

폴리머-콘크리트 복합재료 개발(I) - 폴리머-시멘트 콘크리트의 물성 -

황 의 환 · 길 덕 수 · 오 인 석*

천안공업전문대학 공업화학과, *충남대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 8월 19일 접수, 1997년 10월 18일 채택)

Development of Polymer-Concrete Composite(I) - Physical Properties of Polymer-Cement Concrete Composites -

Eui-Hwan Hwang, Deog-Soo Kil, and In-Seok Oh*

Dept. of Industrial Chem., Cheon-an Nat'l Tech. College, Cheon-an 330-240, Korea

*Dept. of Polymer Eng., Chung-nam National Univ., Taejon 305-764, Korea

(Received August 18, 1997, Accepted October 18, 1997)

요 약 : 폴리머 혼화제로서 styrene-butadiene rubber(SBR)라텍스, ethylene-vinyl acetate(EVA)에밀전 및 polyacrylic ester(PAE)에밀전을 사용하여 동일한 슬럼프에서 폴리머-시멘트비를 변화시켜 공시체를 제조하여, 압축과 휨강도시험, 흡수시험, 세공분포측정 및 미세구조 관찰 등을 실시하였다. 그 결과 폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 압축과 휨강도 모두 향상되었고, 동해에 큰 영향을 주는 모세관 공극범위의 세공량은 감소되었으며, 폴리머 시멘트비 15wt% 이상에서 연속적인 폴리머필름이 형성되었다.

Abstract : Test specimens of polymer-cement concrete composites were prepared using styrene-butadiene rubber(SBR) latex, ethylene-vinyl acetate(EVA) and polyacrylic ester(PAE) emulsions as polymer dispersions in cement modified system at constant slump(10 ± 0.5 cm), then compressive and flexural strengths water absorption, pore size distribution, and microstructures were investigated. Compressive and flexural strengths of these composites were remarkably improved with an increase of polymer-cement ratio. These composites had a desirable pore size distribution against frost damage due to a small capillary pore volume. Continuous polymer film was able to form in higher than 15% of polymer-cement ratio.

1. 서 론

현재 토목, 건축분야에 널리 사용되고 있는 시멘트 콘크리트는 인장과 휨강도, 방수성, 내약품성 및 내구성 등에 약한 단점을 가지고 있어 이를 보완할 목적으로 폴리머 혼화제(수지에밀전, 고무라텍스 등)를 첨가하여 제조한 고기능성 복합재료를 폴리머-시멘트 콘크리트(넓은 의미에서 콘크리트-폴리머 복합재료라고도 함)라 부른다[1].

이 복합재료에 대한 연구는 1920년대 초부터 시작되어 1960년대 후반부터 산업에 이용하기 시작하였다[2]. 현재는 시멘트 모르타르나 시멘트 콘크리트의 단점을 보완하여 방수재, 바닥재, 접착재료, 보수재, 내구성재료, 특수용기재료 등의 고기능성 재료로서 산업전반에 널리 응용되고 있다[1, 3]. 현재까지 개발된

폴리머 혼화제의 종류는 수십종에 이르고 있으나 상업화된 제품으로는 styrene-butadiene rubber(SBR)라텍스, ethylene-vinyl acetate(EVA)에밀전, polyacrylic ester(PAE)에밀전 등이 성능과 경제성면에서 우수한 것으로 알려져 있다[1]. 선진국에서는 폴리머 혼화제를 사용한 복합재료의 다양한 연구[2, 4-6]와 산업화가 빠르게 진행되고 있으나[7, 8] 국내에서는 이에 대한 연구보고가 거의 없어 연구의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 폴리머-시멘트비를 0, 5, 10, 15, 20 wt%의 5단계로 나누고, 어느 경우나 슬럼프가 10 ± 0.5 cm가 되도록 물-시멘트비를 변화시켜 각종 공시체를 제조하였다. 건축재료의 기본물성인 압축강도와 휨강도를 측정하였으며 방수성능을 평가하기 위하여 흡수시험을 실시하였다. 또 재료의 내구성은 세공분포와 밀접한 관계가 있으므로 세공크기에 따른 분포와 세

Table 1. Properties of Polymer Dispersions

Type of Polymer Dispersion	Sp. gr. (20°C)	Viscosity (20°C, cp)	pH (20°C)	Solid Contents (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

공량을 측정하여 내구성을 예측, 비교검토하였으며 SEM에 의한 폴리머필름 형성 상태에 관하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

시멘트는 보통의 포틀랜드 시멘트, 세골재(입경 2.5 mm이하, 비중 2.59)와 조골재(입경 5-20 mm, 비중 2.57)는 강모래, 강자갈을 사용하였다. 소포제는 실리콘 에멀전제(FS antifoam AFE, 30% 실리콘 에멀전, 일본 Dow Corning사제)를 사용하였으며, 폴리머 혼화제로는 SBR라텍스(日本라텍스加工), EVA(日本化成) 및 PAE(日本아크릴化學) 에멀전을 사용하였다. 폴리머 혼화제의 물성을 표 1에 나타내었다.

2.2. 공시체의 제조

본 실험에 사용한 배합조성을 표 2에 나타내었다. 폴리머-시멘트비를 5, 10, 15, 20 wt%로 증가시킴에 따라 물-시멘트비를 점차 감소시켜 슬럼프는 10±0.5 cm가 되도록 조정하였다. JIS A 1138에 따라 배합한 프레쉬 콘크리트(fresh concrete)는 시린더형 모듈드(Ø10×20 cm)에 성형한 후 2일 습윤양생(20°C, 상대습도 80%), 5일 수중양생(20°C), 21일 기중양생(20°C, 상대습도 50%)하여 공시체로 사용하였다.

Table 2. Mix Proportions of Polymer-Cement Concrete Composites

Specimen Symbol	Polymer/Cement (%)	W/C*	S/a**	Mix Proportions(kg/m ³)					Remarks
				Polymer	Water	Cement	Fine Aggregate	Coarse Aggregate	
UCC	0	50	47.5	0	207	414	803	879	Unmodified Cement Concrete
SPC	5	43	47.5	20.7	178	414	803	879	SBR Polymer-Cement Concrete
	10	37.2	47.5	41.4	154	414	803	879	
	15	31.9	47.5	62.1	132	414	803	879	
	20	25.8	47.5	82.8	107	414	803	879	
EPC	5	42.5	47.5	20.7	176	414	803	879	EVA Polymer-Cement Concrete
	10	36.5	47.5	41.4	151	414	803	879	
	15	31.4	47.5	62.1	130	414	803	879	
	20	28.5	47.5	82.8	118	414	803	879	
PPC	5	43.5	47.5	20.7	180	414	803	879	PAE Polymer-Cement Concrete
	10	38.9	47.5	41.4	161	414	803	879	
	15	33.1	47.5	62.1	137	414	803	879	
	20	27.1	47.5	82.8	112	414	803	879	

* W/C : Water/Cement

** S/a : Sand/aggregate

2.3. 흡수시험

28일 양생한 공시체를 80±2°C에서 항량이 될 때까지 건조한 후 중량을 측정하고, 20±2°C에서 7일간 침수시킨 다음 다시 중량을 측정하여 흡수율을 구하였다.

$$\text{흡수율(\%)} = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times 100$$

여기서, W₀ : 침수전의 공시체 중량

W₁ : 침수후의 공시체 중량

2.4. 세공경 분포의 측정

모르타의 입경 2.5~5 mm 범위의 시료를 채취하여 아세톤으로 세정하고 48시간 D-dry(드라이아이스와 알콜의 냉각기체를 확산시키면서 진공하에서 건조시키는 방법)시킨 다음 수은압입법으로 세공량분포를 측정하였다.

2.5. 주사전자현미경에 의한 조직관찰

시편의 파단면을 33 wt% 질산수용액에 90초간 에칭(etching)시켜 시멘트 수화물을 제거한 다음 물로 세척한 시편을 주사전자현미경(Akashi, Model ISI DS-130)을 이용하여 폴리머 필름의 형성상태를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 프레쉬 폴리머-시멘트 콘크리트의 공기량

폴리머-시멘트비의 증가에 따른 연행 공기량의 변화를 그림 1에 나타내었다. 폴리머-시멘트비가 증가할수록 연행 공기량이 점차 증가되는 현상을 볼 수 있는데 이렇게 공기가 점차 많이 연행되는 이유는 폴리머 혼화제 제조과정 중에 사용되는 유화제나 안정제 등이 폴리머-시멘트 콘크리트의 혼합과정에서 계면활성작용 또는 공기연행작용을 일으키기 때문으로 생각된다

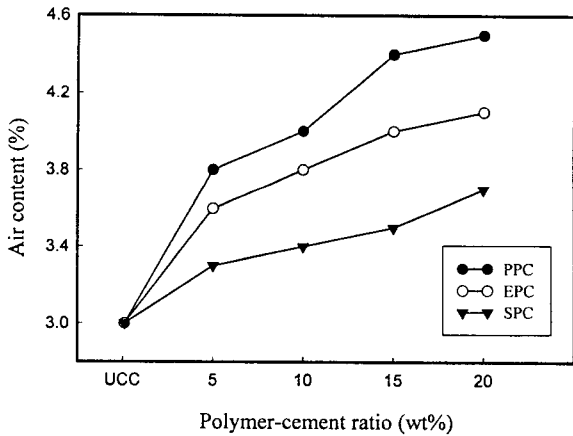


Fig. 1. Polymer-cement ratio vs. air content of fresh polymer-cement concrete.

[9, 10]. 연행되는 공기량은 유화과정 중에 사용한 유화제나 안정제의 계면활성능력에 따라 큰 차이를 나타내는데 본 실험에 사용한 PAE 혼화제는 SBR, EVA 혼화제 보다 훨씬 많은 량의 공기가 연행되는 것으로 보고되고 있다[9].

그림에서 알 수 있는 바와 같이 폴리머-시멘트비 15 wt% 이상에서는 공기가 과량 연행되는 특성(특히 PAE 폴리머-시멘트 콘크리트)이 있기 때문에 사용목적에 따라 소포제의 함량을 적절히 첨가해서 사용하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

3.2. 경화공시체의 강도특성

그림 2에 7일 및 28일 양생한 경화공시체의 압축강도변화를 나타내었다. 7일 및 28일의 압축강도 모두 SBR과 EVA 폴리머-시멘트 콘크리트는 폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 계속 증가되나 PAE 폴리머-시멘트 콘크리트는 폴리머-시멘트비 15 wt% 이상에서 오히려 감소되었다. 이같은 현상은 과다한 연행 공기량에 기인되는 것으로 생각된다. 3종의 폴리머 혼화제 모두 폴리머-시멘트비가 증가됨에 따라 강도증가율은 점차 둔화되는 것을 관찰할 수 있었다. 폴리머-시멘트비 15 wt%에서 SBR, EVA, PAE 폴리머-시멘트 콘크리트의 28일 압축강도 증가율은 보통 시멘트 콘크리트에 비해서 각각 59%, 47%, 44%씩 증가하였다. 강도증가의 가장 큰 원인은 동일 스텝프(10±0.5cm)를 유지하는데 보통 시멘트 콘크리트의 물-시멘트비가 50%인데 비하여 SBR 공시체의 경우 31.9%, EVA 공시체의 경우 31.4%, PAE 공시체의 경우 33.1%로 훨씬 낮는데 기인되며 또한 골재간의 계면 결합력을 증대시키기 때문으로 생각된다.

그림 3은 7일 및 28일 양생한 경화공시체의 휨강도를 나타낸 것인데 압축강도의 경우와 달리 폴리머-시멘트비의 증가에 따라 연속적으로 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 보통 시멘트 콘크리트에 대한 폴리머-시멘트 콘크리트의 휨강도 증가를 살펴 보면, 28일 양생한 공시체의 경우 폴리머-시멘트비 15 wt%에서 SBR, EVA 및 PAE 폴리머-시멘트 콘크리트 각각 2.5배, 2.5배 및 2.3배 증가하였으며, 폴리머-시멘트비 20wt%에서는 2.7배, 2.6배 및 2.4배 증가하였다. 압축강도보다 휨강도에서 폴리머 혼화제의 첨가효과가 월등히 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이같은 현상은 수화물과 골재, 골재와 골재 사이에서 형

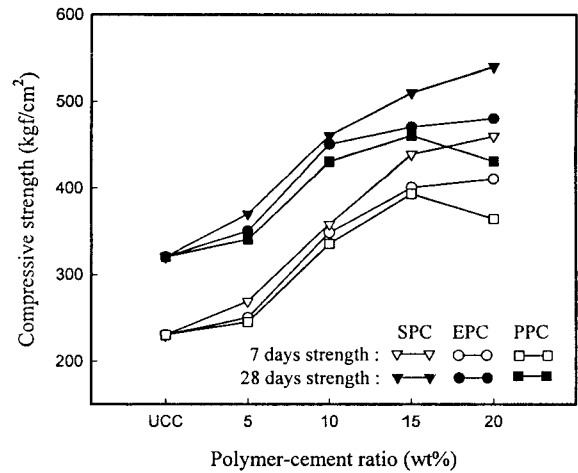


Fig. 2. Polymer-cement ratio vs. compressive strength of polymer-cement concretes.

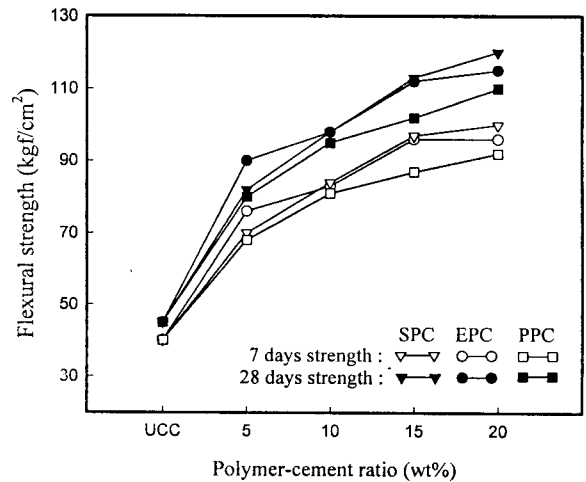


Fig. 3. Polymer-cement ratio vs. flexural strength of polymer-cement concretes.

성된 폴리머 필름에 의한 계면결합력 향상이 압축응력보다 휨응력에서 크게 효과를 나타내기 때문으로 생각된다[11].

3.3. 흡수성

공시체를 28일 양생시켜 흡수시험한 결과를 그림 4에 나타내었다. 폴리머-시멘트비가 증가됨에 따라 흡수율이 현저히 감소되는 경향을 볼 수 있는데 이러한 결과는 방수성이 우수한 폴리머 필름이 시멘트 수화물간의 계면이나 골재간의 계면에 망상구조로 견고히 용착되므로써 물의 침투를 저지하기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 또한 구조적으로 폴리머-시멘트비가 증가됨에 따라 전체 세공량이 적어질 뿐 만 아니라 세공의 크기도 작아지기 때문에[9] 자연적으로 흡수율이 떨어지게 되는 것으로 판단된다. 3종의 폴리머 혼화제중에서 SBR이 가장 우수하였고, 다음으로 EVA, PAE 순으로 나타났는데 이것은 폴리머-시멘트 콘크리트의 연행 공기량과는 상반되는 결과를 보여주고 있다. 폴리머-시멘트비 15 wt%에서 보통 콘크리트

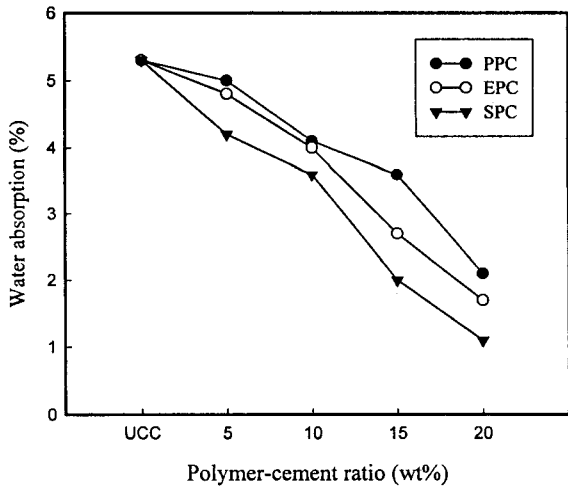


Fig. 4. Polymer-cement ratio vs. water absorption rate of polymer-cement concretes after 7 days water immersion.

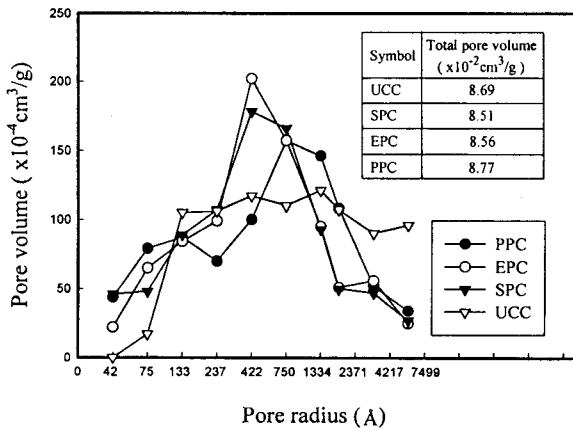


Fig. 5. Pore radius vs. pore volume of polymer-cement concretes (polymer-cement ratio 15 wt%).

에 대한 SBR, EVA 및 PAE 폴리머-시멘트 콘크리트의 흡수율은 각각 1/4, 1/3, 1/2.5로 감소됨을 알 수 있다.

3.4. 세공 분포

그림 5에 기포를 제외한 10⁴Å 이하의 대표 세공반경에 대한 세공량을 나타내었다. 콘크리트중에는 겔공극(수100Å 이하), 모세관공극(수100~수1000Å) 및 기포(10⁻³~수mm)가 존재하는데 콘크리트가 물을 흡수하여 동해를 일으킬 정도의 충분한 함수상태로 되면, 겔공극과 모세관공극은 물로 충전되지만 기포는 물로 충전되지 않는 것으로 알려져 있다[12, 13]. 또한 겔공극 중의 수분(겔수)은 통상의 동결온도에서 동결되지 않고 과냉각상태에서만 동결이 가능하므로 실제 콘크리트의 내구성 특히 동해에 대한 저항성은 전체의 세공량에 의하여 영향을 받기 보다는 중간정도의 모세관 세공량에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[14, 15]. 이러한 관점에서 그림 5를 살펴보면 대체적으로 폴리머-시멘트 콘크리트가 보통의 시멘트 콘크리트에 비하여 100Å 이하의 세공(겔공극 영역)이 많고 1000Å 이

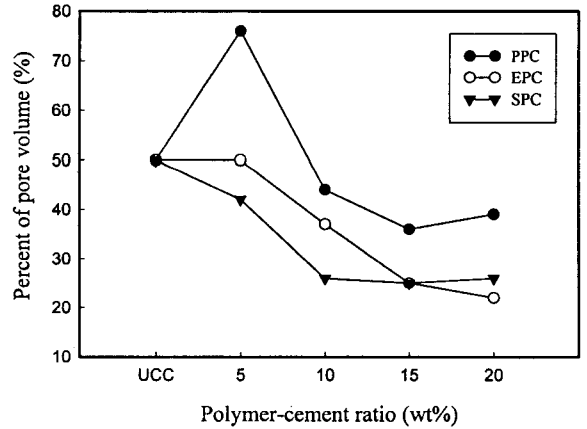


Fig. 6. Polymer-cement ratio vs. percent of pore volume of pore radius range 10³-10⁴ Å to total pore volume.

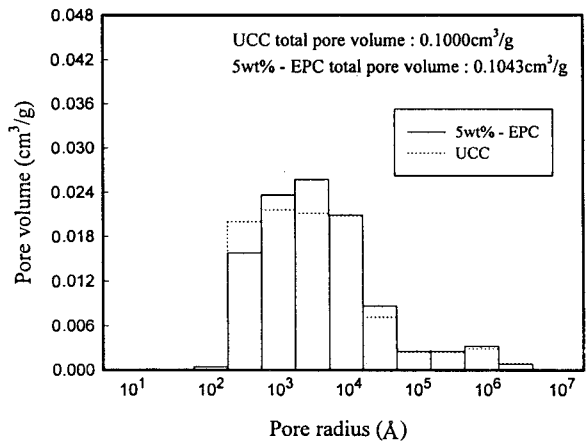


Fig. 7. The comparison of pore volume distribution vs. pore radius of 5 wt% EPC and UCC specimens.

상의 세공(모세관공극 영역)이 적은 것을 알 수 있다. 즉 동해에 대하여 저항성이 큰 세공구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 3종류의 폴리머-시멘트 콘크리트 중에서 PAE 폴리머-시멘트 콘크리트가 SBR이나 EVA 폴리머-시멘트 콘크리트에 비하여 전체 세공분포가 큰 세공쪽으로 치우친 경향을 나타내고 있어 다소 동해에 취약한 세공구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 전체 세공량에 대한 모세관공극(10³~10⁴Å) 세공량의 백분율을 각각의 폴리머-시멘트비에 대하여 나타낸 것인데 대체적으로 폴리머-시멘트비가 증가함에 따라 모세관공극의 세공량이 감소되는 경향을 나타내고 있어 폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 동해에 강한 세공분포를 갖게되는 것으로 판단된다. PAE 폴리머-시멘트 콘크리트의 경우 폴리머-시멘트비 15 wt%에서 보다 20 wt%에서 모세관공극 영역의 세공량이 더 높게 나타나고 있으나 SBR과 EVA 폴리머-시멘트 콘크리트의 경우는 거의 동일한 수치를 나타내고 있어 폴리머-시멘트비 15 wt% 이상이 되면 골재간의 계면에 연속적인 폴리머 필름이 완성되는 것으로 판단된다.

그림 7, 8, 9, 10은 보통의 시멘트 콘크리트와 폴리머-시멘트

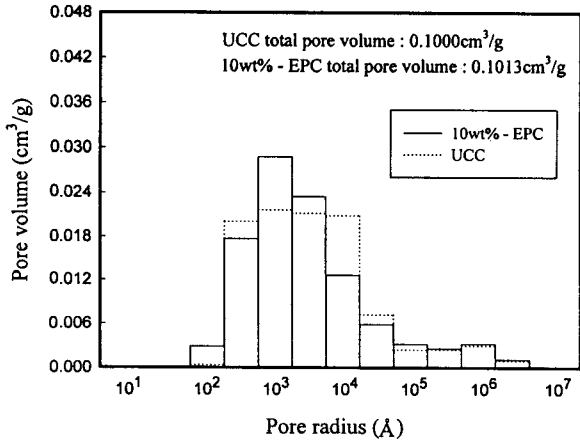


Fig. 8. The comparison of pore volume distribution vs. pore radius of 10 wt% EPC and UCC specimens.

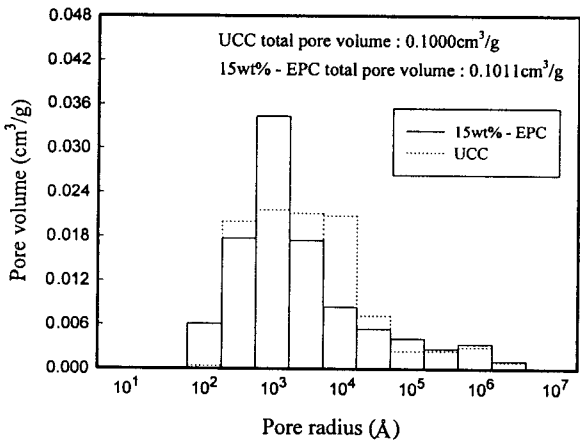


Fig. 9. The comparison of pore volume distribution vs. pore radius of 15 wt% EPC and UCC specimens.

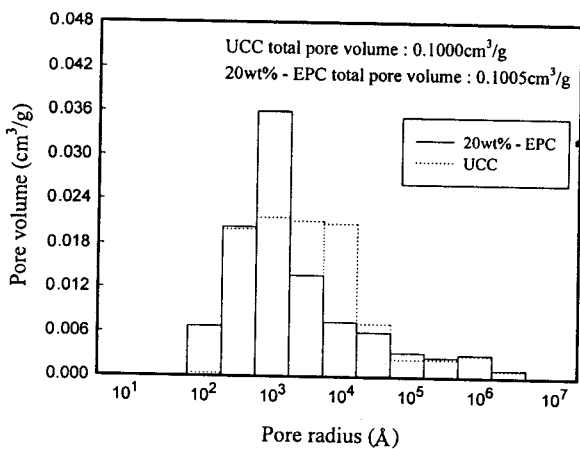
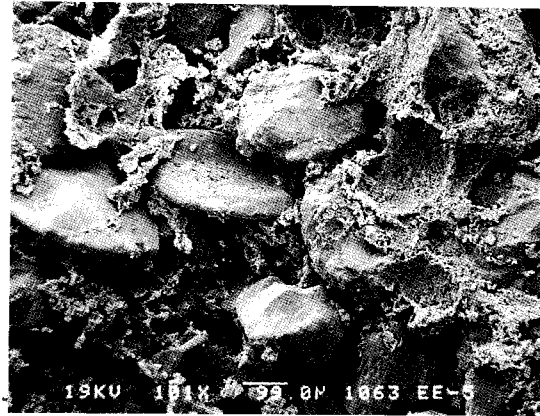
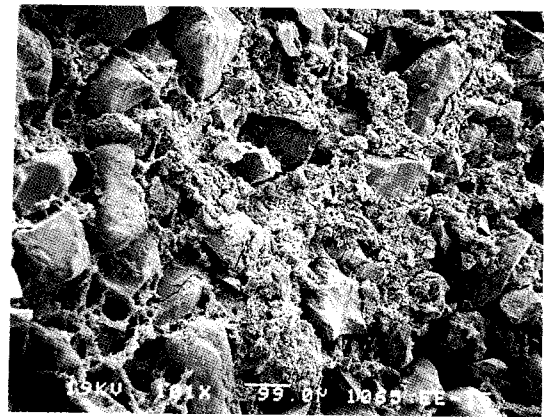


Fig. 10. The comparison of pore volume distribution vs. pore radius of 20 wt% EPC and UCC specimens.

비에 따른 EVA 폴리머-시멘트 콘크리트와의 전체 세공분포를 비교하여 나타낸 것인데 폴리머-시멘트 콘크리트는 폴리머-시



(a) Polymer-cement ratio, 5 wt%



(b) Polymer-cement ratio, 15 wt%

Fig. 11. SEM photographs of EVA polymer-cement concretes.

멘트비가 증가될수록 보통의 시멘트 콘크리트에 비해서 동해에 큰 영향을 줄 수 있는 세공량이 점차 감소되는 경향을 보여주고 있다.

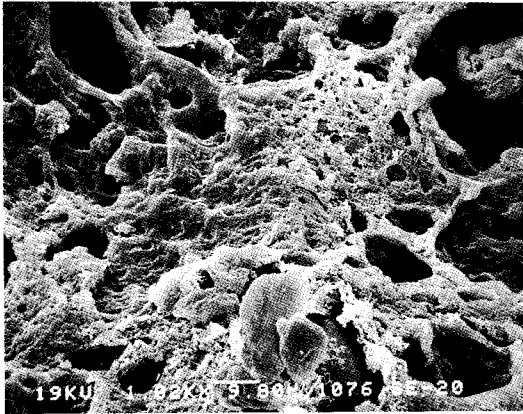
3.5. 미세구조 관찰

그림 11, 12에 EVA 폴리머-시멘트 콘크리트의 미세구조와 3종의 폴리머 필름 전자현미경 사진을 게재하였다. 폴리머-시멘트비 5wt%에서는 골재간의 계면에 폴리머 필름이 연속적으로 형성되지 못하였으나 폴리머-시멘트비 15 wt%에서 보면 골재간의 계면에 폴리머 필름이 연속적으로 용착되어 "Co-matrix"가 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다[11]. 그림 12의 SEM사진은 폴리머 필름만을 형성시켜 1020배로 확대하여 찍은 것인데 3종의 폴리머 필름의 조직에 차이가 있음을 볼 수 있었다.

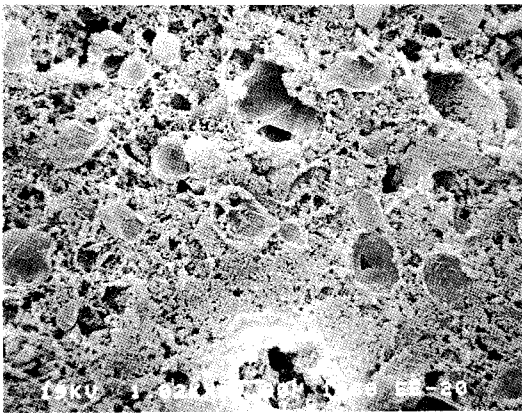
4. 결 론

3종(SBR, EVA 및 PAE)의 폴리머 혼화제를 사용하여 제조한 폴리머-시멘트 콘크리트 복합재료의 물성에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폴리머-시멘트 콘크리트는 폴리머-시멘트비가 증가됨에 따라 진행되는 공기량은 증가되었다.



(a) SBR polymer film



(b) EVA polymer film



(c) PAE polymer film

Fig. 12. SEM photographs of SBR, EVA and PAE polymer film.

2) 폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 압축강도, 휨강도 모두 증가되었으며 보통의 콘크리트에 비하여 폴리머-시멘트비 15wt%에서 폴리머-시멘트 콘크리트의 압축강도는 50%정도, 휨강도는 2.5배 정도 증가되었다.

3) 폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 흡수율은 급격히 감소되었으며 3종의 폴리머 혼화제 중에서 SBR이 가장 좋은 성능을 나타내었다.

4) 폴리머-시멘트 콘크리트의 전체 세공량은 보통시멘트 콘크리트와 비슷한 수치로 나타났으나 동해에 영향을 주는 모세관공극의 세공량은 폴리머-시멘트비의 증가와 더불어 현저히 감소되었다.

5) 폴리머-시멘트비 15wt% 이상에서 연속적인 폴리머필름이 형성되었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 자유공모과제 학술연구조성비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Y. Ohama, *Polymers in Concrete*, 2, 121(1978).
2. D. W. Fowler and D. R. Paul, *Polymers in Concrete*, 6, 10(1990).
3. K. Okada and Y. Ohama, *Polymers in Concrete*, 3, 3(1981).
4. D. W. Fowler and D. R. Paul, *Polymers in Concrete*, 3, 20(1981).
5. Y. Ohama, T. Nishimura, T. Miyake, and S. Kan, *Polymers in Concrete*, 3, 311(1981).
6. F. Nosayaba and O. Evbuomwan, *Polymers in Concrete*, 6, 52(1990).
7. K. Okada and Y. Ohama, *Polymers in Concrete*, 6, 28(1990).
8. Y. Tezuka, *Polymers in Concrete*, 6, 65(1990).
9. Y. Ohama, K. Notoya, and M. Miyake, *Transactions of the Japan Concrete Institute*, 7, 165(1985).
10. Y. Ohama, *콘크리트 공학*, 25, 75(1987).
11. Y. Ohama, "Concrete Admixtures Handbook", Park Ridge, 363, Noyes Publications, New Jersey(1984).
12. 鎌田英治, *콘크리트 공학*, 19, 11(1981).
13. 鎌田英治, *콘크리트 공학*, 22, 3(1984).
14. 鎌田英治, "セメント・コンクリート化学とその應用, セメント協會, 3, 東京(1987).
15. 鎌田英治, "セメント・コンクリート化学とその應用, セメント協會, 4, 東京(1987).