 시멘트모르타에 있어서의 相反된 傾向은 시멘트페이스트의 攪拌용액에 의한 팽윤현상과 수화반응에 의한 水分의 증발지연효과가 原因⁽¹⁾일 것이라 추측케 된다.

3-3. 모래粒子的 配合 및 添加量이 吸水性에 미치는 영향

예비실험 결과에서 모래粒子的의 크기를 變化시켜 配合된 시멘트모르타는 흡수율에 영향을 미침을 알 수 있었다.

모래粒子的의 크기와 배합량을 變化시켜서 시멘트모르타를 배합하여 60日間, 50% RH의 조건에서 養生한 각 시멘트모르타의 실험결과를 Fig. 6과 같다.

Polystyrene과 polyacrylic acid ester 에말존을 添加한 모르타는 순수한 시멘트모르타보다 낮은 흡수비를 나타

내었으며 polystyrene 시멘트모르타는 polyacrylic acid ester 시멘트모르타보다도 더 낮은 흡수비를 나타내는 傾向을 보여주었다. 또 모래粒子的의 配合이 (-9+35) mech: (-35+60) mech = 4:1로 配合된 高分子시멘트모르타는 1:1로 配合한 高分子시멘트모르타보다 더욱 낮은 흡수비를 나타냄을 보여주고 있다.

이 事實은 骨材粒子的의 크기가 작으면 작을수록 比表面積이 增加되고 이에 必要한 水量(w/c)이나 高分子에말존량을 많이 필요로 함을 반영하고 있다. 시멘트모르타에 配合되는 水量(w/c)이 增加되면 될수록 모르타構造自體의 많은 氣孔이 강도의 低下를 가져오게 한다고 報告⁽²⁾되어 있음을 불메도 作業性, 氣孔度의 低下 및 強度를 向上하기 위해서 一定限度에서 모래粉子의 크기를 적절히 選定하여 配合使用함이 중요한 것임을 알 수 있다.

Fig. 7 a)b)c)d) 項은 순수한 시멘트모르타와 에말존을 浸 시멘트모르타의 表面을 사진적으로 그 表面構造를 비교관찰하여 본 結果이다.

순수한 시멘트모르타에서는 表面의 氣孔度가 많이 보이며 外部와의 접촉면이 크나 c)d)에서는 表面의 空隙이 film으로 메꾸어져 있음을 볼 수 있다.

에말존을 浸에 따른 物性變化의 機構를 알아보기 위하여 3×3×0.2cm 틀에 polyacrylic acid ester, polystyrene 에말존을 넣어 70°C 7日間 乾固시킨후 各各 切片 攪拌용액과 증류수에 浸液하여 pH의 變化와 樹脂간의 膨潤과의 관계를 실험⁽³⁾한 結果는 Fig. 8 a)b)와 같다.

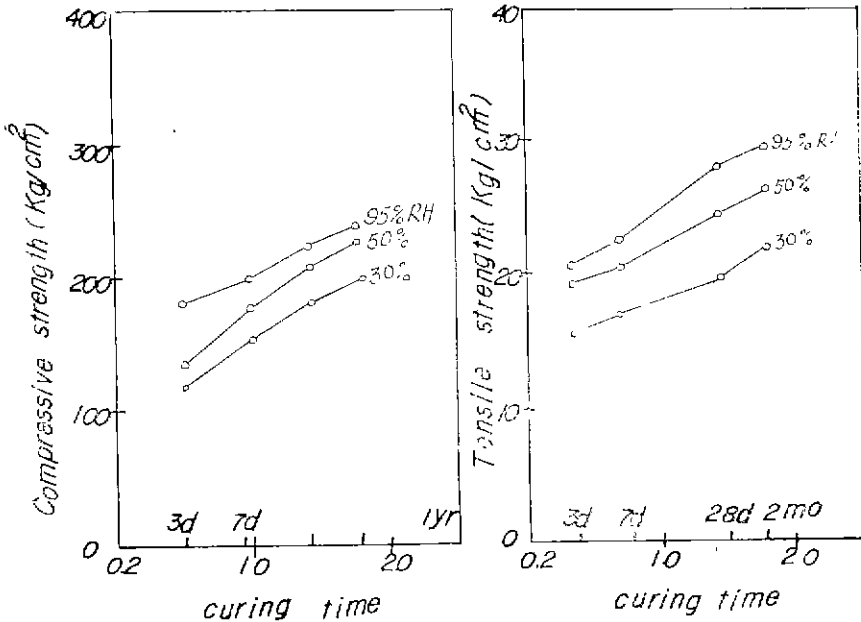


Fig. 3 Strength vs. log₁₀ of curing time for cement mortar.

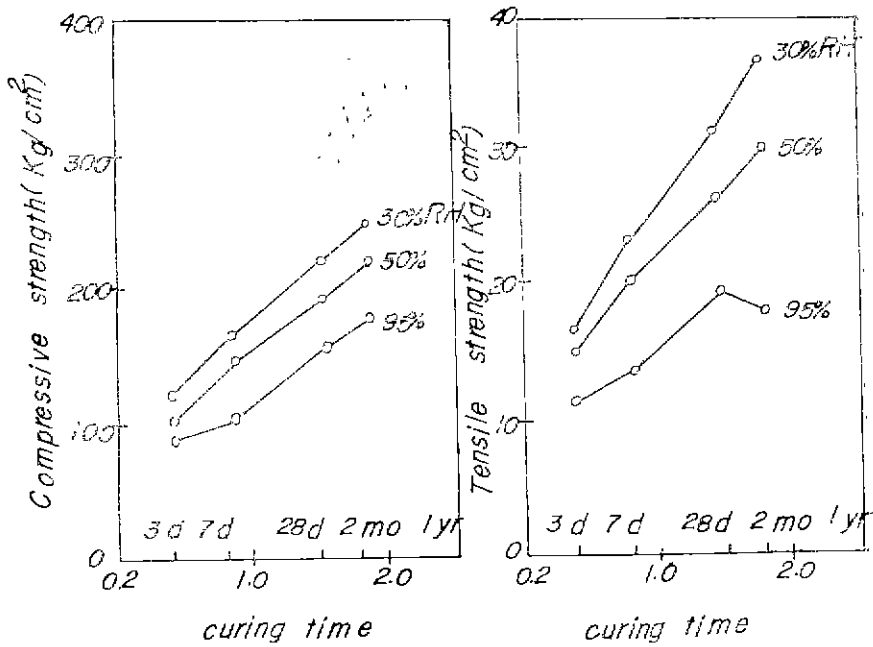


Fig. 4 Strength vs. \log_{10} of curing time for polyacrylic acid ester modified mortar.

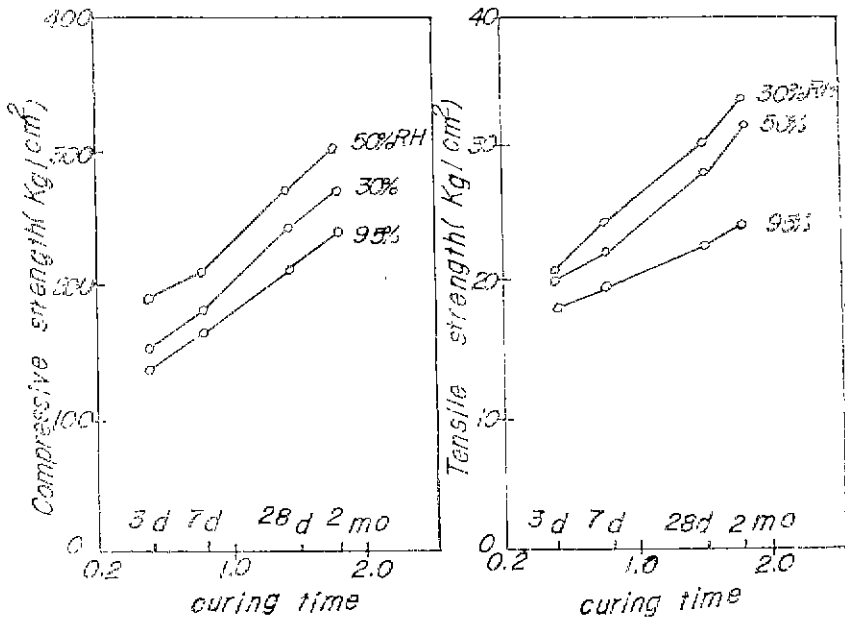


Fig. 5 Strength vs. \log_{10} of curing time for polystyrene modified cement mortar.

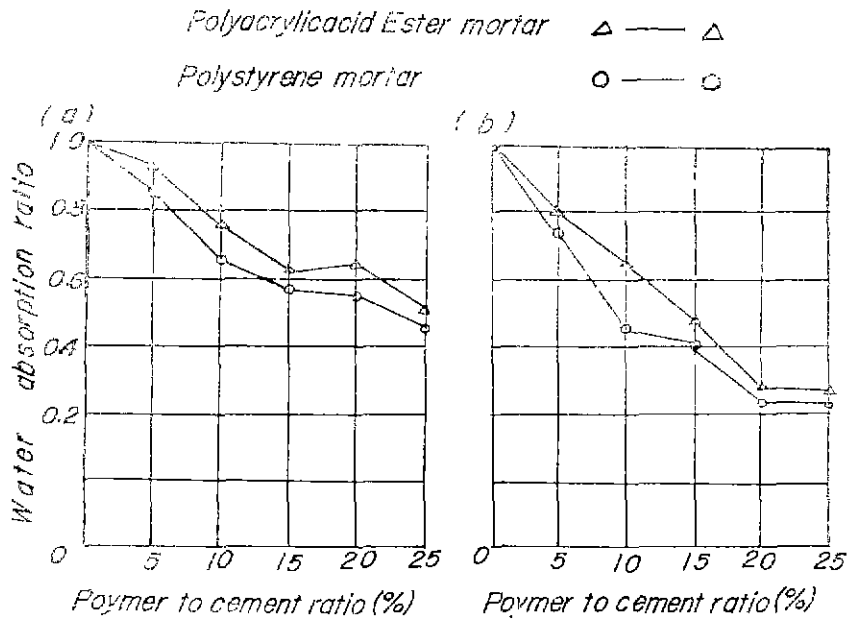
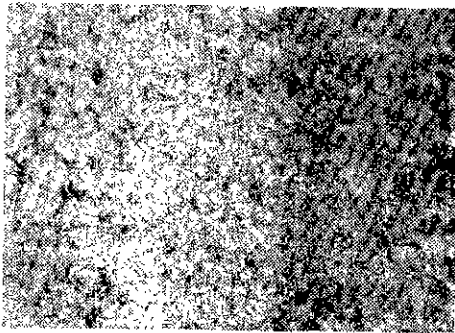
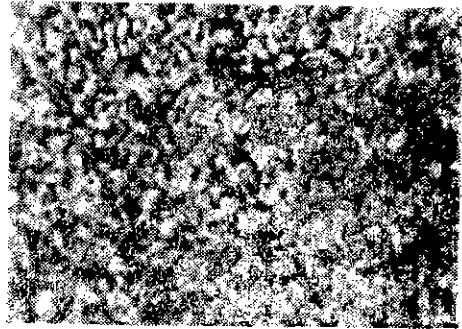


Fig. 6 Water absorption vs. polymer to cement ratio.

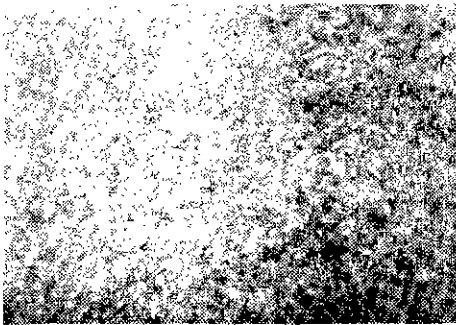
The ratio of coarse to fine particle, (a) 1:1 (b) 4:1



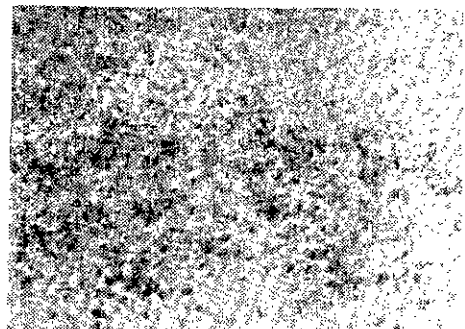
(a) Cement mortar. (1:1)



(b) Cement mortar. (4:1)



(c) 20% polyacrylic acid ester modified mortar



(d) 20% polystyrene modified mortar

Fig. 7 Surface structure of cement mortars cured for 60 days at 20~25°C under 50% R. H.

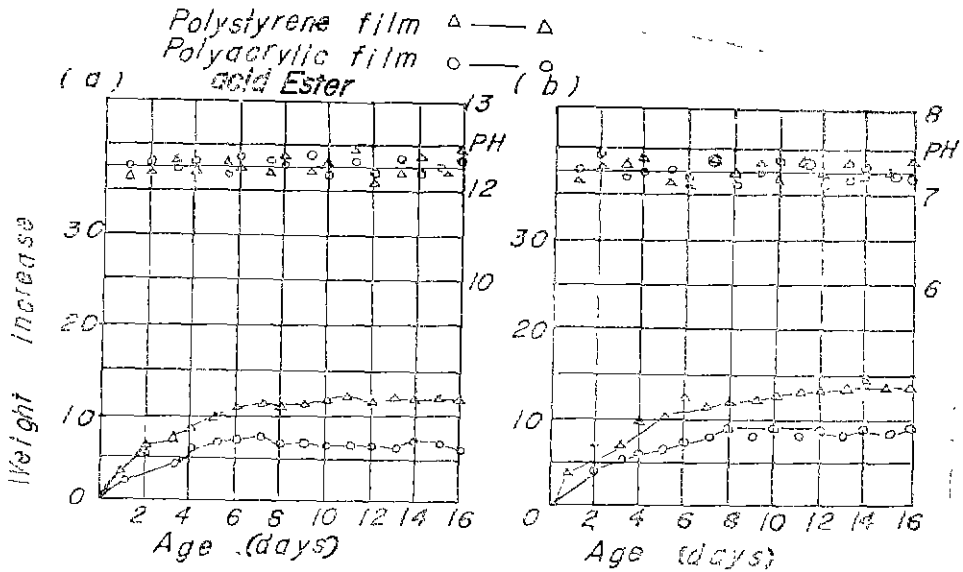


Fig. 8 Weight increase vs age after immersing in
 (a) Ca(OH)_2 saturated solution.
 (b) distilled water.

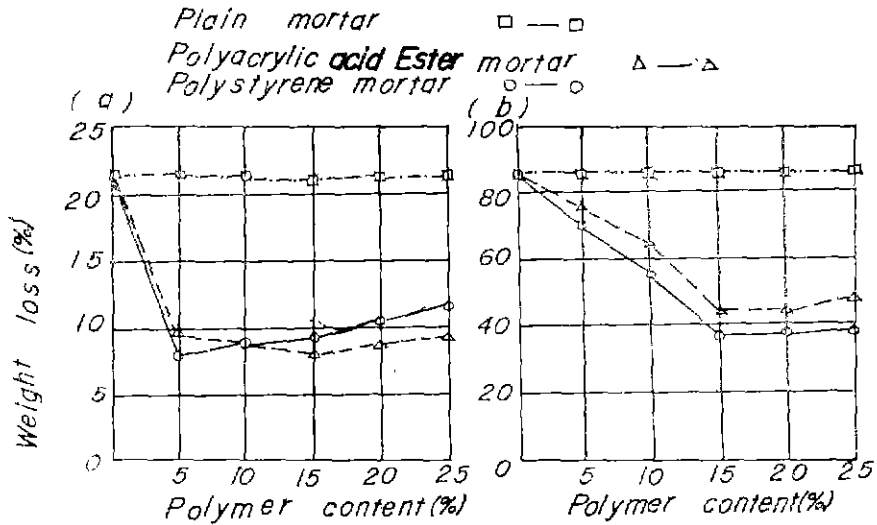


Fig. 9 Weight loss vs. polymer content after immersing for 7 days in
 (a) 5% HCl.
 (b) 5% H_2SO_4 solution.

두 에말콘樹脂는 各 溶液에서 pH의 變化가 없었으므로 보아 용액의 alkali 度에 영향을 미치지 않음을 알 수가 있었다. 또 polystyrene 樹脂는 polyacrylic acid ester 樹脂에 비해 多少 더 膨潤적이었는데 이는 에말콘이 첨가된 모르타르가 물에 浸漬시켰을때 空隙에 메꾸어져 있는 film 이 多少 膨潤되어 모세관적인 흡수⁽⁴⁾의 영향⁽⁴⁾을 줄이는 는 것으로 생각된다.

3-4. 添加量이 耐藥品性에 미치는 효과

일반적으로 시멘트콘크리트나 모르타르의 최대결격중 하나는 耐藥品性이 弱한 것으로 되어있다.

Fig. 9는 各試驗體를 5% H₂SO₄ 溶液과 5% HCl 溶液에서 浸漬시켜 그 重量減少率을 測定한 結果로서 에말콘의 첨가량에 따라 耐藥品性인 化學적 抗性이 현저히 增加함을 찾아 볼 수 있다. 이러한 事實은 시멘트水和物 周圍에 강하게 接着된 耐藥品性의 高分子 film 이 形成됨에 基因⁽⁴⁾된다고 볼수 있겠다.

Fig. 10은 침식된 표면을 관찰비교하기 위하여 60 日間 50% R. H에서 養生한후 150日間 10% Na₂SO₄ 溶液에 浸漬하여 그 表面을 사진적어본 結果이다. 시멘트모르타르는 침식이 현저하고, 高分子시트트모르타르는 試驗體의 側面에 균열(cracking)이 일어남을 볼 수 있다. 이로 미루어 부식의 比率는 모르타르의 흡수비가 커

짐에 따라 增加함을 알 수 있으며 시멘트모르타르의 화학적성에도 영향을 받는 것으로 思料된다.

4. 結 論

시멘트모르타르에 polyacrylic acid ester, polystyrene 에말콘을 添加하여 그物生에 미치는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

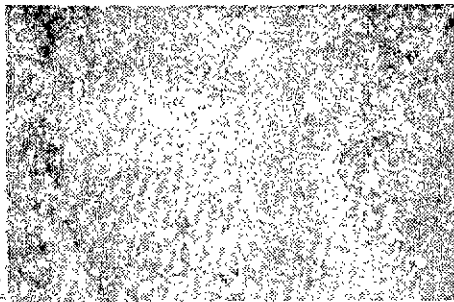
1) 濕潤養生 (20~25°C 95% R. H)한 高分子시멘트 모르타르는 乾燥養生 (20~25°C 30% R.H, 50% R. H)한 모르타르보다 比較的 強度의 低下를 가져왔다.

2) 養生期間이 길수록 高分子시멘트모르타르는 순수한 시멘트모르타르에 비해 強度가 增加하는 경향이며 압축 강도 및 인장강도는 各各 polystyrene 과 polyacrylic acid ester 가 10~20% 첨가되었을때가 가장 양호하였다.

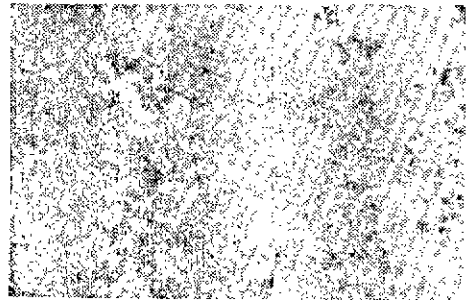
3) 15%의 에말콘을 添加한 시멘트모르타르에서 모레粒子的 크기가 (-9+35)^{mech}: (-35+60)^{mech}=4:1로 配合된 것이 1:1보다 1.5배 더 낮은 흡수성을 나타내었다.

4) 高分子시멘트모르타르는 5% HCl 용액과 5% H₂SO₄ 용액의 浸漬하에서 순수한 모르타르에 비해 2~3 배 큰化學抵抗性を 보였다.

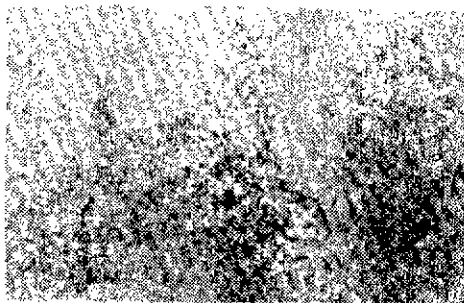
以上の 物性으로 보아 高分子시멘트모르타르는 도로프



(a) Cement mortar



(b) 10% polyacrylic acid ester modified mortar



(c) 10% polystyrene modified mortar

Fig. 10. The test specimen after immersing for 150 days in 10% Na₂SO₄ solution.

장 값관등 引張強度와 화학지항성을 必稟로 하는 材料에 쓸수 있으며 防水的이고 強度를 要求하는 表面 coating 等に 使用함에 適當할 것으로 생각된다.

. 本 報文은 1974년도 산학협동재단 연구비의 수급으로 수행된 것임을 追記한다.

參 考 文 獻

1. H. B. Wagner; "Polymer-Modified Hydraulic Cement" *I & EC Product Research & Development*. 4 [3] 191—196(1965).
2. J. Hosik; "Effect of Strain Gradient on the stress-strain curve of Mortar and Concrete" *J. Am. Concrete Inst.* 6 [4] 223—231 (1968).
3. S. A. F. Yamanas & S. P. Shah, "Polymer Latex Modified Mort" *A. C. I. Journal* 69[7] 61—65(1972).
4. 波本 守, 大浜嘉彦; "ポリマーセメント系の性質" *プラスチック コンクリート高分子刊行会* 99—159 (1965).
5. J. M. Geist. et al.; "Improved Portland Cement Mortars with Polyvinyl Acetate Emulsions." *I. & E.C. Product Research & Development*. 45 [4] 759—767(1953).
6. H. B. Wagner; "Polymer modification of Fertil- and Cement Systems" *Chem. Technology* 105—108(1973).
7. Akroyd; *Concrete Properties & Manufacture* 13—20(1962).
8. KSL 5105 (1966).
9. KSL 5104 (1966).
10. KSF 2541 (1966).
11. H. B. Wagner; "Compressive Strength of Polymer-Modified Hydraulic Cements." *I. & E. C. Product Research & Development*. 5 [2] 149—152(1966).
12. H. B. Wagner; "Hydration-Limited Polymer-Modified Hydraulic Cements." *I. & E. C. Product Research & Development*. 6 [4] 223—231 (1967).
13. 藤井光雄 et al.; 高分子材料의 工學的性質 169—211(1967).
14. J. E. Isenburg & J. W. Vanderhoff; "Hyposhesis for Reinforcement of Portland Cement by Polymer Latexes" *J. Am. Cer. Soc.* 57 [6] 242—245 (1974).