

N. B. R. Latex 가 석고 플라스터의 수화에 미치는 영향

형 경 우 · 이 홍 립 · 김 창 은

연세대학교 공과대학

(1982년 2월 27일 접수)

Influences of the N. B. R. Latex on the Hydration of Gypsum Plaster

Kyung-Woo Hyung, Hong-Lim Lee and Chang-Eun Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received Feb. 27, 1982)

ABSTRACT

N.B.R. latex was used as the admixture in order to improve the various properties of gypsum plaster which is widely used as the construction material. The influences of N.B.R. latex on the hydration of gypsum plaster were studied.

The results obtained are summarized as follows;

1. The water/gypsum plaster ratio is decreased with increasing amounts of surfactant (P.O.E. Nonyl Phenol Ether) as the additive.
2. It is the pore of large size ($\geq 7500\text{\AA}$) that is mainly decreased with increasing amounts of surfactant.
3. With the small amount of surfactant as the additive, the hydration was slightly retarded, but was gradually recovered with increasing amounts of surfactant, and their heat of liberation after 20 hours were nearly same.

1. 서 론

국내 공업의 부산물로 얻어지는 석고의 양이 엄청난 것은 주지의 사실이나 석고에 내수성과 접착성 결여 등 단점으로 인해 내장재로의 석고 보드와 시멘트 제조의 첨가물로 국한되어 사용되는 실정이라서 석고 경화체의 단점을 보완하기 위한 새로운 복합체의 연구^{1)~3)}가 기대되어지고 있다. 본보에서는 석고플라스터에 유기체로인 N.B.R. Latex를 혼입하여 복합체를 개조할때 수화반응에 미치는 효과를 주로하여 연구 검토하였다.

고분자 혼입 석고의 수화반응에서는 석고는 물과 반응하여 석고 경화체가 얻어지는 한편, latex 또는 polymer emulsion은 석고 입자 사이에 분산되어 접착성을 갖는 polymer film을 형성⁴⁾하게 되어 석고 기공 사이에 퍼져 건조하므로 결합을 더욱 강고히 하게되며 또한 polymer emulsion의 감수 효과에 따른 혼수량의 감소로 인

하여 복합체의 기공율의 감소와 함께 흡수율을 저하시키게 한다. 따라서 본실험에서는 N.B.R. Latex를 석고 플라스터와 직접 혼합함을 기반으로 하고 N.B.R. Latex의 양과 이에 첨가되는 특정 계면활성제인 P.O.E. Nonyl Phenol Ether의 양을 변화시켜 이득되는 혼수량, 압축강도, 흡수율등의 기본물성을 바탕으로하여 기공율 및 수화열의 측정과 S.E.M. 관찰등으로 각각의 개질되는 특성과 미세구조를 연결시켜서 분석, 고찰하므로써 경화체 전반의 수화에 미치는 영향을 검토하였다.


2. 실험방법

2.1. 시편의 제조

석고 플라스터와 계면활성제를 첨가한 N.B.R. Latex에 각각의 표준주도를 얻는데 필요한 혼수량을 혼합하여 충분히 혼합한후 성형하므로써 각각의 물성실험에 공시하였다.

Table 1 Chemical composition of gypsum plaster

comp	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	lg loss	Total	Free CaO	Comb H ₂ O
content (%)	1.75	2.40	0.25	36.05	0.80	62.35	9.75	98.80	0.85	5.20

출발물질은 테원물산 제품의 석고 플라스티(β -Hemihydrate Gypsum 주체)를 사용하였고 N.B.R. Latex는 Hycar 1561, 계면활성제는 비이온계 P.O.E. Nonyl Phenol Ether (C₉ H₁₉  O (CH₂ CH₂O)_n H, H.L. B=18.9)를 latex 전고형분에 대하여 증량비로 변화시켜 첨가하였으며 석고 플라스티의 화학 조성은 Table 1과 같다.

2.2. 측정 방법

2.2.1. 내압강도 측정

석고 플라스티에 대하여 latex를 2%로 하고 그때 첨가되는 계면활성제의 양을 변화시켜가면서 자 조건에서 필요한 혼수량을 측정하여 첨가 성형하브로써 시험편을 제조하였다.

내압강도는 시멘트 모르타의 압축강도 시험방법에 준하여 시험체를 caver laboratory hydraulic press를 사용하여 파괴되었을때의 하중을 단면적으로 나누어 계산하였다.

2.2.2. 흡수율 측정

유수증취적법⁸⁾을 사용하여 흡수율을 측정하였고 그 계산은 다음과 같다.

$$\text{흡수율} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

(W₁: 시험체의 건조중량)

(W₂: 소정시간 침투시킨 후의 중량)

2.2.3. 기공율과 수화열 측정

각 조건에서의 시험편을 양성하여 Carlo Eiva 사 porosimeter¹⁰⁾를 사용하여 기공분포를 측정하였으며 수화 측정은 혼련후 20시간까지의 수화열량을 4점식 conduction calorimeter를 사용하여 측정하였다.

2.2.4. 미세구조

시험편의 미세조직은 Hitachi社 S.E.M. (M.S.M 9)을 사용하여 표면을 확대하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼수량과 흡수율의 변화

계면활성제 첨가량이 적은 범위에서는 석고 플라스티 단면에서 보다 오히려 큰 혼수량을 필요로 하지만 첨가량이 증가함에 따라 혼수량이 점차 감소되어감을 Fig. 1에서 볼 수 있다.

이는 S.E.M 사진에서도 나타나는 바와같이 저첨가량

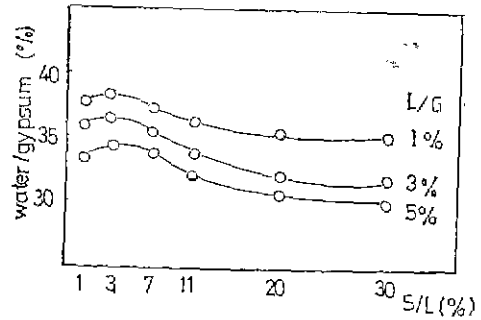


Fig. 1 Effect of addition amounts of N.B.R latex on water/gypsum ratio (S:Surfactant, L: Latex, G: Gypsum plaster)

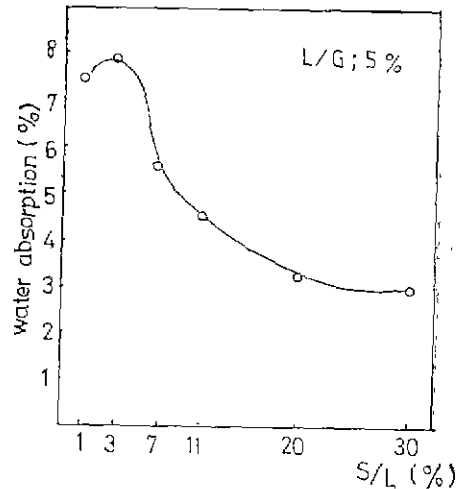


Fig. 2 Effect of Surfactant on water absorption

에서는 불균일분산으로 latex와 석고플라스티가 서로 각기 응집되어 비포면적이 작아지는 반면 점차 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 N.B.R. Latex가 유화 안정되어 석고 플라스티 내에 균일 분산되어지므로 latex film의 콜로이드막 형성¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁷⁾과 아울러 유동성과 분산성이 증가되며 혼수량은 감소된다. 또한 혼수량의 감소로 인하여 부출(bleeding)이 발생하는 기공의 양이 점점 감소하기 때문에 흡수율이 개선되며 계면활성제의 라텍스양에 따른 각 변화는 Fig. 2,3과 같다.

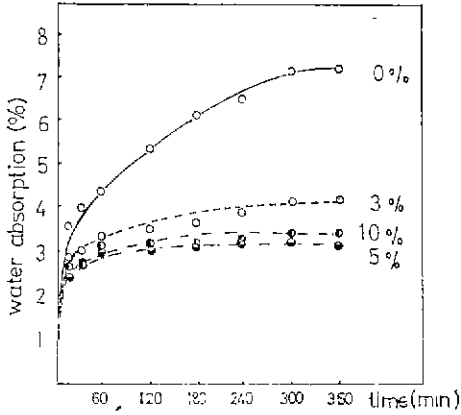


Fig. 3 Effect of addition amounts of N.B.R latex on water absorption

3.2. 기공분포와 압축강도

Fig. 4에서는 석고플라스틱에 첨가되는 폴리머양을 전교형분 2%로 고정시키고 P.O.E, Nonyl Phenol Ether의 첨가량을 변화시키므로써 각각의 기공분포를 추적하였다.

계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 혼수량이 떨어지므로써 부출시의 개기공 감소로 주로 7500A 이상의 반경이 큰 기공들이 점차 줄어들어 기공을 감소에 기여하며 또한 석고플라스틱의 matrix 내에 유화안정되

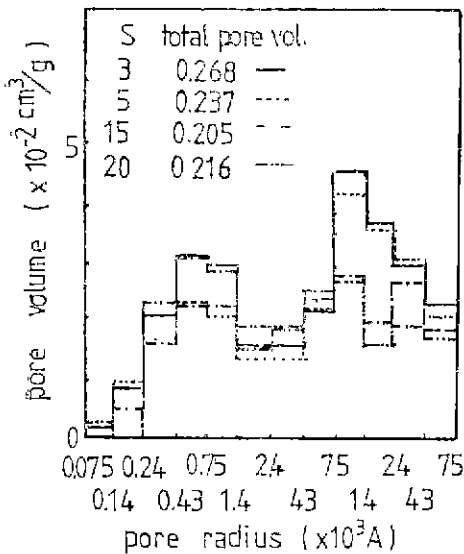


Fig. 4 Diagrams for the pore sizedistribution

어진 폴리머 입자가 균일하게 분포되어 공격을 촉진하므로써 작은 기공들도 점차 줄어들음을 볼 수 있다. 이

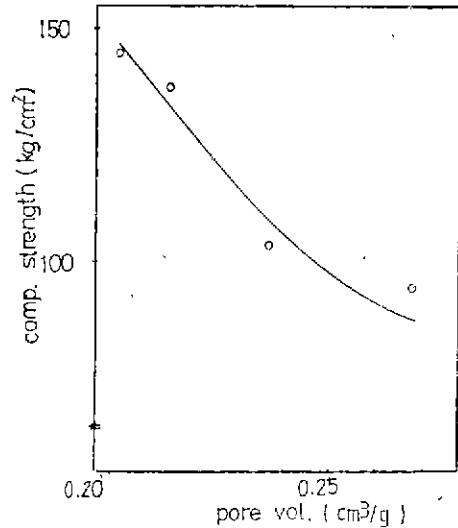


Fig. 5 The relations between the compressive strength and the porosity

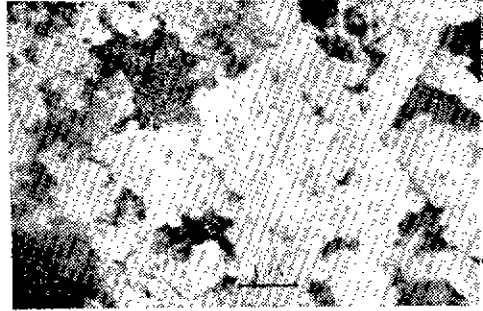
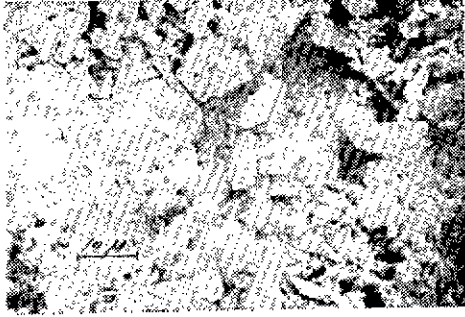
와같이 계면활성제 첨가량에 따라 혼수량이 감소되고 전환적으로 기공율이 감소하는 현상으로부터 습수율과 강도등 물성을 지배하는 주요인이 기공율이라는 사실을 뒷받침하고 있다.

Fig. 5에는 기계적 강도와 기공율과의 관계를 도시하였다. 여기에서 압축강도와 기공율 사이에는 $\sigma_p = \sigma_0 \exp(-bp)$ 의 식으로 지수적으로 나타낼 수 있으며 공극율이 0.2~0.3cm³/g 사이의 좁은 범위에서는 직선적으로 감소하고 있다. (σ_p : 기공을 p에서의 압축강도, σ_0 : 기공을 p=0에서의 압축강도, b; 상수)

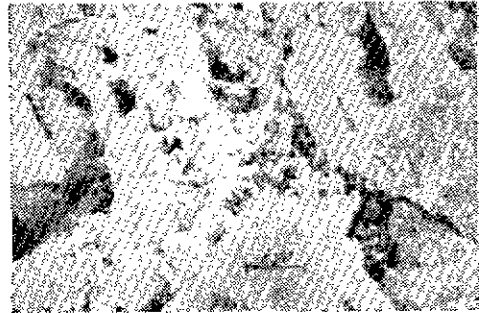
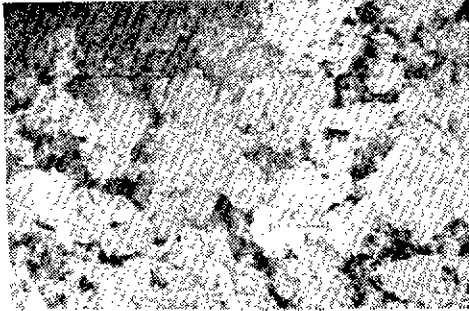
3.3. 수화열

conduction calorimeter에 의해서 계면활성제 첨가량과 폴리머량을 변화시켜가면서 그때의 수화열을 측정하였다.

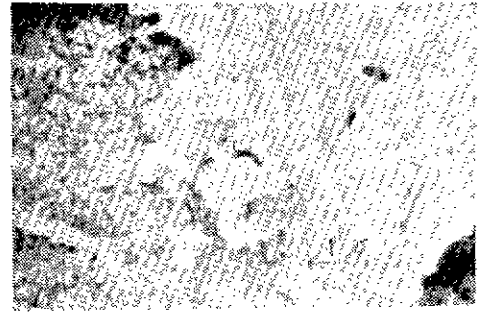
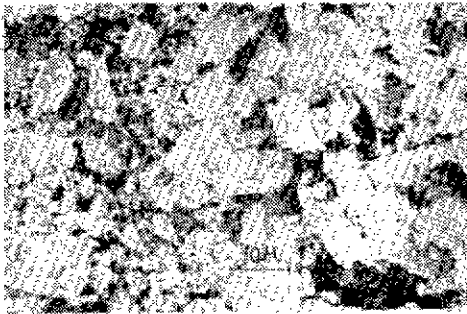
Fig. 6에서 보는 바와같이 일반적으로 계면활성제 1%, 5% 즉 1s, 5s의 지첨가량에서는 폴리머입자의 안정성 결여로 인하여 수화가 느린 반면 그들의 경향을 정확히 읽기는 어려우나 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 수화반응이 빨라지거나 그 peak는 첨형(尖型)으로 나타나고 있다. 이것을 H. Stein, Young¹²⁾¹³⁾ 등은 유기물이 결정핵에 흡착 또는 착화합물형성⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹⁶⁾ 등으로 수화속도가 지연된다고 보고 있으나 계면활성제 첨가량의 증가에 따라 복원되어 감으로보아 폴리머에 밀전의 안정된 필름형성과 그들의 분산성차이¹⁷⁾로 해석할 수 있다. 여기에서 S자형의 결과는 시간경과에 따른 수화열의 총합으로써 가속기가 지난 20시간후의



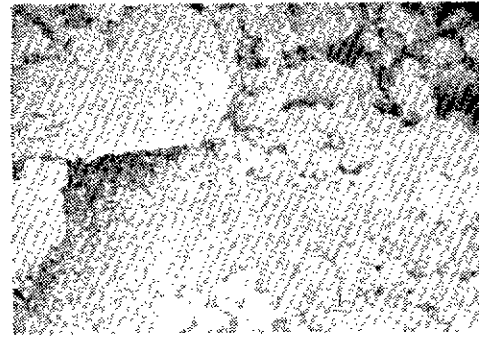
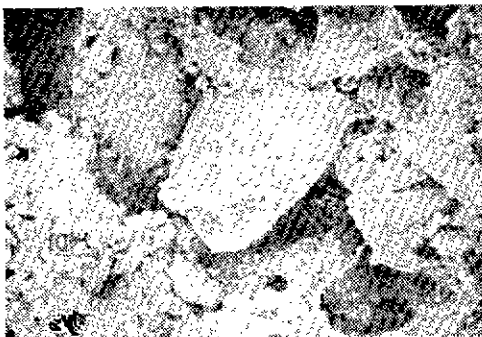
Gypsum plaster



2L-3S



2L-15S



2L-20S

Fig. 7 S.E.M. Photographs of the gypsum plaster and others.

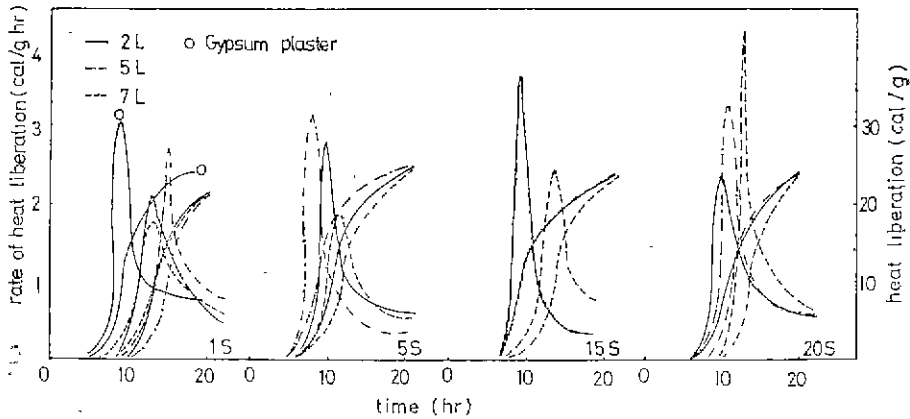


Fig. 6 Conduction calorimetric curves and cumulative heat liberation curves

총수화열은 거의 같은 값을 갖게됨을 보여주는데 이는 각 첨가량의 변화에 따라 총수화열에는 커다란 변화를 주지 않음을 뜻하고 있다. 특히 라텍스량이 7%, 즉 7L 에서는 2%, 5%인 2L, 5L 보다 수화속도가 늦고 있음을 볼 수 있는데 이는 공격을 늦추고 남은 과잉 폴리머 필름들이 입자내에 분산되어 matrix의 연속상을 방해하므로써 오히려 지연되고 있는 것으로 해석되는데 이로부터 전고형분 5%를 라텍스 전고형분량의 최대치로 봄이 타당하다.

3.4. 미세구조 관찰

석고플라스터 단면과 계면활성제, 라텍스의 첨가량을 변화시켜서 그 표면의 미세구조를 S.E.M.을 이용하여 관찰하였다. 여기에서 석고 플라스터 단면을 보면 큰 혼수량, 부출현상에 의한 개기공과 석고 수화물이 형성되면서 발생된 기포들이 널리 산재해 있는 것을 알 수 있다. 그러나 계면활성제 첨가량이 증가함에 따라 라텍스 플리머가 유화 안정, 균일 분산되어 공격을 체위감에 따라 조척이 치밀해지므로써 흡수율과 강도에 기여함을 확인할 수 있다.

특히 라텍스 2%, 계면활성제 3%를 첨가한 2L-3S 에서는 라텍스 플리머의 안정화 결핍으로 자체가 응집되어져 균일 분산되지 못하고 석고 플라스터 사이에 침입하여 물분자와의 접촉면을 작게하므로써 초기수화를 지연시키며 오히려 좋은 효과를 얻지 못하고 있다.

4. 결 론

석고플라스터의 건축재료로서의 물리적 성질을 개선하기 위하여 N.B.R Latex를 혼입하고 그 혼입량과 이에 첨가되는 특정 계면활성제인 P.O.E. Nonyl Phenol

Ether의 양을 변화시켜 혼수량, 흡수율, 압축강도등 기본물성을 중심으로 conduction calorimeter와 S.E.M 사진으로 분석 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

N.B.R Latex에 첨가된 계면활성제량이 증가함에 따라 표준주도를 얻는데 필요한 혼수량이 현저히 감소하는 결과를 얻었다. 또한 혼수량의 감소로 인하여 기공율은 떨어지며 특히 7500A 이상의 큰 기공들이 줄어들고 있음을 확인하였으며 이런 결과로 흡수율에서는 라텍스 5%, 계면활성제 20%인 조건에서 약 4%의 감소와 강도에서는 라텍스 2%, 계면활성제 15%에서 최대 효과를 얻었다.

한편 계면활성제 저첨가량에 있어서는 라텍스 필름의 안정과 분산성의 차이 때문에 수화속도가 지연되고 있으나 첨가량이 증가함에 따라 차차 복원되어지며 그들 각각의 총수화열은 커다란 변화가 없었음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) O. Sakaeda and M. Hujihara, "Improvement of physical properties of slaked lime for plaster by molding with non-ionic highpolymer" *Gypsum & Lime*, **105**, 44 (1970)
- 2) C. Sano, N. Tadokoro, K. Miura, and J. Kasai, "Studies on the hydration of calcined gypsum. retarding effect of sodium citrate and strong alkalinity" *ibid.* **133**, 10(1974).
- 3) Rikyo Kobayashi, "Gypsum-resins composites" *ibid.* **140**, 17(1976).

- 4) T. Yamaguchi, "Study on polymer-impregnated gypsum (I)" *ibid.* **141**, 62(1976).
 - 5) *ibid.*, "Study on preperation of gypsum-plastics-composite" *ibid.* **141**, 68(1976)
 - 6) T. Yamaguchi and T. Ono, "Study on polymer-impregnated gypsum (II)" *ibid.* **141**, 74(1976)
 - 7) T. Yasue, K. Matsumodo, Y. Arai, "Water resisting property of ureamelamine polymer-impregnated gypsum" *ibid.* **160**, 92(1979)
 - 8) K. Setoyama and S. Takhashi. "Study on the improvement of water-resistance of set gypsum" *ibid.* **134**, 12 (1975).
 - 9) C. Sano, K. Miura and J. Kasai, "Influence of sugar on the setting of plaster of Paris" **145**, 8(1976).
 - 10) *ibid.* "Influence of Calcium 2 Oxygluconate on setting of plaster of Paris" *ibid.* **146**, 15(1977)
 - 11) R. Kondo, M. Daimon, E. Sakai and S. Yamanaka, "The influence of the organic compounds on the hydration of alite and cement" *Semento Gijuts Nenpo*, **30** 32(1976).
 - 12) H. N. Stein, "Influence of some additives on the hydration reaction of portland cement, I. Nonionic organic additives" *J. appl. Chem.*, **11** (1961)
 - 13) J. F. Young, "Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates: Hydration of tricalcium aluminate" *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(2) 65(1970).
 - 14) E. Sakai, S. Yamanaka, M. Daimon and R. Kondo, "Influence of sodium aromatic sulfonates on the hydration of cement" *일본화학회지*, **2**, 208 (1977).
 - 15) H. van Olphen, "An intro. to clay colloid chem." 51-57, Intersci. Publ., Adivsion of John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, (1963).
 - 16) 服部健一, 鈴江重俊, 岡田英三郎, 高化能減水剤のセメント粒子への吸着", *セメントコンクリート*, **416**, 10(1981)
 - 17) 室井宗一, "高分子ラテックス化学" 161-176, 高分子刊行会, 京都, 日本 (1980).
 - 18) 近藤連一, "細孔径分布の測定とその装置" *工業と製品*, **40**, 51(1967).
 - 19) 波木守, 大浜嘉彦, "プラスチックコンクリート" 90, 高分子刊行会, 京都, 日本 (1972)
- 謝辭: 本研究에서 裝備의 一部는 東京工業大學 無絨材料工學科 大門研究室의 것을 利用하였다. 裝備使用의 便宜와 여러가지로 有益한 助言과 協力을 하여 주신 東京工業大學의 大門正機博士와 後藤誠史博士, 淺賀喜與志博士, 大澤榮也技官 및 大學院의 山口君에게 感謝의 뜻을 表하여둔다.