

마이크로 유기-무기 복합체가 포틀랜드 시멘트 수화에 미치는 영향(Ⅰ)

(PVA-점토 복합체-시멘트 계의 기계적 유동학적 특성)

김창은 · 김배연 · 최진호* · 이형복**

연계대학교 공과대학 요업공학과

*서울대학교 자연대학 화학과

**홍익공업전문대학 요업과

(1985년 5월 30일 접수)

Effect of Micro Organic-inorganic Complex on the Hydration of Portland Cement(Ⅱ)

(Mechanical and rheological properties of PVA-montmorillonite complex-cement system)

Chang-Eun Kim, Bae-Yeon Kim, Jin-Ho Choy* and Hyung-Bock Lee**

Department of Ceramic Engineering, College of Engineering, Yonsei University

*Department of Chemistry, College of Natural Science, Seoul National University

**Department of Ceramics, Hong-Ik Junior Technical College

(Received 30 May, 1985)

ABSTRACT

In the course of cement hydration, it was found that the addition of polyvinyl alcohol (contracted as PVA, here after) only in the cement paste could more influence on the set-retardation, the depression of heat evolution rate than that of montmorillonite only or PVA-montmorillonite intercalation complex (PMIC), due to the effective adsorption of PVA on cement particles.

The improved mechanical strength by addition of montmorillonite and PMIC was observed remarkably up to 0.05wt. %, due to the decrease of macro-pores caused by lowered viscosity or the acceleration of hydration reaction.

1. 서 론

최근에 널리 실용화되고 있는 시멘트 첨가제는 주로 계면활성제로서 수화·응결의 지연제, 촉진제, 교성능 감수제, 기포제, 방수제 등 많은 종류가 있으며, 그 성질 또한 매우 다양해서 한 종류의 첨가제가 여러 가지 효과를 나타내는 것도 있다. 그러나 이와 같은 첨가제의 작용 메카니즘에 대하여서는 아직 정확히 규명되지 않고 다만 흡착(adsorption), 핵형성(nucleation), 침전

(precipitation), 착화합물 형성(complexing) 등 여러 가지 가설이 발표되어 있다¹⁾.

이러한 시멘트 첨가제 중에서 비이온성 계면활성제이며 수용성 유기 고분자인 polyvinyl alcohol(PVA)을 이용한 연구와 특어가 많이 발표되어 있다. 특히 PVA를 첨가하면 시멘트의 균열(cracking)과 팽화 현상(efflorescence)이 감소되며²⁾, 수화 지연, 수화열이 감소된다는 보고^{3,4)}도 있으며 또 유동도를 나쁘게 한다⁵⁾고도 하였다.

그리고 강도를 증가시키기 위하여 점토 광물인 hall-
osyite를 첨가하거나⁵⁾ 또는 투과율(permiability)을 줄
이기 위하여 bentonite를 첨가하는 등⁶⁾ 포괄한 반응성을
갖지 않는 광물성 물질을 첨가한 예도 있다. Soroka⁸⁾
등은 충전제로서 광물성 첨가제의 역할을 조사하여 강
도와외의 관계 등을 제시했다. 특히 montmorillonite와
같은 층상 구조 광물인 mica도 강화시킨 시멘트 페이
스트의 특성을 조사 연구한 보고도 있었다⁹⁾.

본 연구에서는 전보¹⁰⁾에서 밝힌대로 국내 영일지역
에서 풍부히 산출되는 bentonite를 정제하여 얻은 mo-
ntmorillonite의 층간에 PVA를 흡착반응시켜 유기-
무기 복합체를 합성한 뒤 montmorillonite, PVA 및 그
의 복합체를 시멘트에 첨가하여 그 영향을 조사함으로
써 그 작용 메카니즘을 규명하고, PVA를 첨가했을 때
나타나는 유동도의 저하등 물성을 개선하고자 하였으
며 시멘트의 기계적 강도에 미치는 영향을 고찰하였다

II. 실험

(1) 출발 물질

실험에 사용된 PVA, bentonite는 전보¹⁰⁾에서 밝힌
것과 동일한 것이며 PVA-montmorillonite 복합체도 전
보¹⁰⁾에서 제시한 방법으로 반응시켜 합성한 것을 사용
했다. 시멘트는 시판 보통 포포틀랜드 시멘트로 국내
S사 제품을 사용했다.

실험에 사용된 물은 일차 증류한 것을 이온교환수지
에 통과시킨 것으로 전보¹⁰⁾에서 밝힌 바와 같다.

(2) 실험 방법

시멘트의 수화 발열 속도는 Tokyo Riku사의 Multi-
purpose Calorimeter Model MPC-111을 사용하여 25°C
항온에서 측정하였다. 이 때 원활한 수화를 위해서 물
과 시멘트의 비를 1:1로 하였다.

응결 시간은 Gilmore needle을 사용하여 측정하였으
며 시멘트 페이스트의 viscosity는 Mitamura Riken사
의 Stomer Rotary Viscometer No. 22~25를 써서 측정
하였는데 물과 시멘트의 비는 0.4로 했으며 측정 조건
을 같게 하기 위하여 물과 시멘트를 혼합한 뒤 2분간
교반한 다음 2분간 방치해 두었다가 측정하였다.

시멘트의 강도는 물과 시멘트의 비를 0.30으로 하여
페이스트로 만든 뒤 25°C 항온항습조에 4주간 보관한
다음 UTM으로 압축강도를 측정했다. 이때 강도 시험
용 몰드는 3×3×3cm의 몰드를 사용하였다.

흡수율은 이렇게 4주간 양생시킨 시멘트 페이스트
를 수중에 완전히 담근 뒤 시간에 따른 무게 변화를 측
정하고 부피비트 나타내었다.

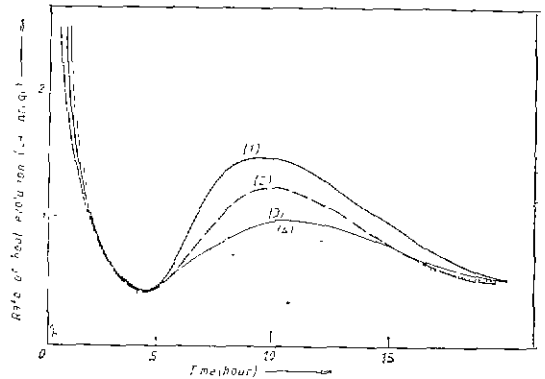


Fig. 1. Influence of PVA 2000 on cement hydration.
(1) plain cement (2) 0.25w/o PVA (3) 0.5
w/o PVA and (4) 1.0w/o PVA(w/c=1)

III. 결과 및 고찰

Fig.1은 시멘트의 수화가 진행됨에 따른 발열 속도
를 시간에 따라 나타낸 것이다. 여기서 쉽게 알 수 있
듯이 PVA의 첨가량이 많아지면 2차 최대 발열 속도
를 나타내는 점이 점점 늦어지고 있으며 그때의 발열
속도도 감소하고 총 발열량도 점점 감소하고 있다. 이
것은 Stein¹¹⁾과 Kondo 등¹²⁾에 의해서 보고된 바와 일치
한다. 즉 PVA의 첨가량에 따라서 발열속도와 총 발
열량이 점진적으로 감소하는 현상은 PVA가 시멘트 입
자를 둘러싸고하여 시멘트 입자에 피막을 형성함으로
써 물과 시멘트 입자를 분리하게 되어 수화를 방해하
는 것으로 생각된다. 특히 Tenoutasse¹³⁾가 발표한 시
멘트 입자의 Surface area의 감소에 따른 수화 발열 속
도 경향과 대단히 유사하다. 이런 PVA의 작용은 이
미 발표된 수화 지연 mechanism 중 흡착(adsorption)
에 속한다¹⁴⁾.

Montmorillonite 혹은 PVA-montmorillonite 복합체
를 첨가한 경우의 수화 발열 속도 곡선은 시멘트 단미
의 경우와 거의 같았지만 2차 최대 발열점이 약간씩
앞으로 당겨지는 경향을 보였다. Fig.2는 2차 최대
발열 속도를 나타내는 시간(t_{max})의 역수($1/t_{max}$)와 그
때의 발열 속도(Q_{max})와의 관계를 나타내는 graph이
다. 여기서 PVA가 수화 지연에 영향을 미치는 사실
을 확실히 알 수 있으며 montmorillonite의 경우는 약
간의 수화 촉진 효과를 나타내고 있다. 그렇지만 복합
체의 경우는 수화 속도에 거의 영향을 미치지 않았다.
이것은 시멘트 입자에 흡착되어 수화를 지연시키는
PVA가 montmorillonite의 층간에 복합되어 있기 때문
에 시멘트 입자와 직접 접촉하여 휴차될 수 없으며,

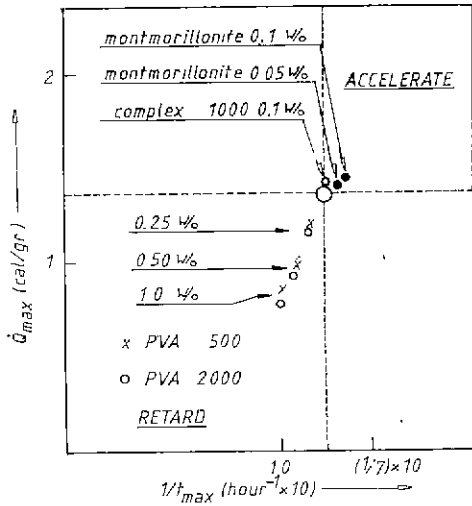


Fig. 2. Q_{max} versus $1/t_{max}$ plot for admixtures

Table. 1. Influence of Admixtures on Setting Time

Admixture	Initial set	Final set	Final Set-Initial set (ΔT)
blain cement	2h 19m	7h 10m	4h 51m
PVA 500	2h 40m	7h 09m	4h 29m
PVA 1000	2h 36m	7h 7m	4h 31m
PVA 1500	2h 37m	7h 21m	4h 44m
PVA 2000	2h 29m	7h 00m	4h 31m
Complex 500	2h 32m	6h 39m	4h 07m
Complex 1000	2h 20m	6h 41m	4h 21m
Complex 1500	2h 07m	6h 36m	4h 29m
Complex 2000	1h 57m	6h 08m	4h 11m
montmorillonite	1h 59m	6h 26m	4h 27m

(addition amount: 0.1w/o)

montmorillonite는 상대적으로 PVA에 의해 피복되어 있음으로 해서, 단미로 첨가했을 경우에 약간의 촉진 현상을 나타내었지만, 시멘트 입자에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 특히 이와 같은 현상은 PVA가 시멘트 입자에 흡착되어 수화를 저지하는 것으로 알려진 많은 문헌^{3,4,5)}의 결과를 입증하는 것으로 생각된다.

Table 1은 Gilmore needle로 측정된 시멘트의 응결 시간이다. 이 Table에서 PVA가 초결은 지연시키지만 응결 시간은 감소시킴을 알 수 있다. 이것은 Mikhail 등¹²⁾이 PVA와 같은 수용성 고분자인 polyglycol과 polyvinylpyrrolidone을 시멘트에 첨가했을 때 초기수화를 지연시키고 후기 수화를 촉진시키는 것과 동일한

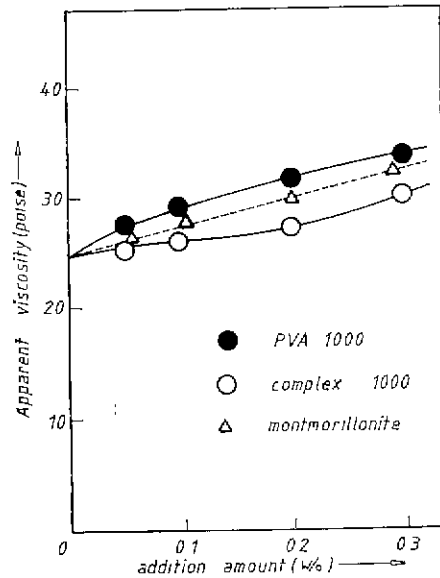


Fig. 3. Influence of admixture on apparent viscosity

연구 결과라고 생각된다. 이와 같은 수용성 고분자의 시멘트에 대한 거동은, 아직 정확히 규명되지는 않았지만, 수용성 고분자가 시멘트 입자의 표면에 흡착되어 초기 수화를 방해하고 후기에서는 친수성 관능기를 갖는 수용성 고분자의 특성 때문에 수화를 촉진 혹은 계속 진행시킬 수 있는 보습력을 제공해 주기 때문이라고 생각된다.

Montmorillonite 탄을 첨가했을 때는 초결, 응결 및 응결 시간이 빨라졌다. 이것은 문헌에 보고된 바와 같이 점도가 C_3A 나 C_3S 의 수화를 촉진하였기 때문이거나¹³⁾ montmorillonite의 입자가 수화의 결정핵이나 촉매로 작용한 것¹⁴⁾으로 생각되어지며 이 결과는 앞의 수화 발열 속도 곡선과도 일치하는 것이다. PVA-montmorillonite 복합체를 첨가한 경우의 응결 시간은 PVA와 montmorillonite를 각각 첨가한 경우의 중간값을 갖는다. 이것은 보통의 복합체에서 흔히 일어나는 복합 효과로 생각되어지나 앞지의 수화 발열 속도 곡선과는 잘 일치하지 않는다.

Fig. 3은 PVA, montmorillonite 및 그 복합체를 시멘트에 첨가했을 때 첨가량에 따른 시멘트 페이스트의 점도 변화를 보여주고 있다. 이것으로 첨가량이 증가함에 따라 전반적으로 점도가 증가함을 알 수 있다. PVA를 첨가했을 경우 PVA 용액 자체의 점도가 크고 용액 중의 PVA chain이 시멘트 입자를 피복, 연결함

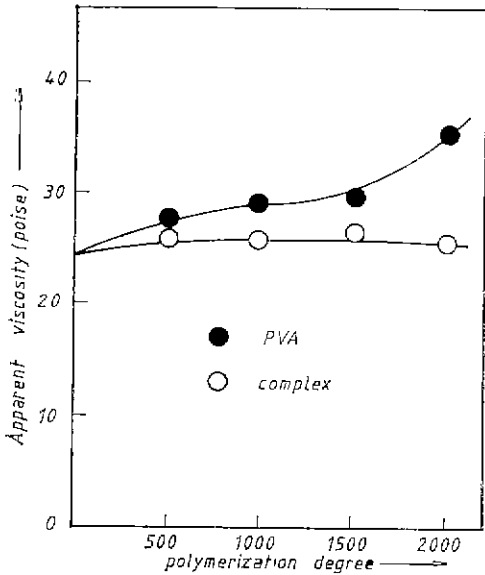


Fig. 4. Influence of polymerization degree on apparent viscosity (addition amount: 0.1w/o)

으므로 점도를 증가시키는 것 같다. Montmorillonite를 첨가했을 때 점도가 증가하는 것은 수분을 흡수하여 팽윤하는 성질을 갖고 있는 montmorillonite가 시멘트의 유동에 필요한 수분을 흡수함으로써 일어나는 현상으로 생각된다.

그렇지만 복합체의 경우는 PVA와 시멘트 입자간의 접촉이 용이하지 않도록 PVA가 montmorillonite의 층간이나 표면에 흡착되어 있고 PVA를 흡착한 montmorillonite의 팽윤성이 없기 때문에 수분을 흡수할 수 없기 때문에 PVA나 montmorillonite를 각각 첨가한 경우보다 낮은 점도를 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 뿐만 아니라 층간 복합체를 형성시키지 않은 montmorillonite와 PVA를 함께 첨가한 경우의 점도는 PVA-montmorillonite 복합체를 첨가한 경우의 점도보다 훨씬 높았다.

Fig. 4는 PVA의 중합도에 따른 점도의 변화이다. PVA만을 첨가했을 경우 중합도가 커짐에 따라 점도도 증가하지만 복합체로 첨가되었을 때는 PVA의 중합도에 따라서 점도의 변화가 거의 없었다. 이 경우도 PVA가 복합체의 내부나 표면에 흡착되어 있어 점도에 영향을 미칠 수가 없기 때문일 것이다. 중합도 1500의 경우에는 중합도 1000과 거의 같은 정도의 점도를 나타내고 있으나 이는 전보에서 밝힌 바와 같이 불순물에 기인하는 것으로 생각된다.

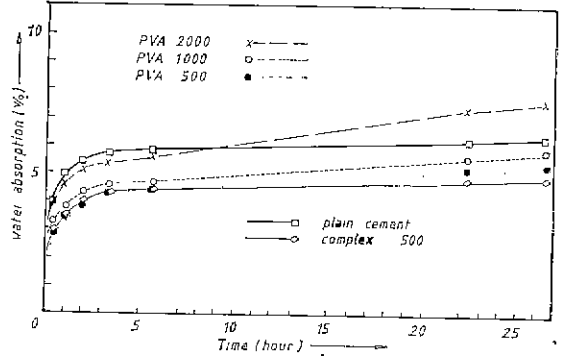


Fig. 5. Water absorption with time (addition amount: 0.05w/o)

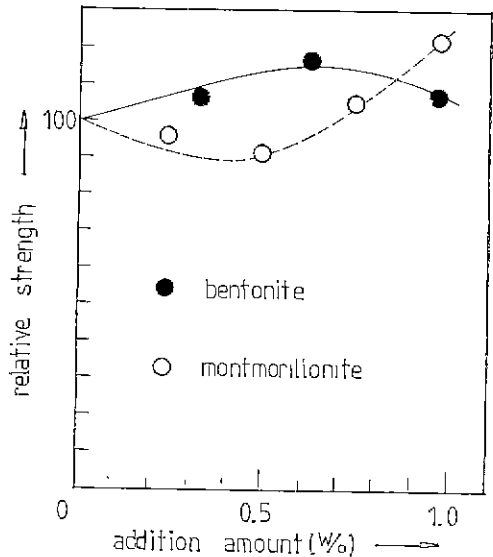


Fig. 6. Influence of bentonite and montmorillonite on compressive strength of cement paste

Fig. 5는 4주간 수화시킨 시멘트 페이스트의 시간에 따른 흡수율이다. 여기서 알 수 있듯이 PVA를 첨가한 경우 중합도가 증가하면 흡수량이 증가했다. 이것은 점도의 증가로 인한 기공의 증가로 해석할 수 있겠다. 또한 PVA를 첨가했을 경우 시간이 경과될 뒤 흡수 속도가 시멘트 단미의 경우보다 크다. 이것은 PVA가 시멘트 입자를 피복하고 있음으로 해서 초기의 투수 작용을 어느 정도 방해하지만 시간이 경과함에 따라 친수성 관능기를 갖고 있는 PVA가 물을 흡수하여 팽윤함으로써 생기는 현상으로 설명할 수 있다. 이것은 수용성 고분자가 시멘트 초기수화를 지연하고 후기를 촉진시키는 현상과 동일한 이유이다. 특히 초

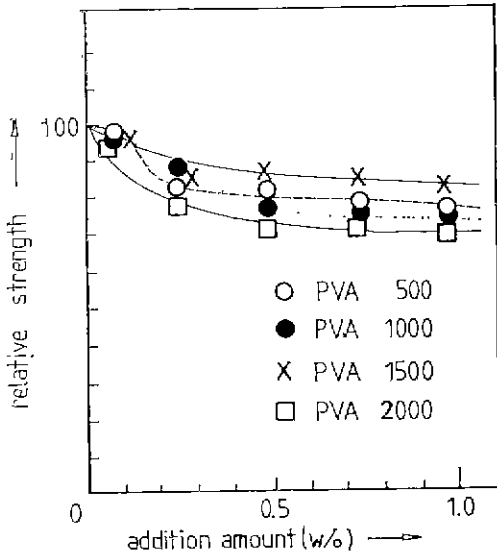


Fig. 7. Compressive strength of cement paste with PVA addition amount.

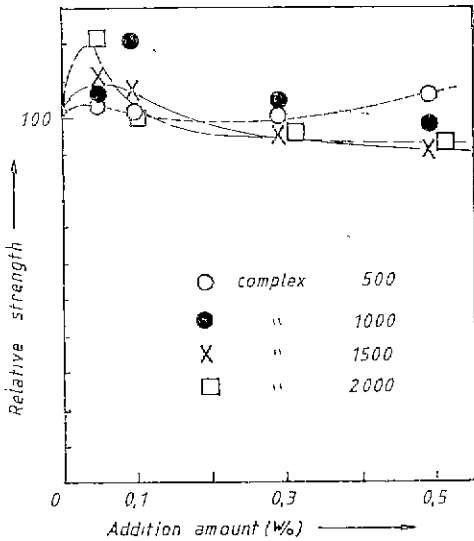


Fig. 8. Compressive strength of cement paste with PVA-montmorillonite complex addition amount.

기 투수작용이 방해되는 것은 PVA 가 시멘트의 알칼리 성분 용출로 인해 생기는 백화현상의 감소를 나타내는 주 원인일 것으로 생각된다.

PVA-montmorillonite 복합체를 첨가한 경우 흡수량이 감소할 것도 점도가 낮아진 것에 의한 영향으로 기

공의 감소가 주 원인일것으로 생각되며 이 경우 PVA 의 증합도에 따른 영향은 거의 없었다. 또한 Fig. 5 에서는 잘 나타나지 않았지만 후기의 흡수 속도는 PVA 만을 첨가했을 때보다 낮고 시멘트 단미의 경우보다는 른 것으로 측정되었다.

Fig. 6 은 bentonite 와 그것을 정제하여 얻은 montmorillonite 를 첨가했을 때 강도의 변화 곡선을 나타낸 것이다. 강도가 증가한 것은 공극 충전 효과와 점토의 입자가 시멘트의 수화를 촉진하였기 때문이며 이는 문헌에 보고된 점토 첨가시 수축을 증가 현상과 잘 일치한다¹⁴⁾. 특히 montmorillonite 만을 첨가했을 때는 수축율이 대단히 커서 대부분의 몰드가 균열이 생기는 현상을 보였으며 반면에 강도는 증가하는 경향을 보였다

Fig. 7 은 PVA 첨가량이 강도에 미치는 영향이다. PVA 를 시멘트에 첨가했을 때 전반적으로 강도가 감소하지만 약 0.2w/o 이상 첨가하면 강도가 급격히 감소하여 그 이후로는 별로 큰 변화가 있음을 알 수 있다. 이것은 PVA 가 시멘트 입자에 피복되어 초기 수화를 저지했기 때문이며 0.2w/o 의 PVA 첨가량이 시멘트 입자를 실제 흡착하는 양일 것으로 생각된다. 증합도가 증가함에 따라 약간씩 강도가 감소하는 경향을 보이는 것은 증합도가 클수록 PVA 가 시멘트를 많이 흡착하여 aggregate 들 형성하여 macro-defect 가 생겼거나 증합도 증가에 따른 점도의 증가로 인한 기공율의 증가인 것으로 설명될 수 있다.

Fig. 8 은 PVA-montmorillonite 복합체를 첨가한 경우의 강도이다. 이때는 PVA 만을 첨가했을 때처럼 강도가 급격히 감소되지 않고 오히려 약간 증가했다. 이것은 복합체가 공극 충전 효과를 나타내었거나 점도의 감소로 인한 기공의 감소등 물리적인 원인과 PVA 가 montmorillonite 층간이나 표면에 흡착되어있으므로 상대적으로 수화 반응이 촉진된 결과라고 생각된다. 또한 Fig. 7 에서 보는 바와는 달리 PVA 의 증합도가 증가하여 오히려 강도가 증가하는 경향을 보여주고 있다.

PVA 와 montmorillonite 를 복합체로 만들지 않고 복합체의 무게비로 각각 첨가한 경우의 강도는 PVA 만을 첨가한 경우의 강도 감소와 유사한 경향을 나타냈다. 또한 수화 발열 속도, 응결 시간, 흡수율, 경도등도 PVA 만을 첨가한 경우와 거의 동일하였다. 그리고 PVA 및 PVA-montmorillonite 복합체를 첨가한 시멘트의 경우에 있어서 $Ca(OH)_2$ 의 양이 증가한 것을 X-선 회절 pattern 에서 알 수 있었으며 이에 대한 연구가 계속 진행되고 있다.

IV. 결 론

Bentonite를 정제하여 얻은 montmorillonite의 층간에 수용성 유기 고분자인 PVA를 흡착반응시켜 유기 무기 복합체를 합성하고 PVA, montmorillonite 및 그 복합체를 시멘트에 첨가하여 물성에 미치는 영향을 연구함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PVA가 시멘트 첨가제로서 응결 지연, 수화열의 감소등을 나타내는 것은 시멘트 입자 표면에 흡착되어 피막을 형성함으로써 투수 작용을 방해하기 때문이며
2. 기계적 강도는 PVA를 첨가하였을 때 감소하였으나 무기 캐민활성제로 montmorillonite 및 PVA-montmorillonite complex를 0.05w/o 첨가했을 때 시멘트 단면보다 증가함을 알 수 있었으며, 이는 쥐도 감소로 인한 기공의 감소 또는 수화 반응촉진의 결과라고 생각된다.

REFERENCE

1. J.F. Young. "A review of the mechanism of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures", *Cem. Conc. Res.*, **2**, 415~433(1972)
2. A.R. Ronzio, B.T. Pull, "Polyvinyl Alcohol-containing composition for eliminating efflorescence in portland cement products", U.S. Pat. 3,643,763(Cl. 106/90; CO46)
3. H.N. Stein, "Influence of some additives on the hydration reactions of portland cement. I. non-ionic organic additives", *G. App. Chem.*, **11**, 474~482(1961)
4. R. Kondo, M. Daimon, S. Etsuo, S. Yamanaka, "The influence of the organic compounds on the hydration of alite and cement". *Cem. Git. Nen.*,

- 30, 32~34(1976)
5. 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 山中清一, "セメントの流動化特性および水和反應に及ぼす高分子の影響", *七枝年報*, **31**, 56~59(1977)
6. A. Ariizumi, T. Iwai, "Utilization of halloysite as a strength improving agent for concrete", *Proc. Inter. Clay Conf.*, Tokyo, 835~841(1969)
7. The Society of the cement admixtures association, "Admixtures for concrete", *Cement International*, **2**(1), 39~45(1968)
8. I. Soroka, N. Setter, "The effect of fillers on strength of cement mortars", *Cem. Conc. Res.*, **7**, 449~456(1977)
9. J J Beaudoin, "Properties of portland cement pastes reinforced with mica flakes", *Cem. Conc. Res.* **13**, 157~166(1983)
10. 김 배연, 김 창은, 최 진호, "마이크트 유기-무기 복합체가 포졸랜드 시멘트 수화에 미치는 영향(I) Montmorillonite-PVA 층간 화합물의 형성" *요업학회지*, **22**, 21~25(1985)
11. N. Tenoutasse, "Hydration Mechanism of C₃A and C₃S in the presence of calcium chloride and calcium sulphate", *Proc. 5th. Inter. Symp. on the Chem. of Cement II*, 372(1968)
12. R. S. Mikhail, M. Shater, T.M. El-Akkad, "Studies on premix water-soluble polymer cement pastes-I", *Cem. Conc. Res.*, **13**, 207~215(1983)
13. M. Tama, T. Tsubaki, T. Kawasaki, "Properties of Clay-C₃A-C₃S-water systems", *CAJ Review* 1979, **33**, 55~57(1979)
14. M. Kawamura, K. Torii, M. Kanaya, "Shrinkage characteristics of soil-cement-gypsum mixture", *CAJ Review* 1981, **35**, 273~277(1981)