
히드록시알킬 메틸셀룰로오스가 시멘트 모르타르의 보수성에 미치는 영향에 관한 연구

Study on the Factor of Water Retention Capacity of Cement Mortar
by Hydroxyalkyl Methylcellulose Ether



이무진*
Lee, Moo-Jin

ABSTRACT

Water soluble hydroxyalkyl methylcellulose ethers are used in a variety of applications including building industry as a supplementary agent used for increasing adhesives, water retention capacity, workability and viscosity modify. Water retention capacity(WRC) is the capability to contain water in the polymer chain under condition of being mixed with cement. In general, the WRC is affected by the viscosity, the adding amount, the particle size, the rate of dissolving and the amount of substituted chemical in cellulose ethers. In the other words, WRC is increased as higher the viscosity, more adding amount, finer the particle size and longer the dissolving time of cellulose ethers. This thesis investigated each factor that effect the WRC, particularly the relation between degree of substitution(DS), molar of substitution(MS) and WRC. It is observed that WRC is not nearly affected by DS of cellulose ethers, but it changes proportionally as MS increases in the narrow range(0.10 ~ 0.25).

Keywords : cellulose ethers, water retention capacity, workability, degree of substitution, molar of substitution.

* 정회원, 삼성정밀화학 메셀로스팀장

·본 논문에 대한 토의를 1999년 10월 30일까지 학회로 보내 주시면 1999년 12월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

1. 서 론

일반적으로 수용성 고분자인 히드록시알킬 메틸셀룰로오스 에테르는 천연 고분자인 셀룰로오스 펄프를 methyl chloride와 alkylene oxide를 에테르화 반응시켜 얻을 수 있다. 분자구조를 살펴보면 3개의 수산기(-OH)를 포함하고 있는 셀룰로오스가 물에 대한 용해성이 가장 우수해야 하며 보수성 역시 높아야 한다. 그러나, 셀룰로오스는 Fig. 1과 같이 분자간 수소결합이 매우 강하여 물에 불용성이다. 그러므로, 화학반응을 시켜 분자간 수소결합을 끊고 히드록시알킬기와 같은 수용성기를 반응시켜 물에 대한 용해도를 높여 보수성(water retention capacity)을 증가시킨다. 이런 특성을 갖는 셀룰로오스 에테르는 플라스터(plaster), 접착제, 타일시멘트, ready mixed 모르타르 등 건축용 재료에 혼용되어 증점제, 보수제 및 재료분리제의 역할을 하여 작업성(workability)을 개선하고, 균일한 응결 및 높은 강도를 갖게 한다. 본 논문에서는 히드록시알킬 메틸셀룰로오스의 중요 특성인 보수성에 영향을 주는 인자에 대해 연구하였다. 보수성은 수 많은 건축관련사업에서 작업성을 증가시키고, 기질에 단단하게 붙을 수 있게 서서히 수분을 방출하여 접착강도를 높이는 척도가 되고 있다.

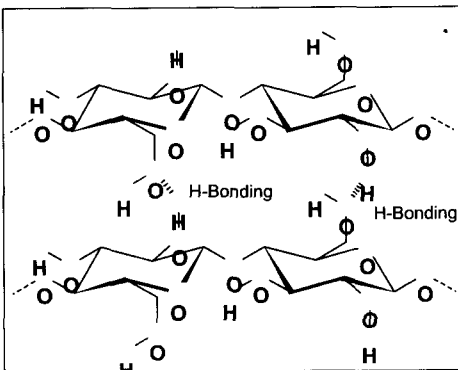


Fig. 1 The structure of cellulose with intermolecular hydrogen bonding

2. 실험

2.1 시약

셀룰로오스 에테르는 국내 S사에서 제조한 Table 1의 hydroxypropyl methylcellulose (HP-MC)와 실험실에서 소형반응기로 합성한 Table 2의 시료들을 동일한 방법으로 비교분석하였고, 시험에 사용한 시멘트는 국내H사의 제1종 보통포틀랜드 시멘트⁽¹⁾이며, 모래는 일반적으로 현장에서 많이 사용하는 골재를 실험실에서 건조후 600~850 μm 의 입자크기로 체가름하여 사용하였고, 용매인 물의 pH 조절에 사용된 가성소다(99%)와 염산(35%)은 A사 시약을 정제없이 사용하였다.

2.2 기기

가스크로마토그래피는 V사의 모델 3600CX(FID 검출기)를 사용하여 셀룰로오스 에테르의 치환도를 분석하였고, 점도측정기는 B사의 디지털점도계인 모델 DV-III(RV Type)를 사용하여 점도를 분석하였다. 보수성 측정기는 ASTM C 91를 기초로 측정 장치를 자체 제작하여 사용하였다.

2.3 히드록시알킬 메틸셀룰로오스의 합성

히드록시알킬 메틸셀룰로오스 유도체의 합성방법은 약 35~45%의 셀룰로오스를 함유하고 있는 침엽수를 prehydrolyzed kraft공정을 거쳐 분리, 정제한 92% 이상의 α -cellulose를 갖는 펄프를 사용하였으며, 펄프를 0.35 mm이하의 크기로 분쇄하고 50 wt%의 가성소다수용액에 침적시켜 셀룰로오스를 구성하는 무수글루코오스 단위에 포함되어 있는 3개의 수산기를 가성소다의 나트륨(Na)이온으로 치환시키는 mercerization반응 후, methyl chloride(MC)와 alkylene oxide(propylene, PO 또는 ethylene oxide, EO)를 가하여 1차 치환된 Na이온을 methyl기와 hydroxypropyl기 또는 hydroxyethyl기로 2차 치환하는 etherification반응을 거친 반응물을 뜨거운 물로 세척하여 불순물을 제거하고 미반응의 가성소다 및 수분을 제거하기 위해 여과하였고 건조시킨 후, 분쇄기를 통한 미세분말을 100 mesh(150 μm) 크기의 표준체로 분급하여 실험에 사용하였다.

Table 1 List of hydroxypropyl methylcellulose ethers

Sample ^{a)}	DS ^{b)} (-OCH ₃)	MS ^{c)} (-OC ₃ H ₆ OH)	Viscosity range ^{d)} (cps)
PMC 80U	1.12 ~ 1.57	0.10 ~ 0.32	70,000 ~ 90,000
PMC -50U	"	"	45,000 ~ 55,000
PMC-40U	"	"	35,000 ~ 45,000
PMC-30U	"	"	25,000 ~ 35,000
PMC -15U	"	"	12,000 ~ 18,000
PMC-80H	"	"	7,000 ~ 10,000
PMC-40H	"	"	3,500 ~ 5,600

a) PMC : Mecellose brand name of hydroxypropyl methylcellulose, U:1,000cps, H:100cps, 50U:50,000cps, 80H:8,000cps
 b) Methoxyl degree of substitution c) Hydroxypropyl molar substitution
 d) 2% aq. sol'n., at 20°C by brookfield DV-III viscometera)

Table 2 List of pilot synthesis samples

Sample	Viscosity (cps)	DS	MS	DS+MS	WRC ^{a)} (%)
S 1 - S15	4,000~5,500	1.40~1.90	0.15~0.17	1.55~2.07	70.5~74.5
S16 - S30	18,000~22,000	"	"	"	82.0~85.0
S31 - S45	40,000~43,000	"	"	"	85.0~89.0
S46 - S60	4,000~5,500	1.50~1.52	0.12~0.24	1.62~1.76	70.0~75.0
S61 - S70	18,000~22,000	"	"	"	80.0~85.0
S71 - S80	40,000~43,000	"	"	"	85.0~90.0

a) Water retention capacity (0.3wt%, 2min) at the vacuum method

Methyl 및 hydroxyalkyl기는 셀룰로오스의 무수 글루코오스 단위에 있는 3개의 수산기와 친핵반응한다. Methyl기의 경우는 수산기와 1:1로 반응하여 trimethyl기가 형성되어 최대 3개의 치환이 가능하며, 일반적으로 methyl치환량은 고리에 있는 반응한 수산기의 평균값으로 나타내며, 이를 methoxyl 치환도(degree of substitution, DS)로 표시한다. hydroxyalkyl기의 경우에는 1차 수산기와 반응하여 2차 수산기가 만들어지고, 이 반응에 의한 구조적인 입체장애 때문에 셀룰로오스 단위의 다른 2개의 수산기와와의 반응보다 2차 수산기에 보다 접근이 쉬워 사슬을 연결하면서 반응이 진행되어 셀룰로오스 단위의 수산기에 대해 측쇄를 형성하기 때문에 치환도를 hydroxyalkyl물치환도(molar of substitution, MS)라 하여, methoxyl 치환도와 구분하고 있다. 셀룰로오스 펄프 자체는 물에 녹지 않은 불용성을 띠므로 이들이 갖고 있는 수산기를 MC, PO 또는 EO 등의 시약들로 반응시켜 수소이온을 치환해 줌으로써 물에 용해하게 된다. 특히 DS와 MS값이 높을수록 물 뿐아니라 유기용제에도 용해하게 되어 수용액 및 유기용매의 점성을 띄게하는 성질이 있

게 된다. Fig. 2에 히드록시알킬 메틸셀룰로오스 유도체를 합성하는 일반적인 block diagram을 나타내었다.

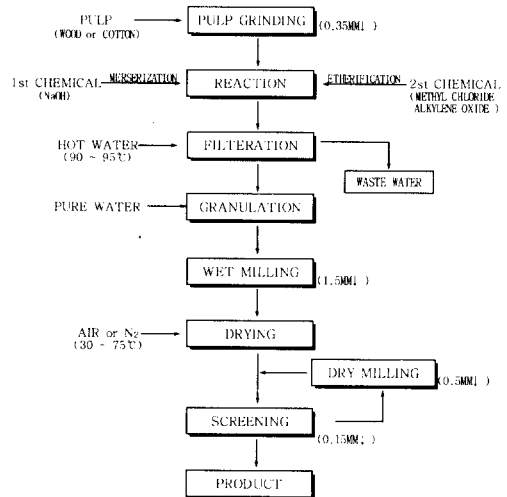


Fig. 2 Block diagram of hydroxyalkyl methylcellulose derivatives synthesis

2.4 점도 측정

합성된 히드록시알킬 메틸셀룰로오스를 건조상태의 2% 농도로 증류수에 완전히 녹인 후, 20 ± 0.2 °C에서 B사의 RVDV-III Type으로 20 rpm에서 점도를 측정하였다. 셀룰로오스 에테르는 표면처리 유, 무에 따라 용해방법이 다르며, 표면처리하지 않은 셀룰로오스 에테르는 냉수에 급속히 용해되어 덩어리(lump)가 형성되므로 뜨거운 물에 넣어 분산 후 냉각시키면 용해하게 되고, 표면처리한 셀룰로오스 에테르는 중성의 냉수에서 분산이 되어 용해가 늦기 때문에 용액에 가성소다를 첨가하여 알카리화시켜줌으로써 용해시켜 분석용액을 제조하였다.

2.5 DS, MS의 측정

합성된 히드록시프로필 메틸셀룰로오스를 adipic acid의 존재하에서 hydroiodic acid와 반응시켜 셀룰로오스 에테르에 치환된 methoxyl과 hydroxypropyl의 각 몰량에 해당하는 methyl iodide와 isopropyl iodide를 만들고, 이 methyl iodide와 Isopropyl iodide는 O-xylene으로 추출하고 표준용액으로 톨루엔을 넣어 가스크로마토그래피를 이용한 내부표준법⁽²⁾으로 분석하여 다음 식으로 계산하였다.

$$DS = \frac{\%OCH_3}{31} \times \frac{162}{100 - (\%OC_3H_6OH \times 0.77 + \%OCH_3 \times 0.45)}$$

$$MS = \frac{\%OC_3H_6OH}{75} \times \frac{162}{100 - (\%OC_3H_6OH \times 0.77 + \%OCH_3 \times 0.45)}$$

where) 162 : g M.W of Cellulose Ether Unit
 0.77 : g of -C₃H₆O- /g of -OC₃H₆OH (58/75)
 0.45 : g of -CH₂- /g of -OCH₃ (14/31)

2.6 보수율 측정

미리 시멘트와 모래를 1 : 2의 비율로 혼합한 모르타르에 합성한 셀룰로오스 에테르를 적정량 넣어 균일하게 섞이도록 혼합한 다음, KS L 1592의 모르타르 혼합 반죽 순서에 따라 물을 부은 혼합용기에 모르타르 혼합물을 혼합하여 시멘트

모르타르를 조제한 후 보수율을 측정하였다. 이때 첨가한 물량은 시멘트 대비 평균 70%로 정량 투입하였다(W/C = 0.68 ~ 0.72). 보수율 측정방법은 일반적으로 여지법⁽³⁾과 감압법⁽⁴⁾이 있으며, 여지법은 120 mm의 5종 A여지 위에 셀룰로오스 에테르를 혼합 용해시킨 시멘트 모르타르를 넣은 안지름 50 mm의 링형틀을 놓고 60분 경과 후의 여지에 흡수되어 퍼진 길이를 측정하여 보수율로 환산하는 방법이며, 감압법은 시멘트 모르타르를 Fig. 3의 water retention capacity(WRC) 측정기의 5종 A여지⁽⁵⁾를 올린 접시위에 넣고, 50 mmHg 진공을 가하여 모르타르에서 제거된 물의 감소량을 측정하여, 각각 2분간, 10분간의 보수율을 측정하는 방법이다. 이 실험에서는 국내에서 많이 사용하는 감압법을 사용하여 다음의 계산식에 의해 보수율을 측정하였다.

$$\text{보수율(\%)} = \frac{\text{흡입후 접시중의 시료의 물량 (g)}}{\text{흡입전 접시중의 시료의 물량 (g)}} \times 100$$

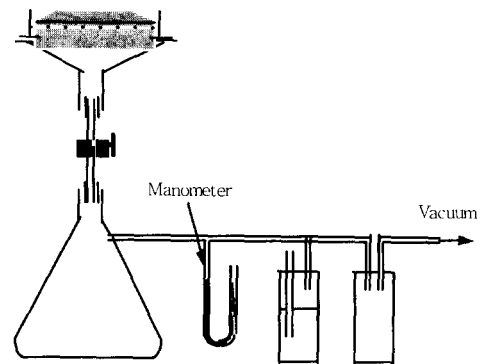


Fig. 3 Apparatus for water retention capacity test

3. 실험결과 및 고찰

3.1 첨가량 및 점도에 대한 보수성의 영향

동일한 치환도와 입자분포를 갖는 Table 1, 2의 히드록시프로필 메틸셀룰로오스(HPMC)를 시멘트와 모래에 건식 혼합한 후, 물에 용해시킨 시멘트 모르타르에 대한 첨가량 및 점도에 의한 보수율의 관계를 관찰하였다. Fig. 4는 시멘트에 대한 HPMC 첨가량에 의한 보수율의 변화를 나타내었

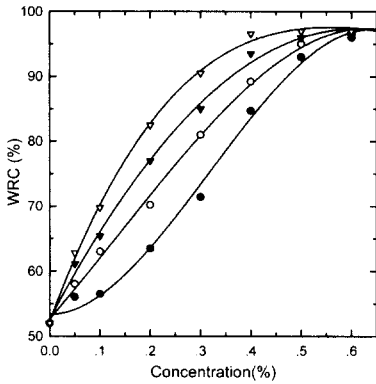


Fig. 4 Effect of additional amount with the WRC(2min) for different viscosity and same DS,MS of cellulose ethers on the cement base.
 a)●:PMC-40H(4,000cps),b)○:PMC-15U(15,000cps)
 c)▼:PMC-30U(30,000cps),d)▽:PMC-50U(50,000cps)

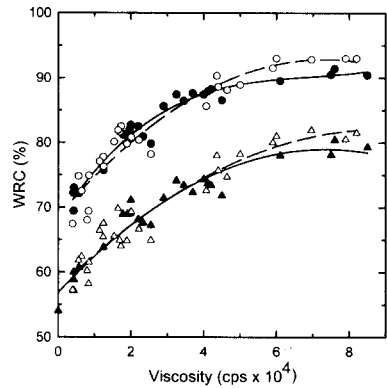


Fig. 5. Effect of the water retention capacity on the mortar of 0.3% for different cellulose ethers as a function of viscosity and vacuum time.
 a)●:HPMC(2min), b)○:HEMC(2min),
 c)▲:HPMC(10min), d)△:HEMC(10min)

고, Fig. 5는 첨가한 HPMC의 점도에 대한 보수율의 변화를 나타내었다. Fig. 4에서 점도가 다른 HPMC를 물에 용해시 첨가량을 0.0 ~ 0.5%로 증가시키면 첨가량에 따라 보수율이 급격하게 증가하게 되며, 상대적으로 점도가 낮은 HPMC의 증가폭이 크게 나타나나, HPMC량이 약 0.6% 이상에서는 첨가량에 관계없이 유사한 높은 보수율을 나타내고 있었다. Fig. 5는 HPMC의 첨가량을 0.3%로 일정하게 첨가하였을 경우로써 점도가 높을수록 보수율이 증가하지만 점도 약 60,000 cps 이상에서는 점도 증가에 관계없이 거의 일정한 보수율을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러므로, 셀룰로오스 에테르의 첨가량을 0.3%로 하고 입자분포가 동일한 시료를 선택하여 치환도에 대한 보수율의 영향을 판명할 수 있었다. 또한 히드록시에틸 메틸셀룰로오스(HEMC)가 HPMC보다 점도에 대한 보수율이 높게 나타나는 것으로 보아 hydroxyethyl기가 hydroxypropyl기 보다 물에 대한 수화결합력이 상대적으로 높음을 알 수 있었다.

3.2 치환도에 대한 보수성의 영향

입자분포가 일정하고 치환도가 다른 HPMC (Table 2. S1-S80 시료)를 시멘트와 모래의 반죽

에 첨가하여 치환도에 따른 보수율의 영향을 관찰하였다. Fig. 6은 DS값 및 MS값의 변동에 따른 보수율의 변화를 나타내고 있으며, a)에서는 동일한 MS값을 갖는 HPMC인 경우 DS값의 변화에 의해 나타나는 보수율은 거의 같은 값을 나타내었으며, b)는 동일한 DS값에서 MS값이 커질수록 보수율은 높아짐을 알 수 있었다. 이는 소수성을 나타내는 DS의 methyl기 보다 친수성을 갖는 MS의 hydroxypropyl기의 치환량이 보수율에 보다 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. HPMC에 치환된 전체 치환도값(DS+MS)에서 친수성기의 치환도인 MS값이 클수록 상대적으로 보수성은 증가하는 경향이 있음을 알 수 있었다.

3.3 입자크기에 대한 보수성의 영향

유사한 점도와 동일한 치환도(DS, MS)를 갖는 HPMC 유도체의 입자크기에 대한 수용액 점도발현속도의 영향을 Fig. 7에 나타내었고, 보수성의 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 중성의 수용액에 HPMC를 용해시킬 경우 입자가 적을수록 물에 대한 용해속도가 빨라져 짧은 시간에 상대적으로 높은 점도를 나타내는 것을 알 수 있으며, 이는 짧은 시간동안 용해시킬 경우 입자가 적을수록 큰입자보다 용해속도가 빨라 높은 보수성을 나타

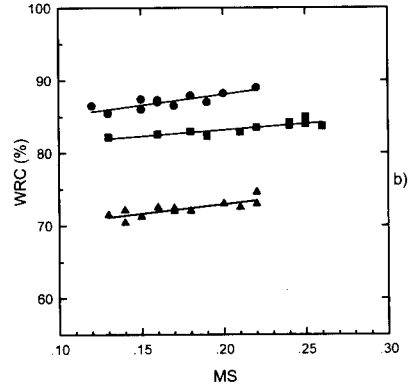
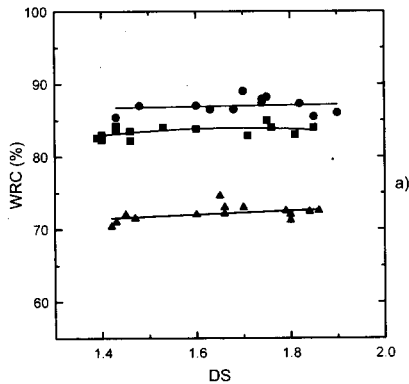


Fig. 6 Effect of WRC(2min) on the mortar of 0.3% HPMC ethers as a function of DS and MS ratio.
 (●:40,000~43,000cps ■:18,000~22,000cps ▲:4,000~5,500cps),
 a) DS with the same MS(0.17~0.18), b) MS with the same DS(1.45~1.47)

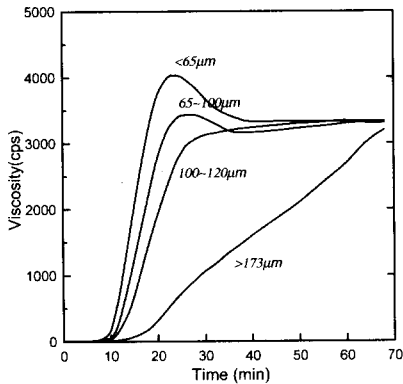


Fig. 7 Viscosity vs. soluble(mixing) time in 2% aq. solution as a function particle size on the HPMC (viscosity : 3,500cps).

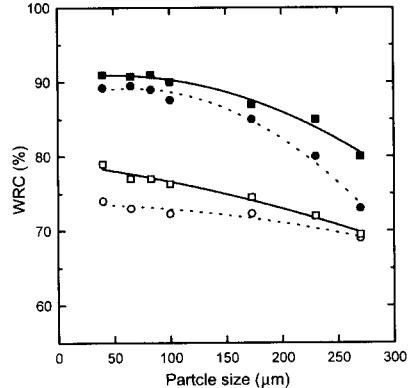


Fig. 8. Effect of WRC on the mortar of 0.3% HPMC (DS=1.41, MS=018) as a function of particle size.(filled symbol : 2min, hollow symbol : 10 min). a)■:30,000cps, b)●:4,000cps.

낸다는 것을 알 수 있었다. 즉, 입자크기에 따른 용해속도의 차이에 의해 나타나는 시멘트 모르타르의 점도는 입자가 적을수록, 교반속도를 증가시킬수록 용해속도가 빨라져 모르타르의 점도를 상대적으로 높여주기 때문이다. 이들 입자크기가 다른 HPMC를 충분한 용해시간을 갖고 용해시켜 첨가한 HPMC가 갖는 최대 점도로 높인 후 모르타르의 보수율을 측정하면 같은 값을 나타내었다.

3.4 온도에 대한 보수성의 영향

동일한 HPMC 유도체를 0.3%의 무게로 첨가, 혼합 용해시킨 시멘트 모르타르를 사용하는 대기

온도에 대한 보수성의 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 사용온도가 높을수록 상대적으로 보수성이 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 HPMC 유도체가 갖는 기본물성의 하나인 열적안정성이 온도가 높아짐에 따라 떨어지며, 또한 수용액에 있어서도 온도 상승에 대해 상대적으로 점도가 떨어지기 때문이다. 그러므로 시멘트 모르타르를 사용하는 주변온도에 대해 동일한 보수성을 갖기 위해서는 동결기 보다 하절기에 보다 많은 양의 HPMC를 첨가하여 시멘트 모르타르가 갖는 점도를 높여 주어야 하며, 또한 HPMC 유도체는 임계온도를 넘어서면 그 자체가 발휘하는 점도가 급격히 떨어지

는 켈화온도(gelation temperature)를 갖는 특성⁽⁶⁾이 있으므로 입계온도 이상에서는 HPMC에 의한 보수성은 전혀 발휘하지 못하게 된다.

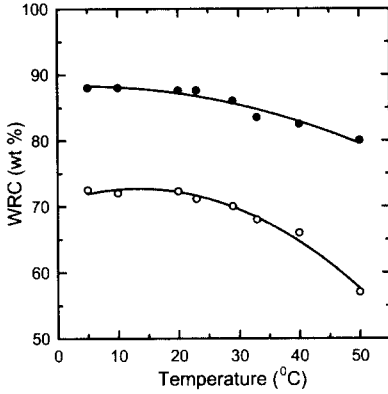


Fig. 9 Effect of WRC on the mortar of 0.3% HPMC (DS=1.46, MS=0.21) as a function of operation temperature. a)●:2min, b)○:10min at the vacuum time

3. 결론

셀룰로오스 에테르 유도체는 물에 용해되었을 때 수많은 다른 수용성의 천연 또는 합성고분자에 비해 우수한 보수성을 갖는다. 이러한 우수한 보수성은 수용성코팅제 및 광물질을 사용하는 영역인 건축분야에서 셀룰로오스 에테르 유도체를 사용하는 주된 이점 중의 하나인 것이다. 이들이 나타내는 보수성은 수많은 용도에서 작업성을 개선시키며, 기질과의 접착성 및 건조 후 접착강도를 높여주는 역할을 한다.

1) HPMC 유도체의 보수성을 나타내는 속도는 HPMC의 점도, 입자크기, 첨가량 및 용해속도에 영향을 받으며, HPMC의 점도가 높을수록, 입자가 작을수록, 첨가량이 많을수록, 또한 시멘트 모르타르의 점도를 올리기 위해 용해시간을 길게 할수록 보수성이 증가하였다.

2) HPMC 유도체의 합성에 사용된 소수성 methoxyl 치환도(DS)에 의한 보수성의 영향은 거의 없었으며, 친수성 hydroxypropyl 몰치환도(MS)에서는 좁은영역(0.10 ~ 0.25)에서 몰치환도가 증가할수록 보수성이 높음을 알 수 있었다.

3) 그리고 보수성을 이용하는 건축분야의 용도에서 고려해야할 HPMC수용액의 열적특성인 온

도가 높을수록 점도가 낮아지고, 일정온도 이상에서는 점성이 급격히 떨어지는 켈화온도를 갖기 때문에 주변환경의 온도가 높으면 HPMC의 첨가량을 많이하거나 또는 보다 점도가 큰 고점도 HPMC를 사용하여야 한다. 이러한 HPMC 유도체의 온도특성은 DS와 MS의 치환량에 따라 영향을 받기 때문에 치환도 측면에서는 보다 낮은 DS 값과 높은 MS값을 갖는 유도체가 상대적으로 유리하게 된다.

셀룰로오스 에테르의 보수성은 건축분야의 마감재로 사용되는 건축작업에서 미장 후 시멘트의 갈마름을 방지하여 기질과의 접착력을 증대시키는 역할을 하며, 또한 타일을 부착하는 타일전용 시멘트 모르타르의 제조에 있어서도 보수성에 의해 작업성이 증대되고 타일의 접착강도를 높혀 타일의 처지는 현상이 개선되어지는 것과 같이 대부분의 건축산업에서 필요한 첨가제의 역할을 한다. 향후 셀룰로오스 에테르의 응용분야인 타일 시멘트 모르타르, 수용성 페인트 및 유기용제성 페인트 제거제(remover)의 적용에 있어서 이들이 갖추어야 할 물성들을 향상시키는 연구를 계속 진행할 계획이다.

참고문헌

1. KS L 5201-1989 Potrand cement, (1994).
2. ASTM Vol.06.02. D3876-96 Standard Test Method for Methoxyl and Hydroxypropyl Substitution in Cellulose Ether Products by Gas Chromatography, (1996).
3. KS L 1592-1990 Cement for Ceramic Tiles, (1994).
4. ASTM Vol.04.01. C91-91 Standard Specification for Masonry Cement,(1991).
5. KS M 7602-90 Filter paper for chemical analysis, (1990).
6. N.Sarkar, *Journal of Applied Polymer Sciences*, **24**, 1073, (1979).

요 약

수용성고분자인 히드록시알킬 메틸셀룰로오스 에테르는 건축산업의 응용분야에서 접착성, 보수성, 작업성, 증점성을 향상시키는 역할을 하는 보조제로 널리 사용된다. 셀룰로오스 에테르가 갖는 보수성은 시멘트와 혼합된 상태에서 고분자사슬에 물을 포함하고 있을 수 있는 능력이다. 보수성은 일반적으로 셀룰로오스 에테르의 고유점도, 첨가량, 입자크기, 용해시키는 시간과 약품의 치환량에 영향을 받는다. 즉, 점도가 높을수록, 첨가량이 많을수록, 입자크기가 미세할수록, 용해시키는 시간이 길수록 보수성은 증가하게 된다. 본 논문에서는 각각의 인자에 대한 보수성의 영향과 특히 methoxyl 치환도와 hydroxylalkyl 몰치환도의 치환량에 따른 보수성의 영향에 대해 연구하였다. 보수성은 셀룰로오스 에테르의 DS값에는 거의 영향을 받지 않으나, 좁은 영역에서의 MS값(0.10 ~ 0.25)이 증가할수록 보수성은 증가하는 것을 알 수 있었다.

(접수일자 : 1999. 3. 9)