

## 폴리머-시멘트 모르타르의 미세구조와 동결융해 저항성의 관계

황의환 · 황택성 · 鎌田英治\*

국립천안공업전문대학 공업화학과

\*日本 北海道大學 建築工學科

(1994년 5월 3일 접수)

### The Relationship between Microstructure and Freezing-Thawing Resistance of Polymer-Cement Mortars

Eui-Hwan Hwang, Taek-Sung Hwang and Eiji Kamada\*

Dept. of Industrial Chemistry, Cheon-an National  
Technical Junior College, Cheon-an 330-240, Korea

\*Dept. of Architecture, Hokkaido University

(Received May 3, 1994)

#### 요 약

폴리머-시멘트 모르타르의 세공분포와 동결융해저항성과의 관계를 검토하였다. 폴리머-혼화제로서 styrene-butadiene rubber 라텍스, ethylene-vinyl acetate 에멀전 및 polyacrylic ester 에멀전을 사용하여 동일한 플로우치에서 폴리머-시멘트비를 변화시켜 제작한 공시체에 대하여 세공분포의 측정과 동결융해시험을 실시하였다. 그결과 폴리머-시멘트 모르타르는 보통시멘트 모르타르에 비하여 동해에 큰 영향을 주는 세공반경  $10^3 \sim 10^4 \text{ \AA}$  범위의 세공량이 적고  $10^5 \text{ \AA}$  이하의 세공량이 많아 동해에 강한 세공구조를 가지고 있었으며 폴리머-시멘트비가 증가됨에 따라 우수한 동결융해저항성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

In order to investigate the relationship between pore size distribution and freezing-thawing resistance of mortars, polymer-cement mortars were prepared by using styrene-butadiene rubber latex, ethylene-vinyl acetate emulsion and polyacrylic ester emulsion with various polymer-cement ratios at constant flow. From the results of the test, polymer-cement mortars had a good pore size distribution for freezing-thawing resistance compared with unmodified mortars because of having a small pore volume in the pore radius range of  $10^3 \sim 10^4 \text{ \AA}$  affecting on the frost damage. And the freezing-thawing resistance of polymer-cement mortars was improved with increasing polymer-cement ratio.

#### 1. 서 론

시멘트 모르타르(또는 콘크리트)에 폴리머를 첨가하여 제조한 폴리머-시멘트 복합재료에 대한 연구는 1920년대 초부터 시작되어 1960년대 후반에는 바닥재, 보수재, 접착제, 방수제 등의 고기능성 복합재료로서 관련산업에 널리 이용되게 되었다<sup>1,2)</sup>.

보통시멘트 모르타르(또는 콘크리트)는 한랭지에서 동결융해 작용에 의한 조기 열화현상이 현저한 문제점을 가지고 있으나 폴리머-시멘트 복합재료는 인장강도가

높고, 수밀성이 양호하며 폴리머에 의한 연행공기량의 증대로 인하여 내동해성이 우수한 재료로 알려져 있다<sup>3-6)</sup>.

일반적으로 시멘트 경화체 내부에는 겔공극, 모세관 공극 및 기포등 3종류의 공극이 존재하는데 시멘트 경화체가 동해를 일으킬 수 있는 함수상태로 되면 겔공극과 모세관 공극은 대부분 물로 충전되지만 기포에는 그렇지 않은 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>.

겔공극 중에 충전되어 있는 물(겔수)은 통상의 동결 온도 범위에서 동결되지 않으므로 시멘트 경화체의 동

해는 결국 모세관 공극수의 동결에 의해 일어나게 되고, 이때 기포는 모세관 공극수의 동결에 의한 체적 팽창을 완화하는 역할을 하게된다. 시멘트 경화체의 주위 온도가 빙점 이하로 떨어지게 되면 모세관 공극수의 동결은 경화체의 표면에서 부터 내부로 또는 큰 모세관 공극 으로부터 작은 모세관 공극의 미동결수로 이동하게 되는데 동결이 진행될수록 수압이 증가되어 인장력이 약한 조직부터 열화를 받게된다<sup>8)</sup>.

시멘트 경화체의 내동해성을 향상시키기 위해서는 고성능 감수제를 사용하여 매트릭스의 고강도화와 아울러 모세관 공극의 형성을 억제하는 방법, 공기연행제를 사용하여 모세관 공극수의 동결에 의하여 발생하는 팽창 압력을 흡수시키는 방법, 발수제 또는 고분자 물질을 사용하여 모세관 공극의 흡수를 차단하는 방법 등이 도입될 수 있다. 폴리머 에멀전을 혼화시켜서 만든 폴리머-시멘트 복합재료는 상기의 조건을 어느정도 충족시키는 것으로 보고되고 있다<sup>9,10)</sup>.

본 연구에서는 styrene-butadiene rubber(SBR) 라텍스, ethylene-vinyl acetate(EVA) 에멀전 및 polyacrylic

ester(PAE) 에멀전을 사용하여 폴리머-시멘트비에 따라 시편을 제조하고 시편의 미세공극 분포와 동결융해저항 성과의 관계에 대하여 구명하고자 하였다.

## 2. 실험재료

### 2.1. 시멘트 및 세골재

시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트, 세골재는 일본의 豊浦標準砂를 사용하였다.

### 2.2. 소포제 및 폴리머-혼화제

소포제는 실리콘 에멀전계를 사용하였으며 시멘트 혼화용 폴리머 분산액으로는 styrene-butadiene rubber 라텍스, ethylene-vinyl acetate 에멀전 및 polyacrylic ester 에멀전을 사용하였다. 폴리머 분산액의 물성은 Table 1과 같다.

## 3. 실험방법

### 3.1. 공시체의 제조

Table 2에 나타난 바와 같이 폴리머-시멘트비를 5, 10, 15, 20 wt%로 정하고 모든 배합의 플로우치는 170±5가 되도록 물-시멘트비를 조정하여 JIS A 1171(시험실에서 폴리머-시멘트 모르타르의 제조방법)에 따라 제조하고 4×4×16 cm의 모울드에 성형한 후 2일 습윤(20℃, 80% R.H.), 5일 수중(20℃), 21일 기건(20℃, 50% R.H.) 양생하여 공시체를 제작하였다.

Table 1. Properties of Polymer Dispersions

Types of polymer dispersion	sp. gr. (20℃)	Viscosity (20℃, cP)	pH (20℃)	Total solids (wt%)
SBR	1.020	171	9.2	44.8
EVA	1.062	1200	5.0	44.9
PAE	1.054	28	8.8	44.8

Table 2. Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars

Mortar designation	Cement: sand (by weight)	Polymer -cement ratio (%)	Water -cement ratio (%)	Anti -foaming agent (%)	Unit weight (g/ml)	Air content (%)	Flow	Remarks
UM	1 : 3	0	77.0	0	1.961	8.8	170	Unmodified
S-5	1 : 3	5	65.0	0.7	1.921	12.3	169	SBR-Modified
S-10	1 : 3	10	62.0	0.7	1.968	9.8	167	〃
S-15	1 : 3	15	68.0	0.7	1.974	9.4	172	〃
S-20	1 : 3	20	55.0	0.7	1.932	11.2	169	〃
E-5	1 : 3	5	69.6	0.7	1.945	10.5	172	EVA-Modified
E-10	1 : 3	10	66.6	0.7	1.937	10.7	173	〃
E-15	1 : 3	15	63.6	0.7	1.933	10.7	171	〃
E-20	1 : 3	20	59.6	0.7	1.916	11.6	169	〃
P-5	1 : 3	5	65.6	1.5	1.838	16.3	173	PAE-Modified
P-10	1 : 3	10	62.1	1.5	1.968	10.2	169	〃
P-15	1 : 3	15	59.3	1.5	1.959	10.4	172	〃
P-20	1 : 3	20	57.6	1.5	1.985	8.8	173	〃

3.2. 세공경 분포의 측정

모르타르 공시체의 중앙부에서 입경 2.5~5 mm 범위의 시료를 채취해서 아세톤으로 세정하고 48시간 D-dry시킨 다음 수은압입법에 의하여 세공경 분포에 따른 세공량을 측정하였다. 세공세율은 4분할법으로 32~10<sup>4</sup> Å 범위에 대해 다음식을 이용해서 구하였다.

$$\text{세공세율} = \frac{\{(32 \sim 100 \text{ \AA} \text{의 세공량}) + (32 \sim 316 \text{ \AA} \text{의 세공량}) + (32 \sim 1000 \text{ \AA} \text{의 세공량}) + (32 \sim 10000 \text{ \AA} \text{의 세공량})\}}{(32 \sim 10000 \text{ \AA} \text{의 세공량})}$$

3.3. 동결융해 시험

동결융해 시험은 ASTM C 666-84에 따라 -17.8°C ~ +4.4°C 온도범위에서 1 사이클 주기를 4시간으로 시험하였다.

동결융해저항성의 평가를 위해서 상대동탄성계수, 중량감소율 및 길이변화율을 100 사이클까지는 매 20 사이클마다 100 사이클부터 시험 종료시까지 매 30 사이클마다 각각 다음식에 의해 구하였다.

$$P_n = f_n^2 / f_0^2 \times 100$$

여기서,

- P<sub>n</sub> : n 사이클 후의 상대 동탄성계수(%)
- f<sub>0</sub> : 0 사이클에서 1차 가로진동 주파수
- f<sub>n</sub> : n 사이클 후의 1차 가로진동 주파수

$$R_n = (W_0 - W_n / W_0) \times 100$$

여기서,

- R<sub>n</sub> : n 사이클 후의 중량감소율(%)
- W<sub>0</sub> : 시험개시전 공시체 중량
- W<sub>n</sub> : n 사이클 후의공시체 중량

$$L_n = (l_n - l_0 / L_0) \times 100$$

여기서,

- L<sub>n</sub> : n 사이클 후의 길이 변화율(%)
- L<sub>0</sub> : 공시체의 유효길이
- l<sub>0</sub> : 시험개시전의 공시체 길이
- l<sub>n</sub> : n 사이클 후의 공시체 길이

3.4. 미세조직 관찰

시편의 파단면을 33% 질산용액에 90초간 에칭(etching)시켜 시멘트 수화물을 제거하고 물로 세정한 다음 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 폴리머 필름의 형성

상태를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 세공반경에 대한 세공량의 변화

Fig. 1, 2, 3에 대표 세공반경에 대한 세공량의 변화를 나타내었다.

보통 시멘트 모르타르와 폴리머-시멘트 모르타르의 세공량 변화를 관찰하여 보면 보통 시멘트 모르타르는 1000 Å 이상의 세공량이 많고, 1000 Å 이하의 세공량이 적은데 비하여 폴리머-시멘트 모르타르의 세공량 분포는 대체적으로 이와 반대의 양상을 보이고 있다.

그러나 폴리머-시멘트비가 낮은 S-5, E-5, P-5 폴리머-시멘트 모르타르의 세공량 분포는 보통 시멘트 모르타르의 세공량 분포와 유사하거나 오히려 1000 Å 이상의 세공량이 많게 나타나는 시편(특히 P-5)이 있어 내동해

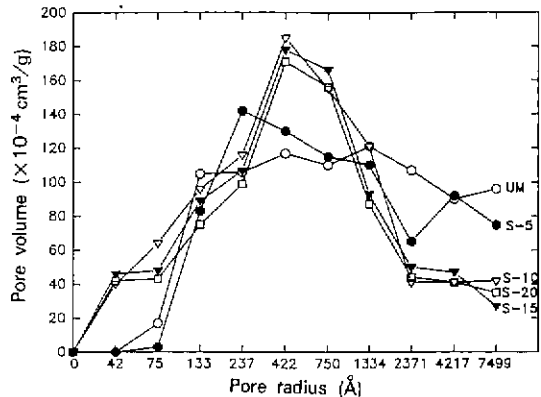


Fig. 1. Pore radius vs. pore volume of SBR-modified mortars.

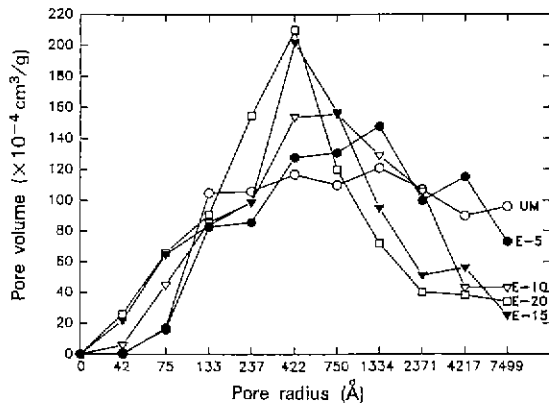


Fig. 2. Pore radius vs. pore volume of EVA-modified mortars.

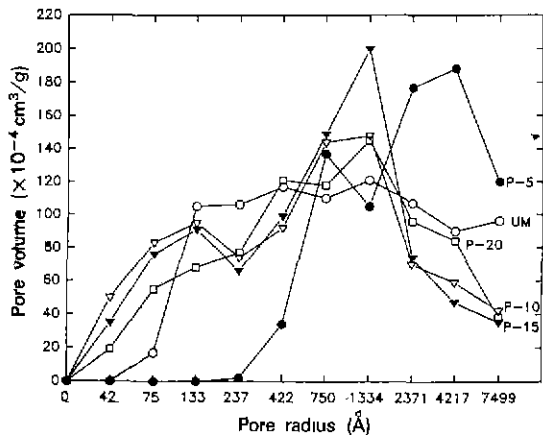


Fig. 3. Pore radius vs. pore volume of PAE-modified mortars.

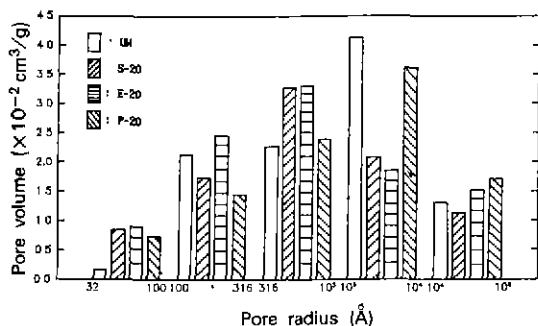


Fig. 4. Pore radius vs. pore volume of S-20, E-20, P-20 and unmodified mortar.

성이 약하리라는 것을 예측할 수 있다.

일반적으로 모르타르(또는 콘크리트)의 동해는 전체 세공량에 의하여 영향받기 보다는 중간 정도의 세공, 즉 대표 세공반경 750~7500 Å 정도의 세공에 의하여 영향받는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 한편 750 Å 이하의 세공은 과냉각 상태에서 동결하거나 동결융해 시험시의 동결온도(-17.8 °C)에서도 동결되지 않는 미세공을 포함하고 있으므로 동해에는 별다른 영향을 주지 못하는 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. 따라서 세공반경에 따른 세공량 분포를 통하여 불래 폴리머-시멘트 모르타르가 동해에 강한 장점을 갖고있는 것으로 판단된다.

Fig. 4에 보통시멘트 모르타르와 S-20, E-20, P-20 모르타르의 세공반경에 대한 세공량의 분포를 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 보통 시멘트 모르타르의 경우 동해에 큰 영향을 줄 수 있는 세공반경

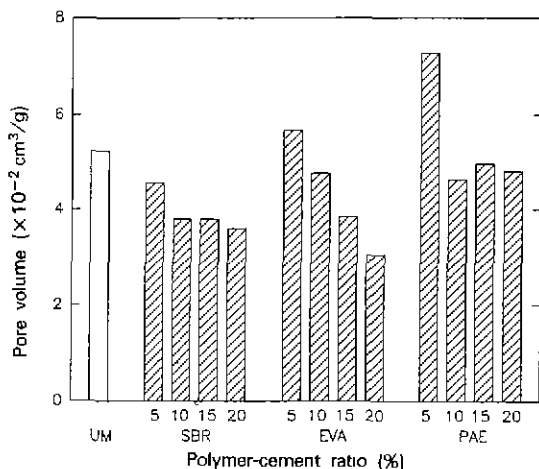


Fig. 5. Polymer-cement ratio vs. total pore volume in the pore radius range of 750~7500 Å of polymer-modified mortars.

1000~10000 Å의 세공량이 상당히 많은 반면, 과냉각 상태에서 동결이 가능한 10<sup>3</sup> Å 이하의 세공량과 모세관 공극수의 동결에 의한 체적 팽창으로 유발되는 팽창압력을 흡수할 수 있는 10<sup>4</sup> Å 이상의 기포량이 상대적으로 적어 동결융해에 대하여 취약한 세공구조를 가지고 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 폴리머-시멘트 모르타르의 세공량 분포는 보통 시멘트 모르타르에 비하여 동해를 일으킬 수 있는 1000~10000 Å 범위의 세공량이 적어 내동해성이 우수할 것임을 예측할 수 있다.

Fig. 5에 동해에 큰 영향을 줄 수 있는 대표 세공반경 750~7500 Å 범위의 세공량을 나타내었다.

대체적으로 폴리머의 첨가량이 증가할수록 세공량이 감소하는 경향을 보이고 있으나 E-5와 P-5 공시체의 세공량은 보통 시멘트 모르타르 보다 많은 세공량을 나타내고 있어 동해에 약하리라는 것을 예측할 수 있다. Fig. 6에 세공반경 32~10000 Å 범위의 중앙세공반경과 세공세율을 나타내었다.

중앙세공반경은 폴리머-시멘트비의 증가에 따라 작아 지다가 폴리머-시멘트비 20%에서 오히려 약간 커지는 경향을 볼 수 있으며, 보통 시멘트 모르타르의 중앙세공반경에 비하여 P-5 공시체를 제외하고는 모두 작은 값을 나타내고 있다. 즉, 폴리머를 첨가함으로써 큰 세공보다 작은 세공이 많아지게 된다는 것을 알 수 있다.

한편 세공세율, 즉 세공반경에 따른 세공량의 분포가 세공반경이 작은 쪽으로 어느정도 치우치게 되는가를 보면, EVA 폴리머-시멘트 모르타르의 경우는 폴리머-시

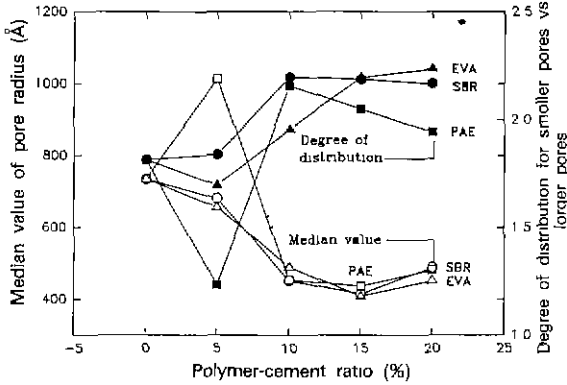


Fig. 6. Polymer-cement ratio vs. median value of pore radius and degree of distribution for smaller pores vs. larger pores of polymer-modified mortars.

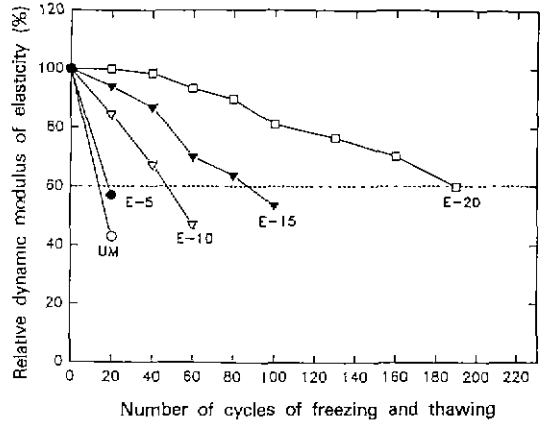


Fig. 8. Number of freezing and thawing cycles vs. relative dynamic modulus of elasticity of EVA-modified mortars.

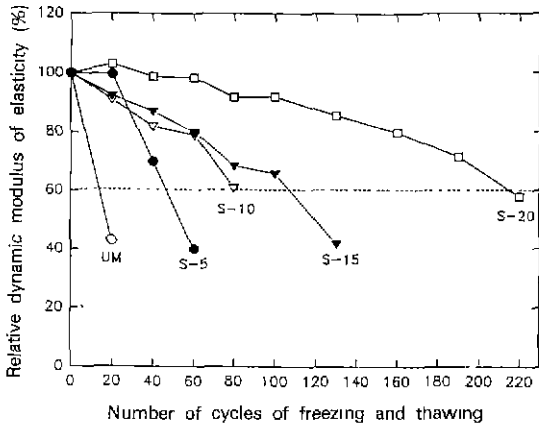


Fig. 7. Number of freezing and thawing cycles vs. relative dynamic modulus of elasticity of SBR-modified mortars.

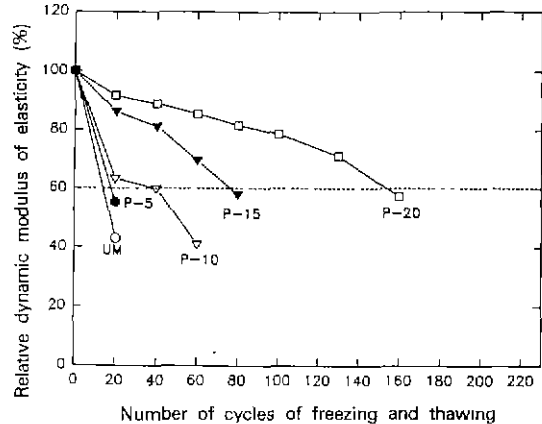


Fig. 9. Number of freezing and thawing cycles vs. relative dynamic modulus of elasticity of PAE-modified mortars.

멘트비의 증가에 따라 증가하나 SBR 및 PAE 폴리머-시멘트 모르타르의 경우는 폴리머-시멘트비 10%에서 최대치를 나타내고 폴리머의 첨가량 증가에 따라서 서서히 감소되는 경향을 보여주고 있다. 대체적으로 보통 시멘트 모르타르에 비하여 폴리머-시멘트 모르타르가 세공체율이 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

#### 4.2. 동결융해시험

SBR, EVA 및 PAE 폴리머-시멘트 모르타르의 동결융해 사이클에 대한 상대 동탄성계수의 변화를 Fig. 7, 8, 9에 각각 나타내었다.

상대 동탄성계수의 변화 측면에서 동결융해저항성을 고찰하여 보면 3종류의 폴리머-시멘트 모르타르 모두

폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 동결융해저항성이 현저히 향상되어 감을 알 수 있었으며 3종류의 폴리머-시멘트 모르타르 중에서 SBR 폴리머-시멘트 모르타르가 가장 우수하였고 다음으로 EVA, PAE 폴리머-시멘트 모르타르 순이었다. 그러나 E-5, P-5 폴리머-시멘트 모르타르의 동결융해저항성은 보통시멘트 모르타르의 동결융해저항성과 비슷한 정도로 나타나고 있는데 이같은 현상은 동결융해저항성에 큰 영향을 미치는 대표세공반경 750~7500 Å 범위의 세공량이 보통 시멘트 모르타르보다 많은데 기인되는 것으로 판단된다.

동결융해 사이클이 진행됨에 따라 공시체 표면의 박리에 의한 중량감소 변화를 Fig. 10, 11, 12에 각각 나

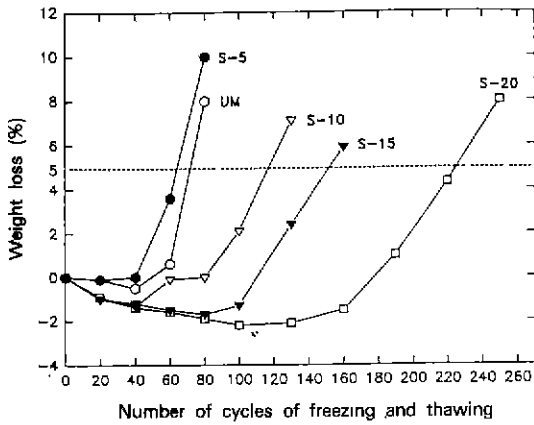


Fig. 10. Number of freezing and thawing cycles vs. weight loss of SBR-modified mortars.

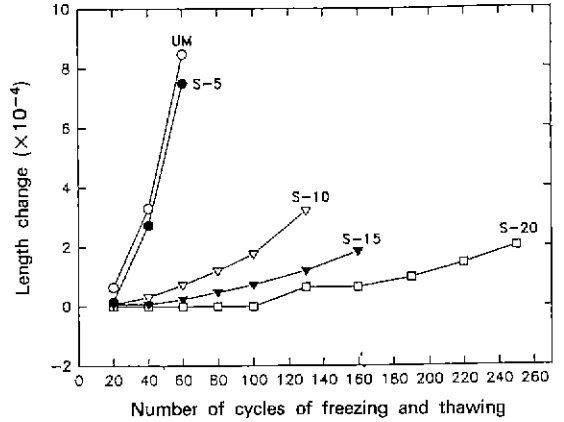


Fig. 13. Number of freezing and thawing cycles vs. length change of SBR-modified mortars.

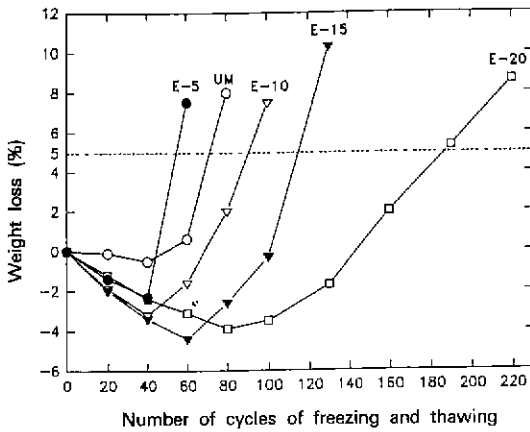


Fig. 11. Number of freezing and thawing cycles vs. weight loss of EVA-modified mortars.

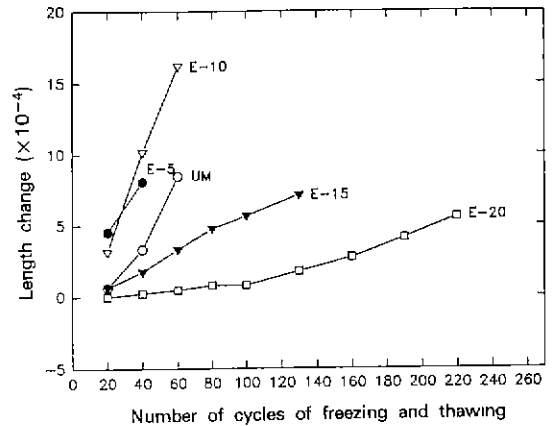


Fig. 14. Number of freezing and thawing cycles vs. length change of EVA-modified mortars.

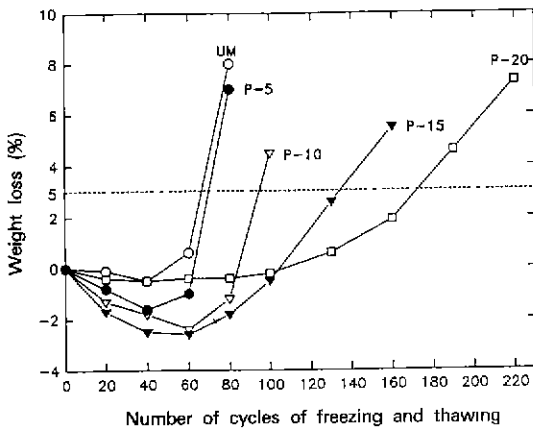


Fig. 12. Number of freezing and thawing cycles vs. weight loss of PAE-modified mortars.

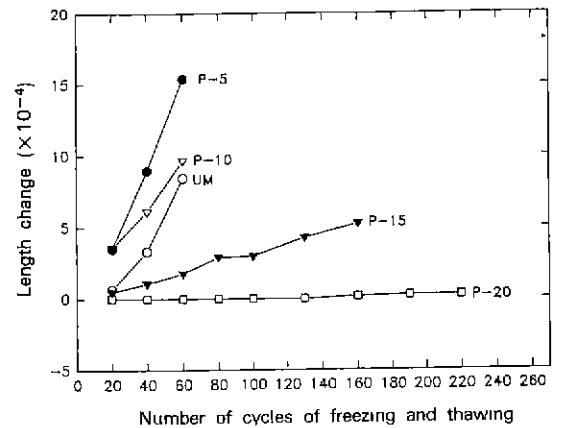
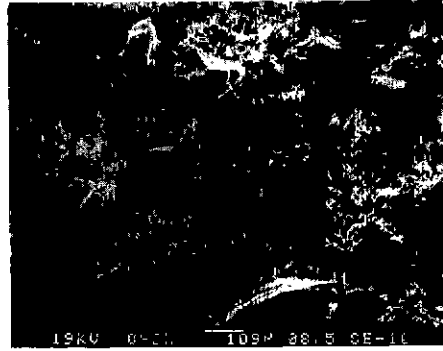


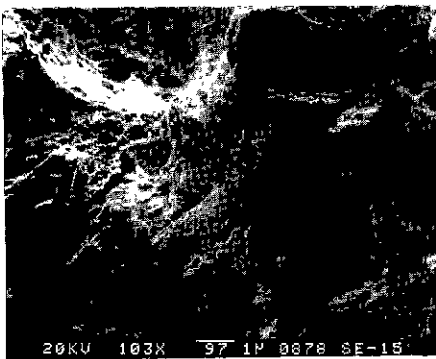
Fig. 15. Number of freezing and thawing cycles vs. length change of PAE-modified mortars.



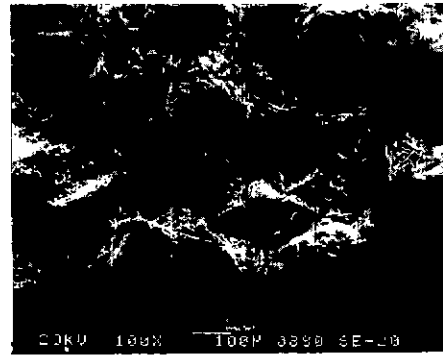
(a) Polymer-cement ratio, 5%



(b) Polymer-cement ratio, 10%



(c) Polymer-cement ratio, 15%



(d) Polymer-cement ratio, 20%

**Fig. 16.** Formation of polymer frames in SBR-modified mortars

타내었다.

중량감소율이 5% 이상 도달할 때까지 동결융해 사이클수에 대한 동결융해저항성을 비교하여 보면 상대동탄성계수 변화에 의한 동결융해저항성과 대체적으로 일치하였으며 동결융해 사이클이 반복됨에 따라 일정 사이클이 지날 때까지는 수밀성이 우수한 공시체가 물을 서서히 흡수하기 때문에 중량이 오히려 증가되는 경향을 볼 수 있었다. 폴리머-시멘트비의 증가에 따라 공시체의 중량 증가 현상이 느리게 진행되었으며, 또한 우수한 동결융해저항성을 나타내었다.

동결융해 사이클에 대한 공시체의 길이 변화율을 Fig. 13, 14, 15에 각각 나타내었다.

모르타르가 동해를 받으면 모세관 공극수의 동결에 의하여 발생하는 팽창압력에 의하여 미세조직이 파괴되면서 팽창을 일으키게 되는데 Fig. 13, 14, 15에서 보는 바와 같이 SBR 폴리머-시멘트 모르타르는 폴리머-시멘트비가 증가됨에 따라 공시체의 팽창율이 낮게 나타나고 있으나 폴리머-시멘트비 5%, 10%의 EVA와 PAE 폴리머-

시멘트 모르타르는 동일한 동결융해 사이클 수에서 보통 시멘트 모르타르 보다도 팽창율이 높게 나타나고 있음을 알 수 있는데 이러한 현상은 세공분포에 기인되는 것으로 생각된다.

3가지 방법에 의한 동결융해저항성의 평가시험에서 대체적으로 폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 동결융해저항성이 향상되었으며 폴리머-시멘트비 15% 이상에서는 보통 시멘트 모르타르보다 월등히 우수한 내동해성을 나타내었다. 이러한 결과는 폴리머, 골재, 수화물간의 "Co-matrix"가 형성됨으로써 수밀성, 인장강도 및 동해에 강한 세공분포를 갖게 되기 때문에 일어나는 것으로 판단된다.

#### 4.3. 주사전자현미경에 의한 미세조직 관찰

SBR 폴리머-시멘트 모르타르의 조직내에 형성된 폴리머 필름의 융착 상태를 관찰한 주사전자현미경 사진을 Fig. 16에 나타내었다.

폴리머-시멘트비가 증가될수록 폴리머 필름이 골재

주위에 연속적으로 융착되어 "Co-matrix"를 형성하고 있었으며, 또한 폴리머-시멘트비 15% 이상에서 완전한 폴리머 필름이 형성되는 것으로 나타났다.

### 5. 결 론

폴리머-혼화제로서 SBR 라텍스, EVA 에멀전 및 PAE 에멀전을 사용하여 제조한 폴리머-시멘트 모르타르에 대한 미세구조와 동결융해저항성의 관계를 실험적으로 구명한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폴리머-시멘트 모르타르는 보통 시멘트 모르타르에 비하여 세공반경  $10^3 \sim 10^4 \text{ \AA}$  범위의 세공량이 적고,  $10^3 \text{ \AA}$  이하의 세공량이 많아 동해에 강한 세공구조를 가지고 있었다.

2) 세공반경  $32 \sim 10^4 \text{ \AA}$  범위에서 폴리머-시멘트 모르타르는 보통 시멘트 모르타르에 비하여 중앙세공경이 작고 세공세율이 높은 세공분포를 나타내었다.

3) 폴리머-시멘트비의 증가에 따라 동결융해저항성은 향상되었으며, 동결융해저항성의 정도는 세공반경  $750 \sim 7500 \text{ \AA}$  범위의 세공량에 의하여 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.

4) 주사전자현미경에 의한 미세조직 관찰에서 폴리머-시멘트비 15% 이상에서 연속적으로 폴리머 필름이 형성되어 완전한 "Co-matrix" 상태를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 '92년도 해외 Post-Doc. 연구지원비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. D.W. Fowler and D.R. Paul, "Status of Concrete-Poly-

mer Materials in the United States," Proceedings of the Third International Congress on Polymers in Concrete, College of Engineering, Koriyama, Japan, 20-33 (1982).

2. Y. Ohama, "Development of Concrete-Polymer Materials in Japan," *Polymers in Concrete*, **2**, 121-137 (1978).

3. Y. Ohama, "Durability Performance of Polymer-Modified Mortars," *Cement, Concrete and Aggregates*, **4**(4), 94-98 (1982).

4. Y. Ohama and T. Moriwaki, "Strength Properties of Heat-Cured Polymer-Modified Mortars," The Society of Materials Science, Proc. of the 27th Japan Cong. on Materials Res. (1984).

5. Y. Kasai, I. Matsui and Y. Fukushima, "Physical properties of Polymer-modified Mortars," *Polymers in Concrete*, **3**, 178-208 (1981).

6. Albert O. Kaeding, "Structural use of Polymers in Concrete," *Polymers in Concrete*, **2**, 9-23 (1978).

7. 鎌田英治, "凍結作用を受けた コンクリートの挙動と細孔構造," *セメント・コンクリート*, No. 480, 28-35 (1985).

8. 鎌田英治, "凍害メカニズムと耐凍害性試験," *セメント・コンクリート化学とその應用*, *セメント協會*, 20-27 (1987).

9. Y. Ohama and K. Shiroishida, "Freeze-Thaw Durability of Polymer-Modified Mortars," International Symposium on Future for Plastics in Building and in Civil Engineering, pp. 1C. 27. 1-4 (1984).

10. Y. Ohama, M.U.K. Afridi, K. Demura and M.Z. Iqbal, "Freeze-Thaw Durability of Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars and Effects of Freezing and Thawing Cycles on Their Pore Structures," Proceedings of the 6th International Congress on Polymers in Concrete, Shanghai, China, 253-259 (1990).