

## 아세트화 아크릴 공중합체-올레인산 혼합 에멀전계 방수제 제조연구

김영근·황용현\*

한국건설자재시험연구원  
\*(주)동보화학 기술연구소

### The Study on Prepare Water Proof Agent by Acryl Copolymer and Oleic Acid Mixed Emulison

Kim, Young-Geun · Hwang, Yong-Hyun

*Korea Institute of Construction Materials, Seoul 152-023, Korea*  
*\*Dong-bo S. C. Corp. Research Institute Cheonan 333-890, Korea*

(Received Oct., 5, 1996)

#### Abstract

EMA-co-DAMA were synthesized from 2-diethylaminoethyl metacrylate and ethylhexyl metacrylate in acrylmonomer. To facilitate water emulsification, acrylic copolymer was cationized by acetic acid to produce acetated acrylic copolymer. The structures of the synthesized copolymer and acetated copolymers were confirmed by IR, NMR, and molecular weight was measured by GPC, and C.H.N. elemental analysis. Acetated acrylic copolymers were perfectly emulsified in water and showed increased emulsion stability. Polymer dispersion for cement modifier [(PDCM-PED) water proof agent of cement for concrete in building construction] was prepared by blending of the guaternized acrylic copolymer syndisized above, sodium silicate, sodium gluconate and oleic acid emulsion. The result with prepared polymer dispersion of cement modifier was examined, and it was found that excellent waterproofing effect ; Water permeability ratio is 0.50 under the water pressure of 100g/cm<sup>2</sup> and 0.60 under 3kg/cm<sup>2</sup>, and water absorption ratio is 0.42~0.50 and 1.0~1.02 compressive strength ratio at mixed of water/PDCM-PED is 50 times.

#### I. 서 론

최근 건설업계의 급속한 건설환경의 변화와 주택의 품질을 보고 선택하려는 소비자의 의식변화 또는 건설 시장 개방화에 대비 경쟁력 향상을 위한 대책마련이 활발하다.

이와 관련하여 근간 주택건설시장의 활성화로 인한 건축용 시멘트 방수제의 사용이 급증하고 있으며 이로 인한 부실공사, 부실건자재에 대한 시비 또한 방치할 수 없는 상태에까지 도래해 있다.

최근 여러 분야에서 신소재, 첨단 소재, 신물질, 신기술 등의 용어가 자주 사용되면서 건설분야에서도 고성능, 고기능성 재료 및 기술 개발을 필요로 하게 되었

다. 건설 소재로서 복합체 개발이 종래의 시멘트 단일 소재로서의 단점을 보충하기 위한 목적을 달성할 수 있다. 따라서 콘크리트 폴리머 복합재<sup>1)</sup>, 섬유보강콘크리트<sup>2,3)</sup>, 경량 폴리머 콘크리트 개발에 대한 연구가 행해지고 있으며 이러한 첨단재료나 기술의 개발은 필연적으로 그 개발이 서둘러지지 않으면 안되게 되었다. 한편 환경오염으로 인한 콘크리트 구조물의 조기노화<sup>4)</sup> 문제가 사회적으로 큰 문제로 대두되기 시작하여 고내구성 시멘트 구조물의 개발이 필요로 하게 되었다. 시멘트 구조물의 이러한 노화를 방지하기 위해서는 시멘트 구조체 내부로 침투되는 유해 물질을 막기 위한 고성능 방수제개발, 콘크리트 자체의 개질 혹은 보수공법의 개발, 훌륭한 보수 재료의 개발이 필요하므로 최근 시멘트 혼화용 폴리머 분산제<sup>5,6)</sup> 개발이 시급한 실정이다. 또한, 시멘트 혼화용 폴리머로 사용하기 위해서는 강알칼리성인 시멘트와의 상용성이 선행되어야 하는 것이 가장 중요하며 고분자 물질의 선정에 신중을 기해야 한다. 아크릴계 공중합체들은 최근 블랜드 함으로써 복합재료로 개발되고 있는데 물에 용해 내지 유화되기 어려워 공업적 응용면이 한정되는 결점을 갖고 있다. 하지만 현재 각종 수지 중 아크릴계 수지는 내유성, 내후성이 우수하고 더우기 고분자 분자 중에 있는 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있다.<sup>7)</sup> 따라서 아크릴계 공중합체들을 양이온화시켜 물에 유화 가능하게 하여 방수제 모체 수지로 활용하면 상용성 문제가 해결될 것이라든 것은 이미 전보의 연구결과에서 밝힌 바 있다.<sup>8,9)</sup> 그러나 알킬메타크릴레이트인 에틸헥실메타크릴레이트와 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트 공중합체 Poly(EMA-Co-DAMA) [PED]를 양이온화한 후 이와 sodium silicate, sodium gluconate, oleic acid 에멀전을 블랜드하여 PED계 시멘트 혼화용 폴리머 분산제(Polymer Dispersion for Cement Modifier) PDCM-PED(건축용 시멘트 방수제)를 제조하고 방수성을 검토한 예는 아직까지 검토된 바 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 접착제 분야<sup>10)</sup>에서 많이 쓰이는 알킬메타크릴레이트를 친유성의 비닐 모노머로서 양이온화시켜 수용화<sup>11)</sup>가 가능한 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트와 여러 비율로 용액 중합시켜 아크릴 공중합체를 얻고 물에 유화 분산시키기 위해서 아세트산으로 양이온화 시켰다. 양이온화반응 전후의 구조를 IR, NMR 등

으로 확인하였으며 C.H.N 분석 및 GPC로서 분자량을 산출하였다. 양이온화물에 방수 특성 및 시멘트와의 상용화를 위해 sodium silicate, sodium gluconate, oleic acid 에멀전을 블랜드하여 시멘트 혼화용 폴리머 분산제 PDCM-PED(건축용 시멘트 방수제)를 제조하였다. 또한 방수제로서의 응용 가능성을 검토하기 위해 폴리머 혼합 시멘트 모르타르<sup>12,13)</sup> 시험 방법을 이용하여 복합체를 제조하고 그 물성을 조사·검토함으로써 Poly[EMA-co-DAMA]-oleic acid 혼합 에멀전계 방수제에 대한 연구를 수행하였다.

## II. 실험방법

### 1. 합성실험

#### 1) 시 약

Ethylhexyl methacrylate(EMA), 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA)는 일본 Tokyo Kasai Kogyo사의 1급 시약을 묽은 아황산나트륨 수용액, 5% 수산화나트륨 수용액, 20% 염화나트륨 수용액의 순서로 세정하고서 무수황산나트륨상에서 24시간 건조 후 40°C, 5mmHg하에서 증류하였다.  $\alpha$ , d-azobisisobutyronitrile(AIBN)은 일본 Junsei Chemical사의 특급 시약을 사용하였다. sodium gluconate는 일본 Wako사의 1급 시약을, sodium silicate, oleic acid와 triethanolamine은 국산 공업용 시약을 사용하였다.

#### 2) 시 료

본 실험에 사용된 시멘트는 국산 S사 포틀랜드 시멘트이며 그 물리적 성질과 화학조성은 Table 1, 2와 같으며, 골재로서 모래는 주문진산 표준사(KSL-5100)를 각각 사용하였다.

#### 3) 공중합체의 합성

200mL 4구 플라스크에 EMA 24.0g(0.12mol)과 DAMA 20.4g(0.11mol)을 넣고 개시제 AIBN 0.5g을 톨루엔 25mL에 용해시킨 것을 가한 후 질소가스기류하에서 70°C에서 4시간 용액 중합시켜서 투명한 연노랑색의 점조액상 공중합체 Poly(EMA-co-DAMA)[PED]를 얻었다. 합성된 PED를 2배 양의 톨루엔에 용해시킨 후 다량의 메탄올로서 침전시켜 35°C, 4mmHg에서 48시간 건조시켰다.

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 3).

Table 1. Physical properties of portland cement

Item	Setting time		Soundness (%)	Fineness (cm <sup>2</sup> /g)	Compressive strength(kg/cm <sup>2</sup> )		
	Initial (min.)	Final (hr:min.)			3days	7days	28days
Raw material							
Portland cement (Type 1)	265	6:45	0.12	3110	203	281	372

Table 2. Chemical properties of portland cement

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	lg-loss	Total
Wt. %	21.2	6.2	3.0	3.4	2.4	61.5	1.3	99

Table 3. Polymerization conditions and physical properties of PED

Products	Materials				Reactions		Conversion	Stability in water
	EMA g(mol)	DAMA g(mol)	Initiator (g)	Toluene (mL)	Temp. (°C)	Time (hrs)		
PED-1	23.8 (0.12)	22.2 (0.12)	BPO 0.5	25	70	4	75	Completely emulsified
PED-2	24.0 (0.121)	20.4 (0.110)	AIBN 0.5	25	70	4	79	Completely emulsified
PED-3	24.0 (0.121)	20.4 (0.110)	AIBN 0.5	25	70	4	50	Completely separated

Table 4. Elemental analysis for PED-2

Types	Molecular formulas	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
PED-2 <sup>a)</sup>	C <sub>22</sub> N <sub>41</sub> N <sub>1</sub> O <sub>4</sub>	68.93	—	10.70	—	3.66	—
PED-2	C <sub>23.2</sub> H <sub>43.2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>4.2</sub>	69.12	69.13	10.72	10.71	3.48	3.49

a) prepared by reaction of DAMA and EMA, stoichiometric molar ratio 1 : 1

Table 5. Reaction conditions of cationation of copolymer

Products	Materials		Reaction		Conversion (%)	Stability in water solution at -5°C (for 4 weeks)
	Copolymer g(mol)	AcOH g(mol)	Temp. (°C)	Time (min)		
PEDC-1	PED-1 19.2 (0.05)	3.6(0.06)	70	60	60.5	Completely Separated
PEDC-2	PED-2 19.2 (0.05)	3.6(0.06)	70	60	86.0	Completely Emulsified
PEDC-3	PED-3 19.2 (0.05)	3.6(0.06)	70	60	72.1	Partially Emulsified

## 4) 공중합체의 양이온화

200mL 4구 플라스크에 앞에서 합성된 공중합체 PED-4(Table 3) 19.2g( $5.0 \times 10^2$  mole)을 넣고 아세트산 3.6g( $6.0 \times 10^{-2}$  mole)을 70°C에서 30분간 적가시킨 후 같은 온도에서 1시간 숙성시켜 투명한 담황색의 점조액상 PED의 양이온화물(PEDC)를 얻었다. PEDC의 정제는 공중합체의 합성시와 같은 방법으로 하였다.

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 4).

## 5) 합성물의 확인

IR 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 Infrared Spectrophotometer(JASCO-810형)를 사용하여 시료를 THF에 녹여 필름상으로 만들어 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서  $CDCl_2/TMS$ 를 사용하여 Varian EM-360(60MHz) NMR Spectrometer로 분석하였다. 분자량은 미국 Waters사의 gel permeation chromatography(GPC-150형)를 사용하였고, 용매는 THF를 사용하였으며 TSK gel Column G1000H6, G2500, G4000, G5000Å의 다공성을 갖는 4개를 연결하여 35°C에서 용매 THF 1mL/min의 속도로 측정하였다. 원소분석은 미국 Perkin Elemer사의 Elemental analysis(240 C형)를 사용하여 C, H, N 함량을 조사하였다.

## 6) 시멘트 혼화용 폴리머 분산제(PDCM-PED) 제조

앞에서 합성한 공중합체의 양이온화물(PEDC-2) 25g을 2000mL 삼각플라스크에 넣고 80°C의 물을 가하여 50wt.% 수용액으로 만든 다음, 여기에 oleic acide 20g과 80°C 온수 500mL을 가한 후 고속으로 교반하면서 triethanolamine 5.2g을 서서히 적가하고 30분동안 교반·숙성시킨 다음 sodium gluconate 5g, sodium silicate 20g을 첨가하여 전체 용액이 1500mL가 되도록 물을 첨가하여 점도 1.3~2.0cP의 균일한 유백색 점조액상 시멘트 혼화용 폴리머 분산제(PDCM-PED)를 얻었다.

## 2. 응용실험

## 1) 혼수량 측정

혼수량은 플로우 테이블 KSL-5111(시멘트 시험용 플로우 테이블) 방법에 의하여 결정하였으며 PDCM-PED에 함유된 물의 양을 포함하여 동일한 혼수량이 되도록 물을 첨가하여 시험하였다.

## 2) 성형 및 양생

시멘트와 물 및 PDCM-PED를 KSL-5109(수경성 시멘트 반죽 및 모르타르의 기계적 혼합방법)에 따라 혼합하였으며, KSL-5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 성형하였다. 또한 이렇게 성형된 시편을 KSF-2451(건축용 시멘트 방수제 시험방법)에 따라 Curing Cabinet에서 48시간 재령시킨 후 탈형하고 19일간 양생시킨 뒤 습기함에서 꺼내어 7일 동안 대기중에서 건조 양생하였다.

## 3) 응결시간 측정

시멘트와 물 및 PDCM-PED를 KSL-5103(길모아침에 의한 시멘트의 응결시간 측정방법)의 규정에 따라 측정하였다.

## 4) 안정성 시험

KSF-2451에 따라 시험체를 제작하여 습기함(온도  $20 \pm 3^\circ C$ , 습도 80% 이상) 속에서 24시간 저장한 시험체 2개를 유리판을 붙인 그대로 찌는 용기를 물속에 넣어 천천히 가열하여 약 90분간 찌서 방랭한 후 식힌 후 팽창성의 균열 또는 비틀림 유무를 검사하였다.

## 5) 강도 측정

2)의 성형 및 양생조건에 따라 제작된 시험체를 일본 Model 4204, Instron을 사용하여 KSF-5105에 따라 PDCM-PED를 혼합한 것과 혼합하지 않은 것의 각각 3개에 대한 평균치를 구하여 강도(%)를 계산하였다.

## 6) 흡수율 측정

KSF-2451에 따라 시편을 습기함에서 꺼낸 다음 24시간 동안 80°C로 건조시키고, 2cm 깊이를 수중에 담근 다음 1시간, 5시간, 24시간 마다 꺼내서 침수부분의 수분을 닦아내고 즉시 무게를 칭량하여 침전 전의 무게와 침전 후의 무게 변화로부터 흡수율을 측정하였다.

## 7) 투수비 측정

KSF-2451에 따라 성형된 시편을 모르터 투수도 시험기를 이용하여  $0.1kg/cm^2$ 과  $3kg/cm^2$ 의 수압을 1시간 동안 가한 후의 투수량 및 투수비를 측정하였다.

## 8) X-Ray 분석

일본 Geigerflex Rikagu사의 XRD(Model : Enraf FR 590)를 이용하여 시멘트 및 PDCM-PED 혼입 경화체를 분석하였다.

9) 내화학적 분석

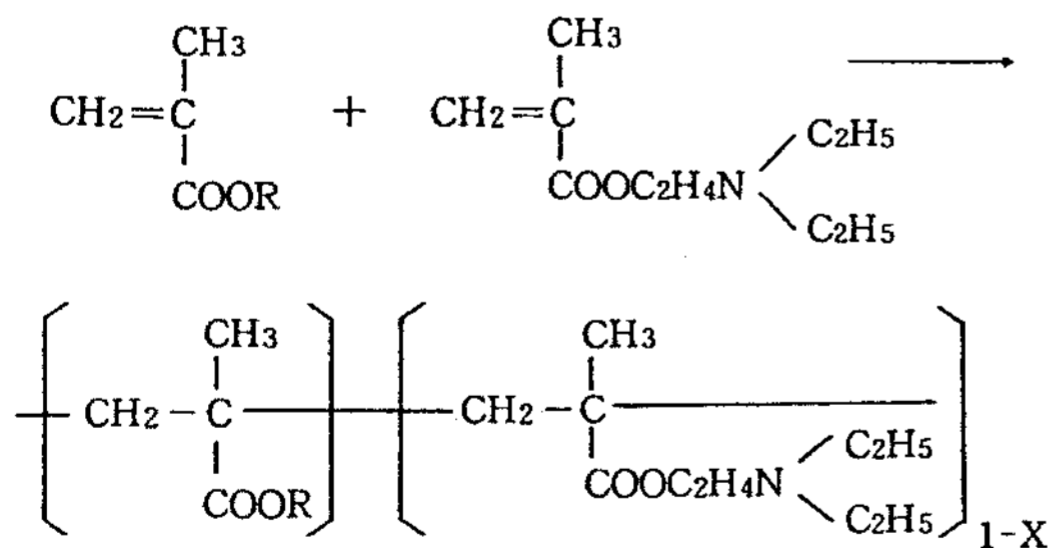
염산 및 황산에 대한 저항성을 측정하기 위하여 각 시편을 0.1N 농도의 산용액에 1주일간 처리 후 그 무게변화를 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 공중합체의 합성조건 변화

PED 공중합체를 합성해서 양이온화시켜 물에 유화 분산이 안되면 PDCM모체수지로서의 응용가치가 없기 때문에 결국 단량체 선정을 잘 해야 한다. 단량체인 EMA와 DAMA는 친유성기와 친수성기를 함께 지니고 있는 연화점이 극히 낮은 단량체들이다.<sup>14)</sup> EAM 단중합체는 Tg<sup>15)</sup>가 -10.15℃로서 자체내 탄소수가 많기 때문에 취하점이 낮고 극도의 가소성을 나타내어 윤활유에 첨가되어 점도지수 강화제 및 유동점 강화제로 많이 쓰인다.<sup>11)</sup> 한편 DAMA 단중합체는 Tg<sup>16)</sup>가 15.85~23.85℃인 친유성의 비닐모노머로서 양이온화시키면 수용화가 가능하여 고분자 응집제로 많이 이용된다.<sup>11)</sup> PED의 용액중합법이 잘 알려져 있지 않기 때문에 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합 합성법<sup>17)</sup>과 Ray<sup>18)</sup>와 Brook<sup>19)</sup>의 용액중합법 이론과 Bamford 등<sup>20)</sup>이 밝힌 라디칼 중합에 있어서 아크릴모노머의 반응성 세기이론 등을 기초하여 합성하였다.

PED의 합성은 Scheme 1의 식으로 표시된다.



R : C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(PED)

Scheme 1. Syntheses of PED.

Scheme 1에서와 같이 반응이 개시되면 아크릴 모노머끼리 긴 사슬의 공중합체를 형성함을 알 수 있다. PED합성에 있어서 반응조건, 전화율 등의 결과를 Table 3에 표시하였다.

Table 3에서 PED-1과 -2는 [EMA]/[DAMA] 몰농도비를 1.0으로 하고 개시제 종류의 변화에 따른 결과인데, 개시제는 BPO보다 AIBN쪽이 좋았고 전화율은 비교적 저하되었으나 물에는 완전 유화되었다. PED-3는 몰농도비가 1.1:1.0으로서 EMA량을 과잉으로 취했는데 전화율도 감소하였으며 물에 완전 분리되었다.

한편, Fig.1에 PED-2의 IR 스펙트럼을 표시했는데 긴사슬의 지방산 알킬기의 V<sub>C-H</sub> 흡수<sup>21)</sup>가 2920 cm<sup>-1</sup>와 2850cm<sup>-1</sup>에, δ-CH<sub>2</sub>- 흡수대<sup>21)</sup>가 1460cm<sup>-1</sup>, δCH<sub>3</sub> 흡수대<sup>22)</sup>가 1380cm<sup>-1</sup> 부근에 각각 존재하고, 아크릴레이트의 V<sub>CO-</sub> 흡수대<sup>23)</sup>가 1270cm<sup>-1</sup>, V<sub>C=O</sub> 흡수<sup>23)</sup>가 1730cm<sup>-1</sup>에 나타남을 미루어 아크릴의 에스테르기가 존재함을 확인할 수가 있었다. 약한 C-N 흡수<sup>24)</sup>가 1240cm<sup>-1</sup>에, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기의 흡수대<sup>25)</sup>가 970cm<sup>-1</sup>에 나타남으로써 공중합체 내에 질소기가 들어 있음을 확인할 수 있었으며, 720cm<sup>-1</sup>에서 나타난 강한 흡수대는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>에서 n=4 이상의 긴사슬형에서 형성한다고 밝힌 Tuot 등<sup>26)</sup>과 Thompson 등<sup>27)</sup>의 이론과 일치함을 알았다.

Fig. 2는 PDD-4의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 화학적 이동과 적분비로부터 δ0.7~1.4ppm에서 지방족계의 메틸기 및 에틸기에 기인된 다중선 피크, δ2.5ppm에서 -N-CH<sub>2</sub>의 피크 및 δ3.72ppm에서 ≡C-CH<sub>2</sub>-O-의 에스테르기에 기인된 흡수피크가 나타나 있는 것으로 보아 공중합체를 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 GPC 측정결과인데, PED-2의 Mw/Mn 값은 2.90이었다. 일반적으로 Mw/Mn값<sup>28-30)</sup>이 큰 폴리머일수록 분자량 분포가 넓고, 라디칼 부가중합이나 중축합에 의해서 얻어지는 폴리머의 Mw/Mn 값이 1.5~2.5인 점으로 미루어 볼 때 분자량 분포는 상당히 넓게 나타난 것이다. 이러한 현상은 생성된 폴리머가 비록 공중합체이지만 폴리머인 PED의 결사슬에 지방산 알킬기인 긴사슬의 친유성기를 갖고 있기 때문인 것으로 생각된다. 또는 PED-2의 원소 분석 결과를 Table 4에 표시했는데, 실측되는 모델로 정하고 N 함량을 기준으로 하여 역으로 계산치를 작성해 본 결과 PED-2 공중합체의 성분인 EMA와 DAMA의 실제 반응된 몰비는 1.1:1.0으로 공중합체를 이루고 있어 밝혀졌다.

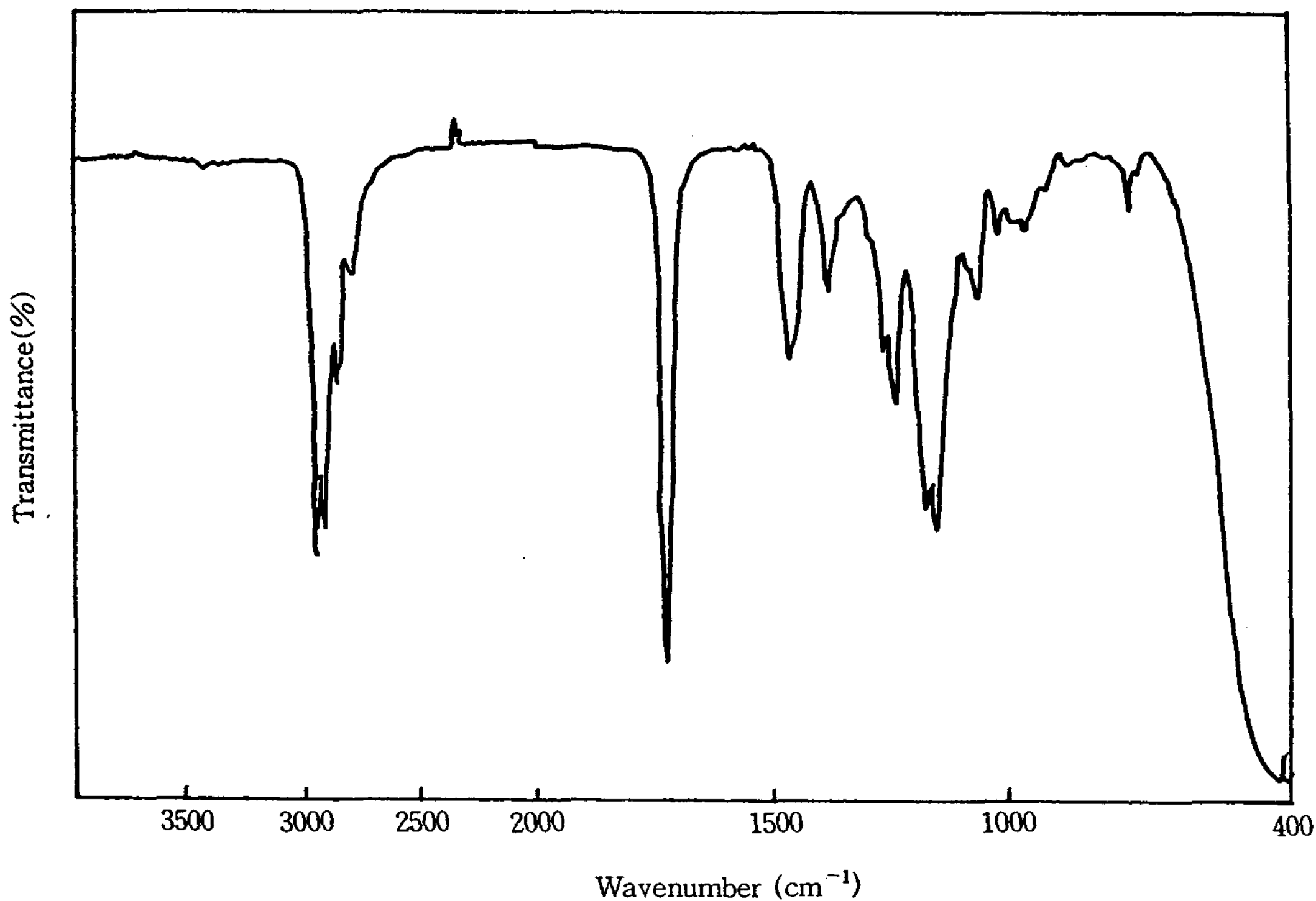


Fig. 1. IR spectrum of PED-2.

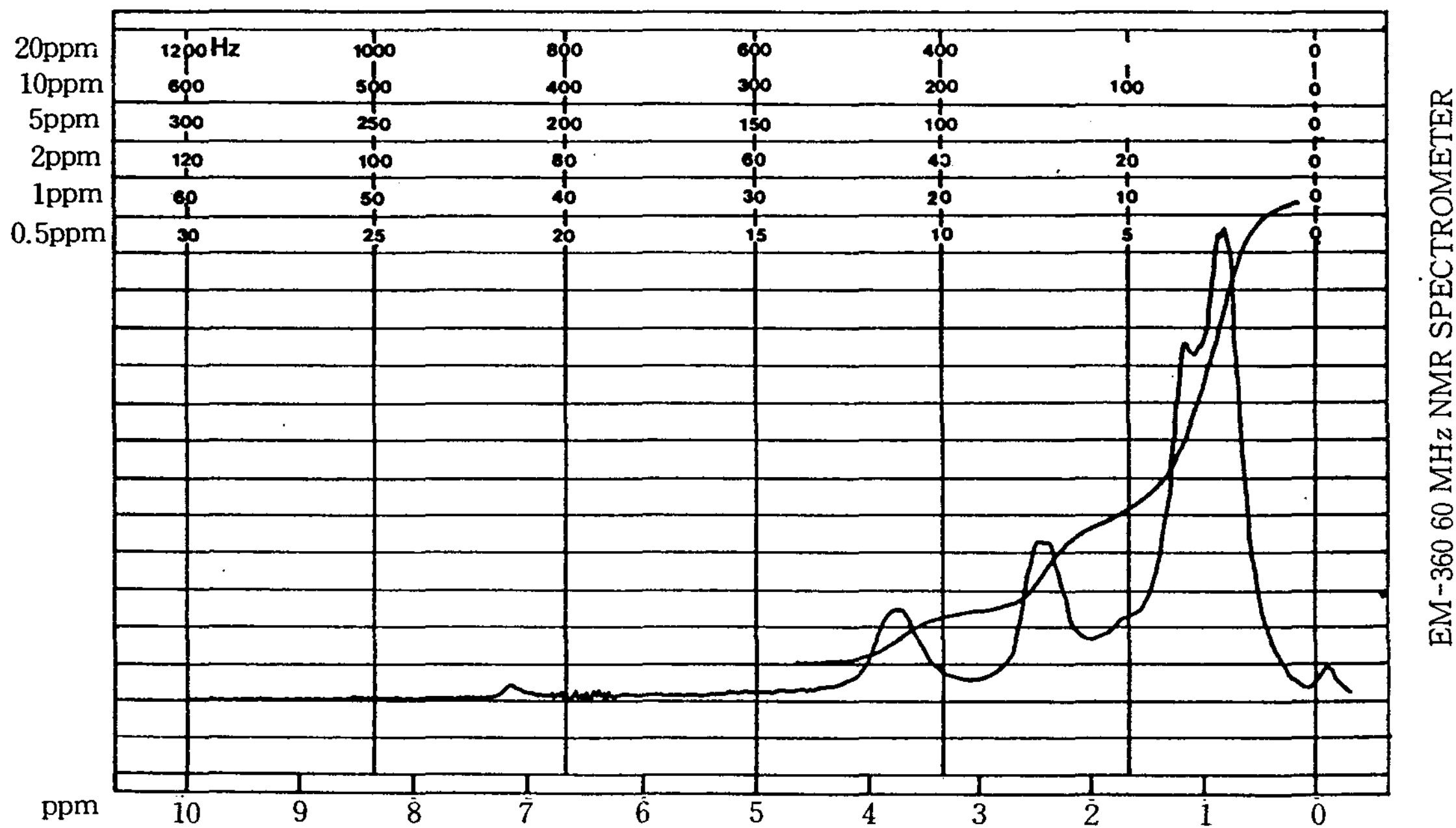


Fig. 2. NMR spectrum of PED-2.

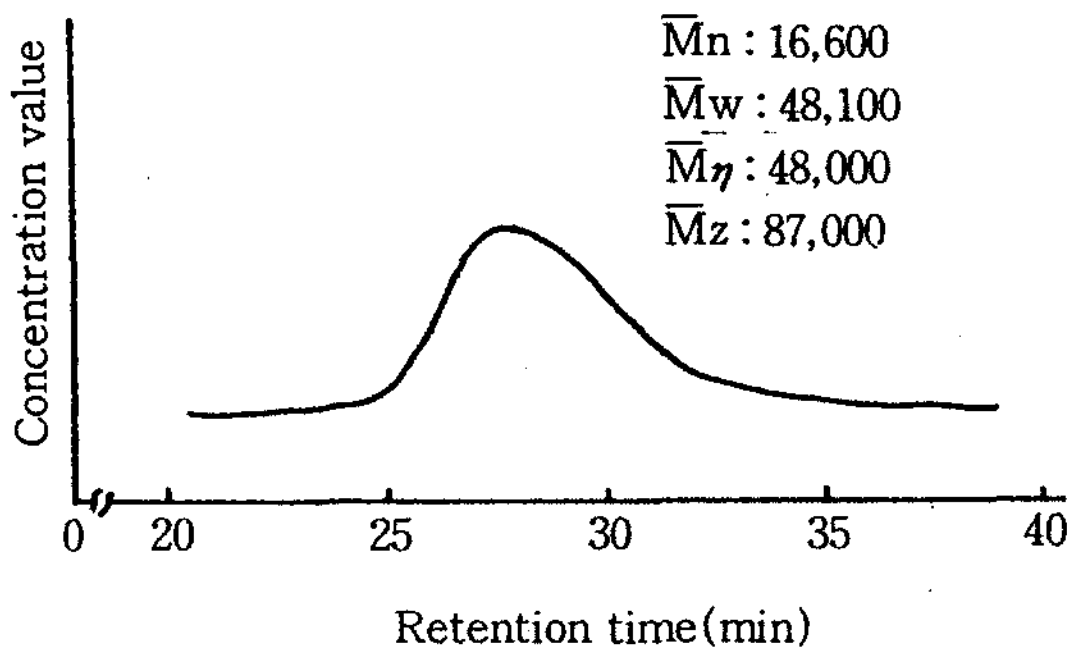


Fig. 3. Molecular weight distribution curve for PED-2 determined by GPC.

2. 공중합체의 양이온화 합성조건 변화

PEDC의 합성은 Scheme 2의 일반식으로 표시되며, PED를 양이온화시킨 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 PEDC-2는 물에 완전 분산되었으나 PEDC-1, -3은 부분유화내지 완전 분리현상을 나타내어 시멘트 혼화용 폴리머 분산제로 사용할 수가 없었다. PEDC-2의 IR 스펙트럼을 Fig. 4에 표시했는데 Fig. 1과 비교하여 950cm<sup>-1</sup>에 암모늄아세테이트의 특성 흡수대<sup>25)</sup>, 540cm<sup>-1</sup> 부근에 제4급 아민염의 COO-rocking 진동흡수대<sup>22)</sup> 등이 나타나 PED가 양이온화되었음을 알았다. Fig. 5는 양이온화된 PEDC-2의 NMR 스펙트럼인데, Fig. 2와 비교해 보면 Fig. 2에서 없는 피크, 즉 δ2.0ppm과 δ3.4ppm에서 아

세테이트에 기인된 피크<sup>31)</sup>가 새로이 나타난 것으로 미루어 공중합체의 양이온화가 이루어졌음을 확인할 수가 있었다. 또한 Tabel 3과 Table 7은 각각 PED-2와 PEDC-2의 원소분석 결과인데 실측치가 계산치와 0.4wt. % 범위 내에서 잘 일치하고 있으며 공중합체와 아세트산에 의한 양이온화 반응은 거의 정량적으로 일어남을 알 수 있었다. 따라서 위의 여러 가지 측정치의 결과를 볼 때 공중합체의 양이온화가 이루어졌다고 생각할 수 있다.

3. PDCM-PED를 혼합한 페이스트 및 모르타르의 물성

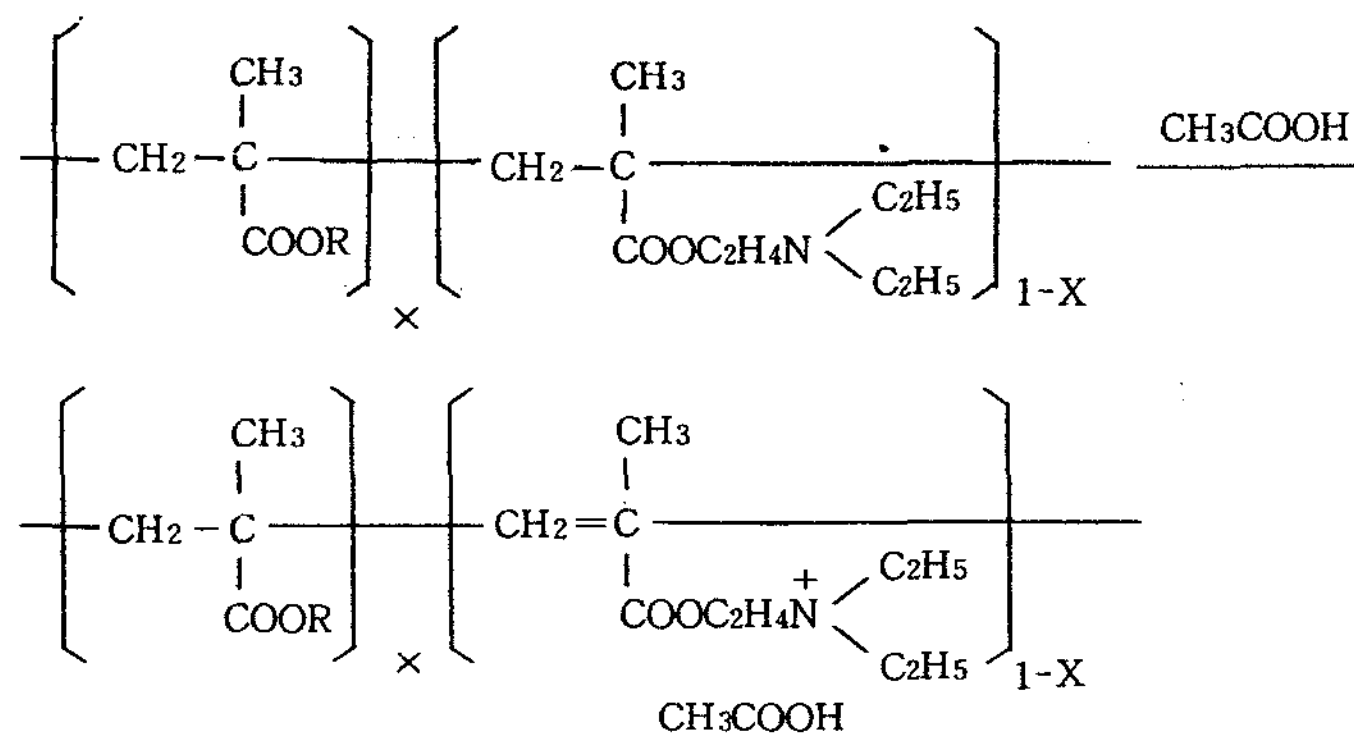
1) 응결시간 및 안정성 측정

PEDC-PED를 혼합한 시멘트 페이스트의 응결시간과 안정성 시험결과는 Fig. 7과 같다.

전반적으로 볼 때 응결시간에서 장단의 차이가 있으나 큰 변화는 없으며, 건설부 표준시방서[초결: 1시간, 종결: 10시간 이내, 안정성: 팽창성의 균열 비틀림 없음] 기준으로 볼 때 모두 이상이 없는 것으로 나타났다.

2) 강도 측정

PDCM-PED를 시멘트 몰탈에 혼합하였을 때 그 강도에 미치는 영향을 검토하였다. 시멘트 혼합재의 공통된 성질은 시멘트 단일재료의 결점을 개선하는데 있으나 그와 동시에 시멘트 자체의 성질을 떨어뜨려서는 안된다는 점이다. 특히 시중에서 판매되는 완결 시



R : C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(PEDC)

Scheme 2. Syntheses of PEDC.

Table 6. Setting time and soundness of cement paste mixed PDCM-PED

No.	Item	Mixing ratio of water/ PDCM-PED (volume)	Soundness	Setting time	
				Initial(hr:min)	Final(hr:min.)
A		non PDCM-PED	good	4:15	6:45
B		5	good	3:35	7:30
C		10	good	3:35	7:15
D		15	good	3:45	7:20
E		20	good	3:50	6:30
F		25	good	3:55	6:40
G		30	good	4:05	6:45
H		35	good	4:15	6:45
I		40	good	4:25	6:45
J		45	good	4:25	6:45
K		50	good	4:25	6:45

Table 7. Compressive strength of cemen mortar mixed PDCM-PED

No.	Item	Mixing ratio of water /PDCM-PED (volume)	Compressive strength					
			3days		7days		28days	
			kg/cm <sup>2</sup>	ratio*	kg/cm <sup>2</sup>	ratio*	kg/cm <sup>2</sup>	ratio*
A		non PDCM-PED	203	1.0	281	1.00	372	1.00
B		5	145	0.71	200	0.71	278	0.75
C		10	154	0.76	210	0.75	283	0.76
D		15	159	0.78	220	0.78	307	0.83
E		20	163	0.80	230	0.82	325	0.87
F		25	174	0.86	248	0.88	340	0.91
G		30	190	0.93	280	1.00	362	0.97
H		35	196	0.97	290	1.03	380	1.02
I		40	203	1.00	292	1.04	389	1.05
J		45	205	1.01	281	1.00	389	1.05
K		50	207	1.02	281	1.00	382	1.02

\*Compressive strength ratio of cement mortar mixed PDCM-PED to neat cement mortar

멘트 방수액을 본 연구원에서 품질시험한 결과 대부분 이 강도의 저하를 나타내고 있는 것으로 조사되었다. 따라서 시중에 판매되는 방수제는 상대적으로 콘크리트 구조체조직의 취약을 가져오고 있어 이로 인하여 콘크리트에서 가장 중요한 강도 발현을 해치고 있는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 제조한 PDCM-PED는 Table 7에서 보는 바와 같이 모두 건설부 표준시방서<sup>32)</sup> [모르타르: 70% 이상, 콘크리트:

85% 이상] 기준을 만족시키며, 특히 강도면에서는 PDCM-PDD를 40배 이상 희석해서 사용했을 때 강도의 발현이 100% 이상으로 시멘트 물성에 악성을 미치지 않으며 강도 증진 현상을 보였다.

### 3) 흡수비 및 투수비 측정

흡수비 및 투수비는 방수성을 나타내는 성질로서 방수제의 가장 중요한 방수성을 나타내는 척도이다.

본 연구에서는 제조한 PDCM-PED의 방수성 및



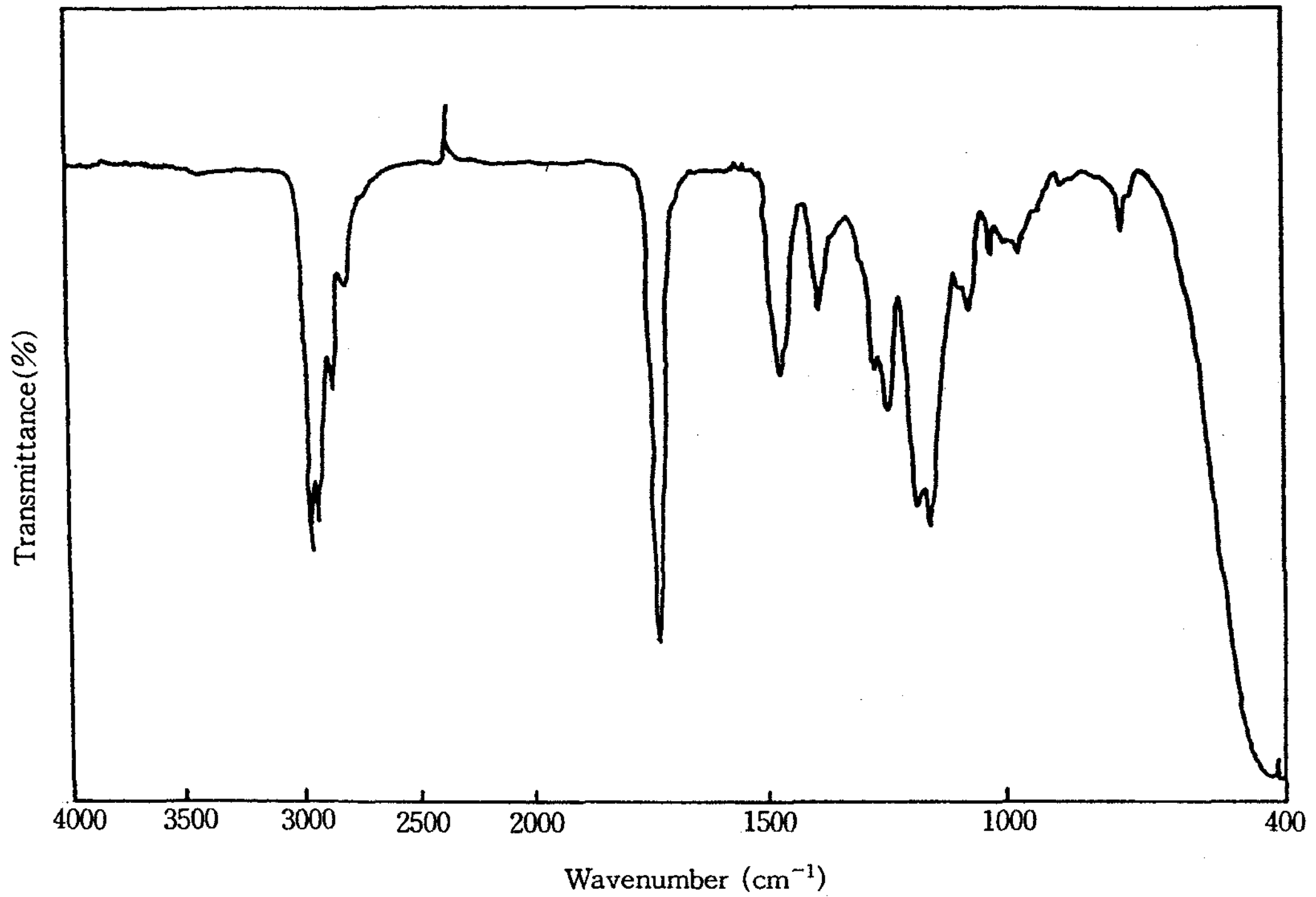
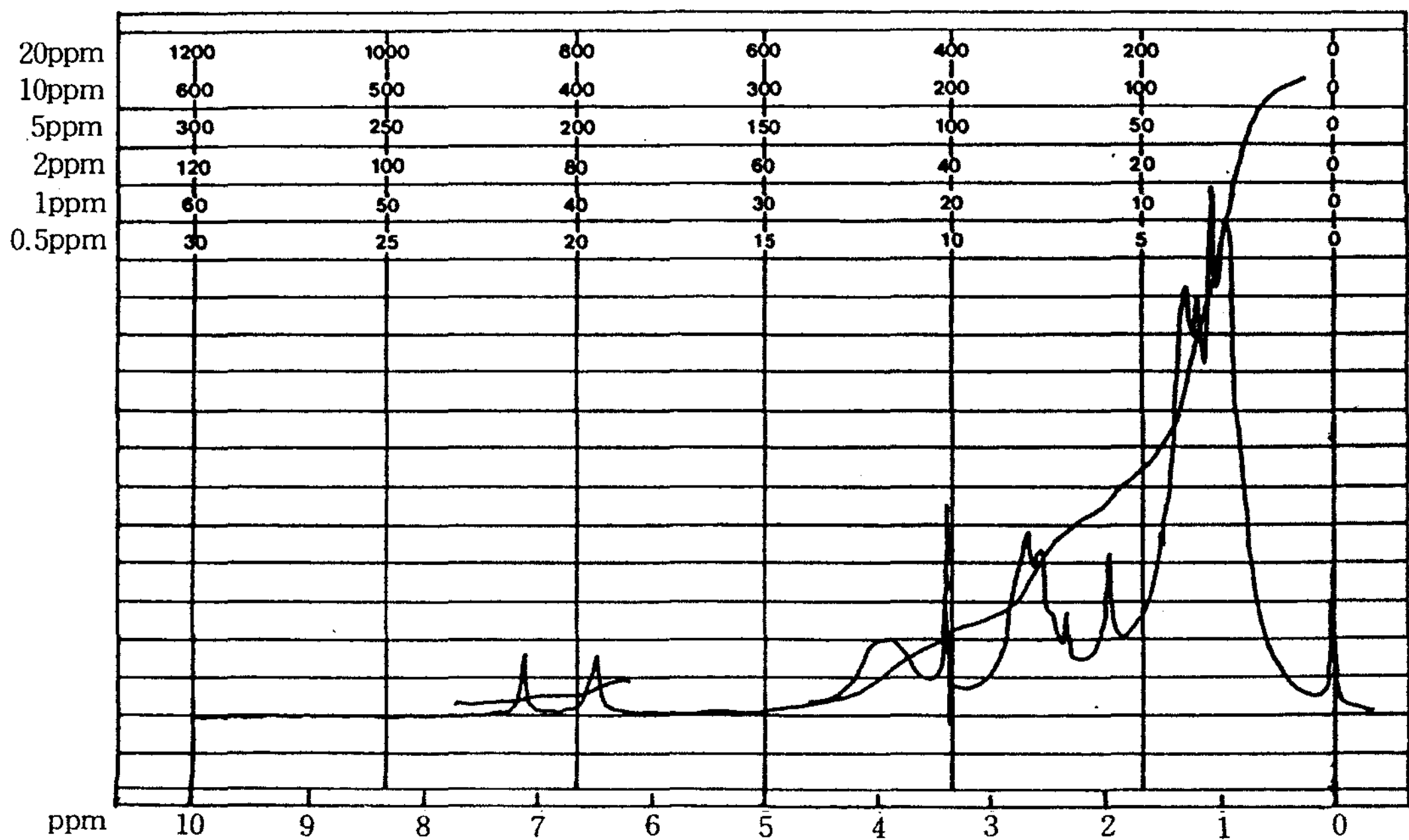


Fig. 4. IR spectrum of PEDC-2.



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Fig. 5. NMR spectrum of PEDC-1.

Table 8. Water absorption and permeability of cement mortar mixed PDCM-PED to neat cement mortar

Item No.	Mixing ratio of water/PDCM-PED (volume)	Water absorption ratio			Water permeability ratio	
		3 hours kg/cm <sup>2</sup>	5 hours kg/cm <sup>2</sup>	24 hours kg/cm <sup>2</sup>	Water pressure at 100g/cm <sup>2</sup>	Water pressure at 3kg/cm <sup>2</sup>
A	non PDCM-PED	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
B	5	0.31	0.38	0.42	0.42	0.53
C	10	0.31	0.38	0.42	0.43	0.53
D	15	0.32	0.39	0.43	0.44	0.53
E	20	0.32	0.40	0.44	0.45	0.56
F	25	0.33	0.40	0.44	0.47	0.56
G	30	0.35	0.41	0.46	0.47	0.56
H	35	0.35	0.42	0.46	0.47	0.56
I	40	0.37	0.42	0.47	0.47	0.58
J	45	0.38	0.43	0.47	0.49	0.60
K	50	0.40	0.46	0.50	0.50	0.60

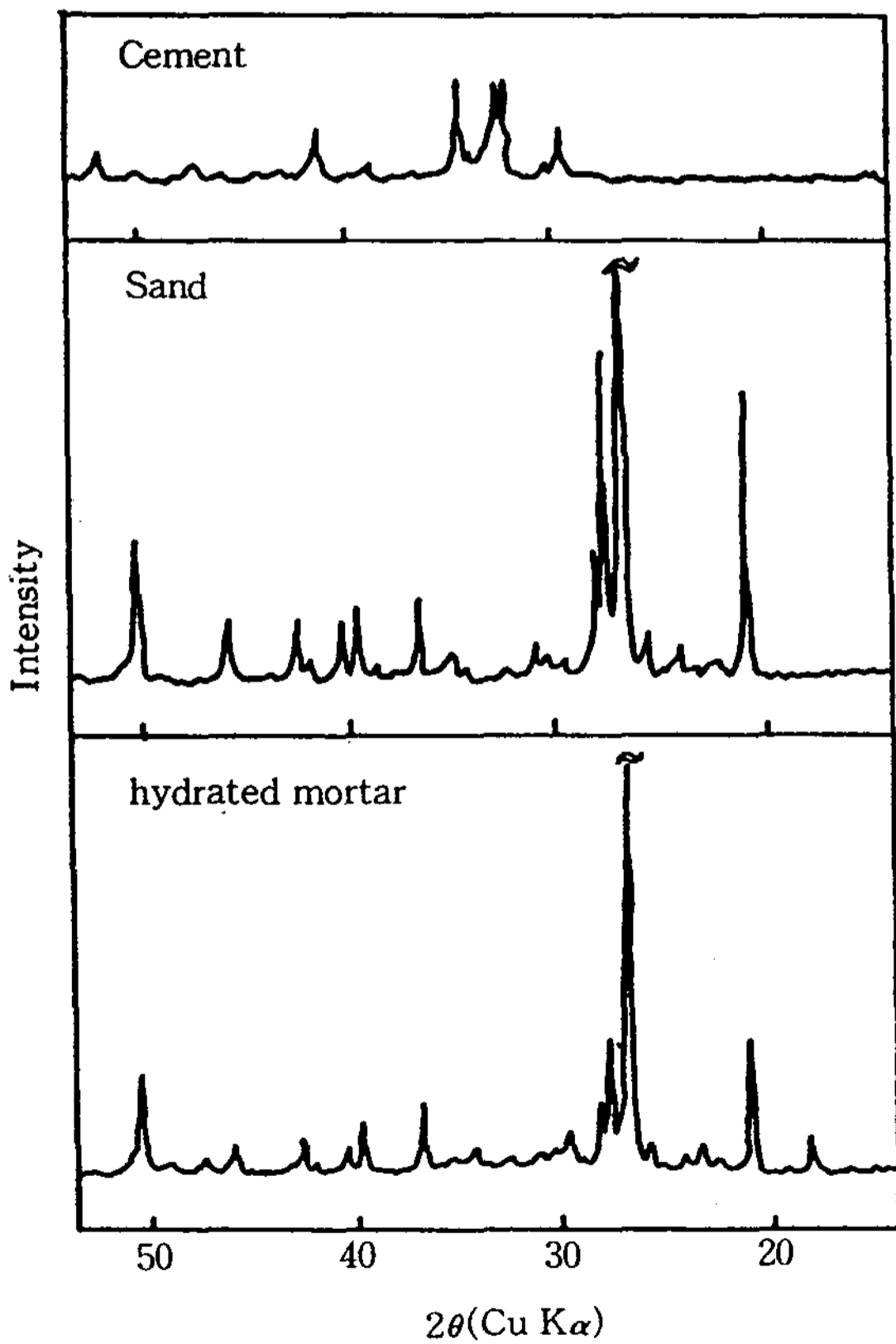


Fig. 6. X-Ray Diffraction patterns of cement.

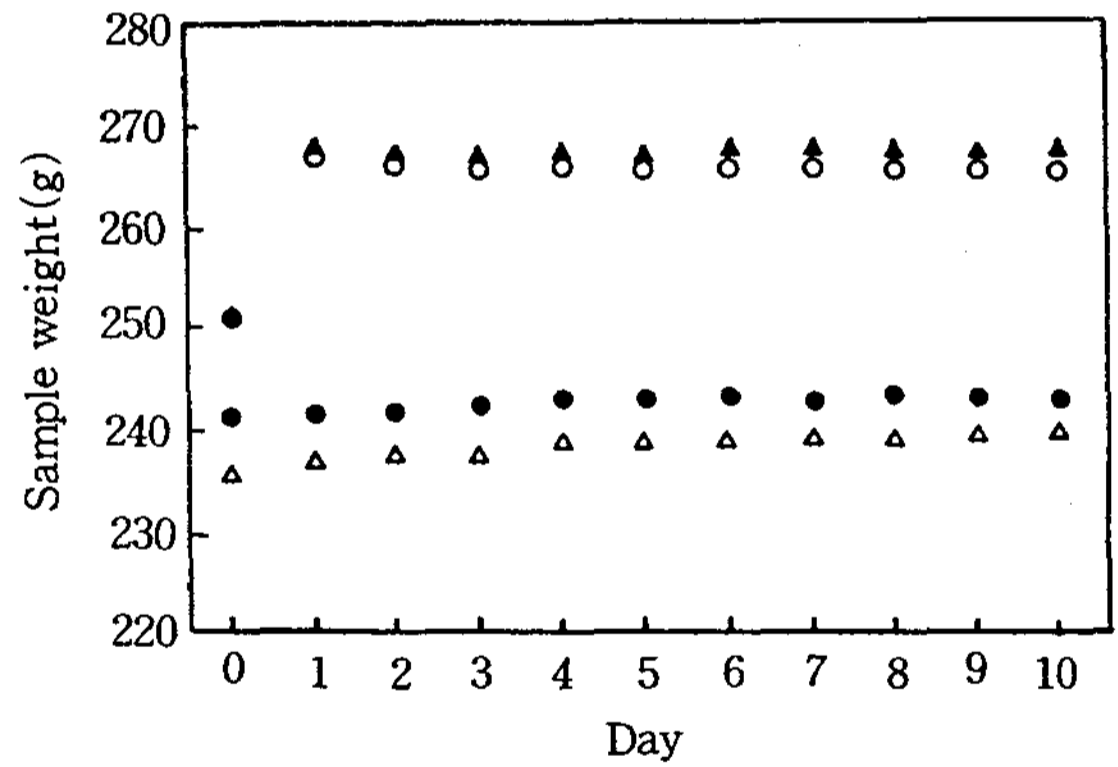


Fig. 7. Chemical stability to 0.1 N-HCl, 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(○) Basic(HCl), (●) PDCM-PED(HCl)  
 (▲) Basic(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (△) PDCM-PED(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

투수성은 Table 8에 나타내었으며 Table 8에서 볼 때 흡수비, 투수비는 건설부 표준시방서[흡수비 : 0.95 이하, 투수비 : 0.8 이하] 기준으로 볼 때 0.3~0.6 범위로 아주 우수한 방수성능이 입증되었다.

4) X-Ray 분석

시험에 사용한 시멘트, 모래, PDCM-PED을 가지고 수화시키고 난 후의 시멘트 X-Ray 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 수화시킨 시멘트 모르타르의 주 성분은 골재로 사용한 모래 성분임을 나타내고 있다.

그리고 시멘트 수화물의 성분은 모르타르에 함유된 골재 및 PDCM-PDD 성분들에 의해서 관찰하기가 어렵다고 생각된다.

#### 5) 내화학성 분석

0.1N-HCl, 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 10일간 처리한 시편의 내부식성을 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PDCM-PED를 첨가했을 때와 첨가하지 않은 시편을 0.1N-HCl 용액에서 비교해 보면 PDCM-PED를 첨가했을 때 흡수비의 감소로 인한 산용액 접촉면적의 감소로 현저한 화학저항성을 나타내었다. 측정시편은 water/PDCM-PED 40배 희석화해서 28일간 양생한 시편을 사용하였다. 또한 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 10일간 처리한 시편의 내부식성을 관찰한 것을 살펴 보면 역시 PDCM-PED를 첨가한 시편의 내부식성이 현저히 증가함을 알 수 있었다. 특히 주목할 만한 것은 PDCM-PED를 첨가하지 않은 시편에서는 중량의 증가현상이 나타났는데, 이것은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액 중의 SO<sub>3</sub> 이온이 시멘트 구성성분이나 혹은 수화물 등과 일부 반응하여 ettringite나 cement bacillus<sup>33)</sup> 등의 물질을 생성하면서 일어나는 현상으로 심할 경우에는 경화체 내부의 부피 팽창으로 미세한 균열생성으로 인한 강도 저하 및 내구성의 저하 요인이 되기도 한다. 오늘날과 같이 공해로 인한 황산화물이나 대기오염으로 인한 산성비는 시멘트 구조물의 조기 노화현상을 가져오므로 모든 건축물은 방수성이 우수한 구체 방수제의 개발로 시멘트 구조물의 내구성을 증진시킬 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 제조한 PDCM-PED는 이러한 시멘트 구조체의 단점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

### IV. 결 론

Ethylhexyl methacrylate(EMA)모노머와 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA)모노머를 공중합시켜 아크릴 공중합체 poly(EMA-co-DAMA)[PED]를 얻고 이것을 아세트산으로 양이온화시켜 물에 유화분산이 가능한 PDEC를 합성하고 이와 sodium silicate, sodium gluconate, oleic acid, triethanolamine 등을 블렌딩하여 emulsion화하여 제조한 시멘트 혼화용 폴리머 분산제(PDCM-PED)를 가지고 건축용 시멘트방수제로서의 사용 가능성에 대한 시

험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시멘트 혼화용 폴리머 분산제인 PDCM-PED을 가지고 시멘트 방수제로 사용할 수 있는 배합비(부피비) [PDCM-PED : 물]가 50배에서도 우수하였다.
2. PDCM-PED 혼합시 응결시간 측정 결과 시멘트 기본 물성에는 악영향을 미치지 않았으며 초결은 40배 종결은 30배 희석시 기본 물성을 나타내었다.
3. 최적 배합비로 혼합시 혼수비는 0.36~0.50, 투수비는 100g/cm<sup>2</sup>의 수압에서 0.50, 3kg/cm<sup>2</sup>의 수압에서 0.60으로 우수한 내흡수성과 내투수성을 나타내었으며 강도증진 효과도 나타났다.
4. PDCM-PED 함유 시험체의 안정성 시험에서 모두 안정한 결과를 나타내었으며 황산용액에서의 내화학성 시험결과 ettringite 생성에 의한 무게증가현상은 나타나지 않았다.

### 문 헌

1. 大寶嘉彦 建設分野における 尖端材料の利用, 日本工業材料 第37, 12, 01-105(1989).
2. N. McN. Alford and J. D. Birchall, "Fiber Toughening of MDF Cement", *J. Mat. Sci.*, 37~45(1985).
3. Sindney Mindess and Gary Vondran, "Properties of Reinforced with Fibrillated Polypropylene Fibers under impact Loading", *Cem. Conc. Res.* 18, 109~115(1988).
4. 한·일 공동세미나 논문집 전북대학교 1992. 8, "Development and Application of Concrete-polymer Composites", 79-87.
5. 大佐吉, 新素材の動向と建設への利用指向, ユソタリ-ト工學, 26, 6, 4~15, 日本ユソタリト工學協會(1988).
6. KSF-4916 Polymer Dispersions for Cement Modifier.
7. W. Timmer, *Chem. Technol.*, 9, 175(1979).
8. Y. G. Kim, D. S. Herh, H. S. Park "The Study on Synthesis and Application of Polymer Dispersion for Cement Modifier", *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry.*, 5, 4. 669~680 (1994).

9. Y. G. Kim, H. D. Kim, S. J. Kim, H. S. Park  
“The Study on Synthesis and Application of  
Polymer Dispersion for Cement Modifier”, *J.  
of Korea Ind. & Eng. Chemistry.*, 7, 4. 679~  
690(1996).
10. J. Lal and G. S. Trick. *J. Polym. Sci. A-2*,  
4559(1964).
11. K. Takahara, “Synthetic Design and New  
Use Development of Acrylic Resin”, 1st ed.,  
40~44 Kou Bun Dou Co., Nagoyo(1985).
12. C. Vipulanandan and N. Dharuajan, “Flexural  
Behavior of Polyester Polymer Concrete”,  
*Cem. Conc. Res.*, 17, 219~230(1987).
13. H. B. Wagner, “Polymer Modification of Por-  
tland Cement Systems”, *Chmtech*, 105~108, 2  
(1973).
14. K. J. Saunders, “Organic Polymer Chemis-  
try”, 2nd ed., 125, John Wiley and Sons Inc.,  
New York(1977).
15. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday  
Soc.*, 67, 2793(1971).
16. A. V. Tobolsky and M. C. Shen, *J. Phys.  
Chem.*, 67, 1886(1963).
17. J. A. Moore, “Macromolecular Synthesis”,  
1st ed., 517, John Wiley and Sons Inc., New  
York(1978).
18. W. H. Ray, *ACS Symp. Ser.*, 226, 101~133  
(1983).
19. B. W. Brooks, *Rev. Chem. Eng.*, 1, 403(1983).
20. C. H. Bamford, R. W. Dyson, and G. C. Eas-  
tmond, *J. Polym. Sci.*, Part C 16, 2425(1967).
21. L. J. Bellamy, “The Infra-red Spectra of  
Complex Molecules”, 4th ed., 13, Methuen  
and Co., Ltd., Landon(1966).
22. J. B. Lambert, “Organic Structural Analysis”,  
1st ed, 234~246, Macmillan Publishing Co.  
Inc., New York(1976).
23. L. J. Bellamy, “The Infra-red Spectra of  
Complex Molecules”, 4th ed., 179, Methuen  
and Co. Ltd., London(1966).
24. *Ibid.*, 249, Methuen and Co. Ltd., London  
(1966).
25. D. Hummel, “Identification and Analysis of  
surface-Active Agents by Infrared and Chem-  
ical Methods”, 1st ed., 133, John Wiley and  
Sons Inc., Sydney(1962).
26. Thot Lecomte, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 216,  
339(1943).
27. Thomson and Torkington, *Proc. Roy. Soc.*,  
A184, 3(1945).
28. H. W. McCormick, *J. Polymer Sci.*, 41, 329  
(1959).
29. H. A. Ende and J. J. Hermans, *J. Colloid Sci.*,  
17, 601(1962).
30. H. Sobub, S. Nakamura, K. Murakami, and  
A. Kajiura, *Kobunshi Kagaku*, 19, 365(1962).
31. S. I. Sasaki, “Handbook of Proton-NMR  
Spectra and Data”, 1st ed., 1~10, Academic  
Press. Inc., Tokyo(1987).
32. 건설부제정, 건축공사 표준시방서, 대한건축학회,  
481~557
33. Skalny and Mindness, “Materials Science of  
Concrete I-II”, America Ceramic Society,  
inc. Westerville, OH, 9~32(1989).