

콘크리트에서의 n-octyl ethoxy silane 발수제의 성능평가

황인동* · 이완조* · 염희남** · 정윤중

*(주)세일콘 부설연구소, **기술표준원 무기화학과, 명지대학교 세라믹공학과
(2000년 9월 8일 접수)

The Evaluation of n-Octyl Ethoxy Silane as a Water Repellent of Concrete

In Dong Hwang*, Wan Jo Lee*, Hee Nam Youm** and Yun Joong Chung

*Seilcon R&D Center, Ansung-Si, 456-930, Korea

**Inorganic Chemistry Division of Agency for Technology & Standard, Kyonggi-Do, 427-728, Korea
Dept. of Ceram. Eng., Myongji Univ., Yongin-Si, 449-728, Korea

(Received September 8, 2000)

초 록

최근 콘크리트 보호 재료는 코팅을 이용하는 과거의 방법에서 함침을 이용하는 기법으로 전환하였다. 이중 발수제는 콘크리트의 표면의 특성을 변화시키는 것으로 친수성의 콘크리트를 소수성 물질을 결합시켜 물에 의한 젖음을 방어하는 것으로 콘크리트에 사용하였을 경우 콘크리트의 고유한 표면 장력을 작게 변화시키고 장력이 큰 물질 중의 하나인 물의 흡수를 방어하게 한다. 본 실험은 발수제의 성능 평가를 위하여 다공질의 재료인 콘크리트의 접촉각을 측정하여 그 변화를 관찰하였으며 발수제들의 우수한 기능 중의 하나인 통기성을 시편의 중량 감소로 측정하였다. 발수제로 n-octyl ethoxy silane을 사용한 콘크리트 시편의 흡수 능력은 사용하지 않은 것의 약 10% 정도로 측정되었으며 시편의 수분 중량 감소는 7일 동안 90~130%로 관찰되어 통기성이 유지되어 콘크리트의 강도 유지에 효과적임을 알 수 있었다. 또한 겔보기 접촉각은 처리하지 않은 시편에서 24~33°로 측정되었으나 처리된 시편의 최초면에서 130~141°이었으며 2 mm의 연마면에서는 127~132°로 측정되어 콘크리트 표면 장력 변화가 유지되고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Recently, the trend of damp or water damages protection method for concrete structures has been changed from coating to impregnation. Water repellent one of all those is good protecting materials. The concrete surface consolidation hydrophobic materials like water repellents and its surface tension will be lower. The concrete surface has hydrophobic ability and it will be protect wet and water damages. This paper is evaluated variation of the surface tension of concrete water repellency and breathing effects that is measured by weight loss and contact angle of OTEs treated and untreated specimens. Water absorption and the relative weight loss ratios of treated specimens by n-octyl ethoxy silane were measured 10% and 90~130% compared with untreated, and treated specimens have become effective the strength development. Apparent contact angle was 24~33° in untreated specimens while, it was 130~141° in treated specimens and surface tension was changed. After removed 2mm from the surface, the contact angle was 127~132° and the hydrophobic ability was maintained.

Key words : Water repellent, Silane, Contact angle, Hydrophobic

1. 서 론

시멘트 콘크리트의 보호를 위한 재료로는 여러가지 재료가 이용되고 있으나 최근의 기법으로는 함침(impregnation)이 이용되고 있다. 함침 재료들로는 불포화 폴리에스터, 아크릴, 에폭시, 실리콘 류가 이용되고 있고 이중 실리콘 유도체들은 습기에 의한 알칼리 촉매 반응으로 구조 내에 화학 결합을 이루고 축체의 발수 group에 의하여 발수력을 갖게 한다.¹⁾ 이러한 일련의 반응은 시멘트 콘크리트에서 콘크리트가 갖는 흡수성을 감소시킴으로써 흡수에 의해 발생할 수 있는 단점을 줄이는 수단이 된다. 실리콘 유도체로

는 alkyl alkoxy silane, poly siloxane이 있으며 이들을 시멘트 콘크리트에 적용한 후의 흡수비는 대부분 적용하기 전의 약 10%가 되며 표면에서 상당한 물방울 맺힘 효과(water beading effect)를 확인 할 수 있다.²⁾ 또한 이러한 실리콘 유도체들은 시멘트 콘크리트의 모세관을 통해 흡수된 후 모세관 내부에서 고분자화 되어 매우 얇은 발수막을 형성하며 그 정도는 표층을 기준으로 하여 약 4-10 mm에 달한다. 본 연구에서는 발수제가 사용된 콘크리트의 기공 등에 의한 흡수력에 대한 저항정도와 장기간의 내구성의 평가를 화학적 평가로 하기 위한 기초 실험으로 시멘트 콘크리트에 실리콘 유도체 발수제인 n-octyl ethoxy silane을 적용

하였다. 발수제가 사용된 콘크리트 표면의 접촉각을 불과 CaCl₂ 용액에서의 측정하였으며 그 변화를 관찰하였다. 또한 콘크리트의 흡수량과 건조에 따른 시편의 무게 손실을 측정하여 이와의 관련성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 출발 재료

발수제인 n-octyl ethoxy silane(OTES)은 미국의 D사의 시판품으로 순도는 98%이며 콘크리트의 제조에 사용된 포틀랜드 시멘트는 국내산 S사 시판품과 모래는 주문진 표준사를 사용하였다. 고성능 감수제로는 나프탈렌계로 국내의 S사 시판품이 사용되었으며 공기연행을 위하여서는 비이온계 계면활성제인 EOS계로 국내산 A사제품을 이용하였고 골재로는 19 mm 이하의 쇄석 골재를 사용하였다.

2.2. 공시체의 제조 및 흡수량의 측정

흡수비의 측정을 위한 콘크리트는 Table 1과 같이하여 $\phi 10 \times 20$ cm의 시편으로 제조되었으며 공기량은 3-5%가 될 수 있도록 공기 연행제를 첨가하였다. 콘크리트는 시멘트의 사용량에 따른 흡수율의 변화를 관찰하기 위하여 단위 시멘트의 양을 420~570 Kg으로 하여 3종류의 콘크리트 시편을 각각 32개씩 제작한 후 1일후 탈형하고 13일동안 약 20°C에서 수중 양생한 후 16개의 시편을 50°C에서 3일 건조하고 n-octyl silane 용액에 3분 동안 담근 후 상대습도 60%, 약 20°C의 항온, 항습실에서 4일동안 보관하여 발수제가 반응할 수 있게 한 후 다시 7일 동안 수중 양생시켜 각각의 시편에 대하여 압축강도 및 흡수량(48시간 침수)을 측정하였다. 이때 처리하지 않은 시편은 처리된 시편과 동일한 조건으로 하기 위하여 발수 처리 시간 동안을 제외하고 동일하게 하였다.

2.3. 공시체의 건조 속도의 측정

처리한 콘크리트와 처리하지 않은 콘크리트 시편의 건조 속도는 시편을 수중에서 꺼낸 즉시 젖은 형질으로 담고 이의 무게를 측정하여 최초의 무게로 하고 항량이 될 때까지

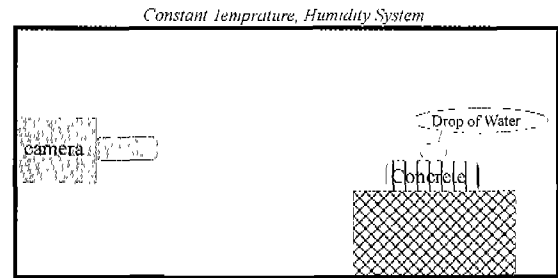


Fig. 1. Equipment for measuring contact angle of various specimens.

50°C의 건조기에서 건조시킨 후 무게를 측정하여 이를 건조 무게로 하였다.

2.4. 콘크리트에서의 접촉각 측정기와 콘크리트 표면에서의 물의 접촉각 측정

실험에 사용한 콘크리트의 겉보기 접촉각의 측정은 Fig. 1과 같이 고안된 장치를 이용하였으며 Table 1에 의해 제조된 콘크리트 시편 중 발수제가 처리된 콘크리트와 처리되지 않는 콘크리트의 최초의 표면과 표면을 약 2 mm정도 금강석 연마기로 연마한 후 겉보기 접촉각을 측정하였으며 표면에 사용된 액적은 약 0.025 ml이 불방울을 3부위에 떨어뜨린 후 사진 분석을 통하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 발수제가 사용된 콘크리트와 사용되지 않은 콘크리트의 압축강도 및 흡수량의 측정

Table 2는 시멘트 증가에 따른 압축강도 및 흡수량을 측정한 것이다. 압축강도는 발수제를 처리하지 않은 것과 처리한 것 모두 10% 이내의 값을 차이를 보여 동일한 값으로 계산하였으며 일반적인 콘크리트에서의 거동과 같이 단위 시멘트의 양이 증가할수록 압축강도는 증가하였으나 시편의 흡수량은 단위 시멘트의 양이 증가할수록 0.015 g/cm³에서 0.0041 g/cm³으로 감소하였고 또한 발수제가 처리된 시편의 경우 처리되지 않은 시편과 비교하여 흡수량이 0.0013~

Table 1. Mix Proportion of Concrete

Specimen No	Unit Weight (Kg/m ³)				S/a (%)	W/C (%)	Air entraining agent(Kg)	High range water reducer(Kg)
	Cement	Sand	Gravel	Water				
A-1	420	728	972	172	42.8	40.9	0.084	0
A-2	420	728	972	172	42.8	40.9	0.084	0
B-1	520	693	967	177	41.7	34.0	0.070	4
B-2	520	693	967	177	41.7	34.0	0.070	4
C-1	570	640	950	165	40.3	28.9	0.130	7
C-2	570	640	950	165	40.3	28.9	0.130	7

Table 2. The Physical Properties and Water Absorption of Concrete

Specimen No	Slump (cm)	Air content (%)	Compressive strength (Kgf/cm ²)			Water absorption after 48 h (g/cm ³)
			3 days	7 days	28 days	
A-1	18	3.7	224	298	340	0.0153
A-2					331	0.0013
B-1	18	4.1	288	388	433	0.0091
B-2					442	0.0012
C-1	18	3.0	369	512	567	0.0041
C-2					556	0.0006

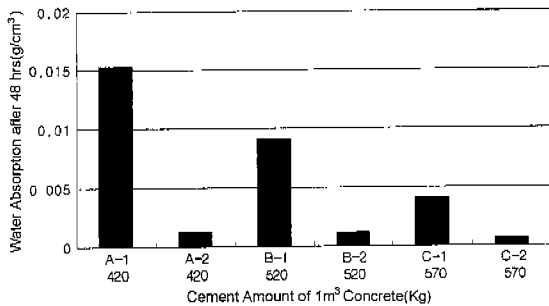


Fig. 2. Water absorption to unit cement amount of concrete.

0.0006 g/cm³으로 크게 감소하였다. Fig. 2는 단위 시멘트 량에 대한 흡수량의 변화를 도시한 것으로 콘크리트 내에 존재하는 모세관이 단위 시멘트 량의 증가와 고성능 감수제의 사용에 의하여 w/c의 감소에 따라 줄어들기 때문으로 생각되며 이는 시멘트 풀에서 최대 연속 기공의 크기는 물 시멘트 비와 재령일에 따라 급격하게 변화한다는 보고와 잘 일치하는 것이다.¹⁾ 또한 상대적으로 OTES가 사용된 경우, 표면 발수 능력에 의해 흡수량이 크게 감소하여 시멘트 량이나 콘크리트의 w/c에 상관없이 흡수량이 감소한 것은 콘크리트의 모세관을 통한 흡수가 발수제에 의하여 차단되기 때문으로 생각된다.

3.2. OTES를 사용한 콘크리트의 건조 속도의 측정

Table 3은 발수 처리한 콘크리트와 처리되지 않은 콘크리트

트의 건조시간에 따른 콘크리트 시편의 무게 변화이다. 보통 7일 이후 건조에 의한 무게 변화가 없어 이후 측정을 하지 않았으며 7일 동안의 건조 속도를 관찰한 결과, 발수 처리하지 않은 시편과 처리한 시편에서의 건조에 의한 무게의 변화비는 91.5%~130%로 측정되었다. Fig. 3은 OTES가 처리된 콘크리트와 처리되지 않은 시편에서의 건조에 따른 물의 증발 경로를 설명하는 모식도이다. 그림에서와 같이 OTES가 처리된 경우 발수제에 의해 물에 대한 콘크리트 표면 장력의 감소가 발생하고 불투수층이 형성되며 불투수층은 물의 액체 상태로의 이탈이 불가능하게 한다. 그러나 기공이 열려 있어 기체 상태의 물은 이동이 가능하여 결국 콘크리트의 수화반응에 필요한 물은 증기상태로 출입 될 수 있게 되어 콘크리트의 경화에는 영향을 주지 않게 된다.³⁾ 이는 콘크리트의 강도가 물의 공급을 차단함으로써 감소하는 것과는 달리 기공이 개방되어 있어 콘크리트의 양생에 도움을 주어 Table 2의 발수제를 처리한것과 처리하지 않은 시편의 동일값으로한 이유이다. Fig. 4는 A-1과 A-2의 시간에 따른 콘크리트 시편의 무게 감소율로 부터 구한 건조속도이다. 처리되지 않은 시편의 무게 감소율은 3일까지 급격히 증가하였으나 처리된 시편은 비교적 완만하게 증가하였다. 이는 공극을 통한 수분의 증발이 처리되지 않은 시편에서는 모세관 현상에 의하여 이동하는 반면 처리된 콘크리트의 경우 증발에 의한 기체 상으로만 증발하기 때문이다. 따라서 물에 의한 콘크리트 보호를 위한 처리로써 OTES와 같은 함침 기법에 의한 발수제는 매우 효과적인 수단임을 알 수 있다.

Table 3. Evaporation amount of Concrete Specimens Treated and Untreated with OTES

Specimen No.	Weight of specimen before drying (g)	Weight of specimen drying for 7days (g)	Evaporation amount (g)	Relative ratio to the untreated specimen (%)
A-1	3345	3133	212	-
A-2	3202	3008	194	91.5
B-1	3578	3421	157	-
B-2	3556	3411	147	93.6
C-1	3798	3545	253	-
C-2	3796	3467	329	130

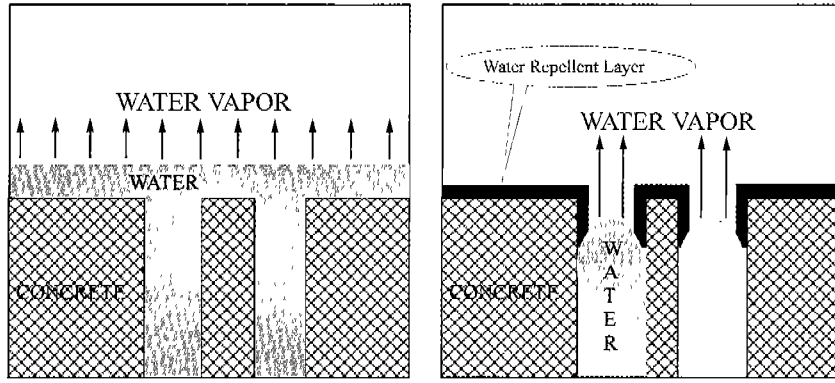


Fig. 3. Concept diagram of water evaporation through concrete pore. (a) water evaporation of concrete untreated and (b) water evaporation of concrete treated with OTES.

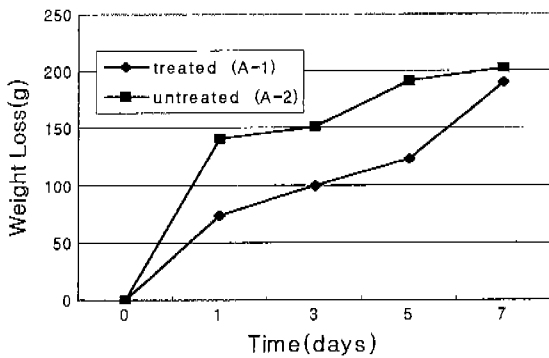


Fig. 4. Evaporation rate of concrete specimens.

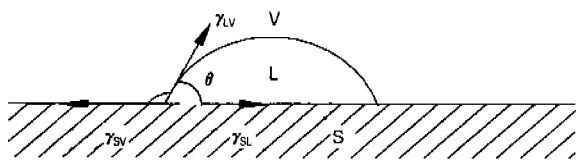


Fig. 5. Water contact angle on solid surface.

3.3. 콘크리트 표면에서 물의 접촉각

고체와 액체간의 표면장력의 차에 의한 액적의 접촉각은 고체의 표면 장력을 상대적으로 측정하기 위한 수단으로 널리 이용되고 있다. 고체와 액체가 접촉하게 될 경우 Fig. 5와 같이 기체 - 액체 - 고체의 3상의 접촉이 이루어진다.⁴⁾ 접촉점에서의 액적은 표면에 대하여 일정한 각도(θ)인 접촉각을 갖게되며 액체에 의한 고체의 표면 젖음에 대하여서는 접촉각에 의하여 분류되고 Table 4의 분류에서와 같이 물과 고체와의 접촉각 $>110^\circ$ 인 경우, 발수제이며 90° 이상이 되면 고체 표면에 액적이 젖지 않고 흘러내리며 작은 기공은 젖지 않게된다.⁵⁾ 그러나 평활한 물질의 접촉각과는 식 (1)과 같이 고체 평면의 접촉은 각 계면간의 표면 에너지 값으로 나타낼 수 있다.⁶⁾

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

Table 4. Classification of Liquid Contact Angle on Solid Surface

Contact angle $\theta > 130^\circ$	Very good repellency
Contact angle $\theta 110\sim130^\circ$	Good repellency
Contact angle $\theta 90\sim110^\circ$	Slight wetting
Contact angle $\theta 30\sim90^\circ$	Pronounced wetting
Contact angle $\theta < 30^\circ$	Surface completely wetting

여기서 γ_{sv} 는 고체 - 기체, γ_{sl} 는 고체 - 액체, γ_{lv} 는 액체 - 기체 계면에서 표면 에너지이다. 그러나 콘크리트와 같은 거친면의 경우에서 Wenzel은 거친 면에서의 접촉각을 측정하였으며 겉보기 접촉각(θ')과 순수 접촉각(θ)과의 관계를 표면 불규칙 요인(surface roughness factor)을 도입하였으며,⁷⁾ 표면의 불규칙성의 증가는 물질이 친수성일 경우 겉보기 접촉각은 감소하고 소수성인 경우 증가하나 불규칙한 표면에서 요철이 클 경우 이들 사이에 유체가 완전히 침투하지 못하여 기공이 발생하고 이들 계면에서의 표면 장력에 의하여 겉보기 접촉각은 증가한다고 보고하였으며 또한 Cassie와 Baxter 겉보기 접촉각을 아래와 같이 유도하였다.⁸⁾

$$\cos\theta' = f_s \cos\theta - f_a \quad (2)$$

여기서 f_s 는 측정 대상 물질의 단위 겉보기 면적당 유체와 완전히 밀착한 고체의 면적 f_a 는 측정 대상 물질의 단위 겉보기 면적당 유체가 침투하지 못한 기공 면적 식(3)에서 물질 표면에서 유체가 침투하지 못한 부분이 증가할 경우 겉보기 접촉각은 증가 하며 유체가 완전히 표면에 침투할 경우 f_a 는 0이 되고 f_s 는 표면 불규칙 요인(ϕ)와 동일하게 된다. Table 5는 Table 1에 의해 제조된 콘크리트 시편 중 발수제인 OTES가 처리된 콘크리트와 처리되지 않는 콘크리트의 최초의 표면과 표면을 약 2 mm 정도 금강석 연마기로 연마한 후 겉보기 접촉각을 측정한 결과이다. OTES 처리하지 않은 콘크리트 시편의 최초의 면의 접촉각은 $24^\circ \sim 33^\circ$ 로 측정되었으나 처리된 시편에서는 최초의 표면에서

Table 5. Contact Angle of OTES Treated and untreated Concrete with Water and Salt Solution

Specimen No	Contact angle (°)		
	Water	5% CaCl ₂ solution	Removed 2 mm
A-1	24	26	25
A-2	123	137	132
B-1	24	32	33
B-2			131
C-1	130	140	34
	33	32	
C-2	131	132	127

123°~131°로 측정되었고 2 mm를 연마한 면의 접촉각은 127°~132°로 측정되었다. 이는 OTES를 처리하였을 때 콘크리트의 표면 장력이 크게 변화하였음을 보여 주고 있으며 OTES가 기공을 통하여 흡수된 후 증합되어 표면으로부터 2 mm 깊이까지도 표면장력의 변화를 주고 있는 것을 확인할 수 있다. 수용액 중의 염류는 대부분 액체의 표면장력에 변화를 준다. 동절기에 콘크리트의 결빙 방지를 위하여 많은 양의 염화 칼슘이 사용되며 염화 칼슘의 사용은 유체의 표면 장력을 증가시킬 것으로 추정되었으며 측정 결과 최초 면에서의 접촉각이 132°~140°로 측정되었다. 이는 염화칼슘이 용해된 수용액의 표면 장력이 물보다 증가하였음을 보여주고 있다. Fig. 6은 배합 A-1의 처리되지 않은 콘크리트 시편 표면과 액적과의 접촉각 사진이다. 사진에서 각의 크

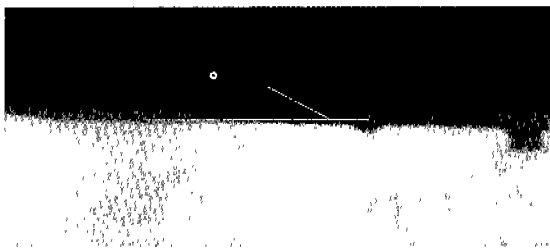


Fig. 6. Photograph of contact angle of water on concrete untreated with OTES.

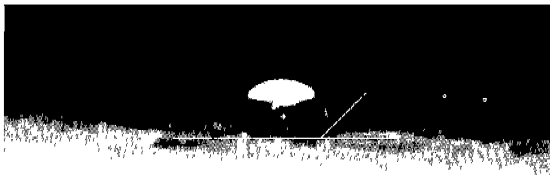


Fig. 7. Photograph of contact angle of water on concrete treated with n-octyl ethoxy silane.

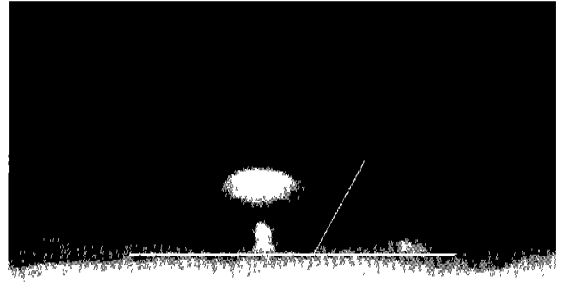


Fig. 8. Photograph of contact angle of 5% CaCl₂ solution on concrete treated with OTES.

기(θ)가 매우 작게 나타남을 볼 수 있으며 Fig. 7은 배합 A-2의 처리된 시편에서의 접촉각 측정한 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 그 각이 현저히 큼을 볼 수 있다. 또한 배합 A-2에서 CaCl₂를 5% 만큼 용해한 용액에 대해서는 Fig. 8과 같이 그 각도가 커짐을 볼 수 있다.

4. 결 론

발수제인 n-octyl ethoxy silane은 콘크리트의 보호를 위하여 사용하는 재료이며 콘크리트에 함침되어 발수성을 부여하는 재료이다. 이를 콘크리트에 적용한 후 적용하지 않은 것과 물리화학적 거동을 비교하였다

1. 발수 처리되지 않은 콘크리트 시편을 48시간 수침하였을 경우 흡수량은 0.0153 g/cm³~0.0041 g/cm³으로 압축강도가 증가할수록 감소하였으나, 처리된 시편에서는 0.0013 g/cm³~0.0006 g/cm³만의 물을 흡수하였으며 강도에 따라 크게 차이가 발생하지 않았다.

2. 발수 처리된 시편과 처리되지 않은 시편의 건조시간에 따른 무게 감소는 처리되지 않은 경우 3일까지 150 g의 무게 감소가 발생하였으나 처리된 시편에서는 약 60 g의 무게 감소가 발생하였다. 이는 처리되지 않은 시편에서는 모세관 현상에 의한 물의 이동이 발생하며 처리된 시편의 경우 증발에 의한 기체 이동으로만 수분이 이동하기 때문으로 생각된다.

3. 발수 처리된 시편과 처리되지 않은 콘크리트 시편의 표면에서의 길보기 접촉각은 처리되지 않은 경우 24~33°로 측정된 반면, 처리된 경우 123~131°로 측정되어 표면 장력 변화의 발생이 관측되었으며 표면으로부터 2 mm를 연마한 후의 접촉각은 127~131°로 발수력이 계속 유지되고 있었다. 이는 콘크리트 기공에 발수제가 결합하여 기공을 통한 수분의 흡수시 물에 대한 반발력으로 작용하고 있기 때문으로 생각된다.

4. 염의 일종인 CaCl_2 의 경우, 5% 용액에서 물의 경우보다 콘크리트 표면의 결보기 접촉을 $1\sim 14^\circ$ 증가시켰다. 이는 CaCl_2 가 친수성 물질로써 물의 표면 장력을 증가시키기 때문으로 생각된다.

그러나 이러한 계의 학술적 평가가 이루어지기 위하여서는 좀더 정확한 열역학적 및 화학적 고찰이 필요하며 이를 위하여 콘크리트 내의 분위기에 따른 분자량의 변화와 이에 따른 표면 장력의 관찰 등을 상세히 수행하여야 할 것으로 생각되어 계속 연구 진행할 계획이다.

REFERENCES

1. M. Roth "Siliconates-Silicone Resine-Silanes-Siloxanes, Silicong Masonry Water Repellents for the Surface Impregnation of Mineral Building Materials," Publiatio from issue 2/82 "Baugewerbe" Organ des Zentralverbandes des Deutschen Baugewerbes Verlagsgesellschaft Rudolf Muller GmbH+co. Koln., pp 3-7, 1982.
2. W.-C. GmbH, "Organopolysiloxanc-alkytrialoxysilane Emulsion for impregnating Structural Fibre-reinforced Cement Components," Patent No. : US 5,443,627, 1995.
3. D. W. Pfeifer and M. J. Scali, "Concrete Sealers for Protection of Bridge Structures," National cooperative Highway research Program Report 244, Washington, pp 11-13, (1981).
4. A. W. Neuman. Adv. Colloid interf. Sci., **4**, 105 (1974).
5. 김종국, "계면 현상론," 아르케, 83 (2000).
6. E. R. Parker, R. Smoluchowski, Trans. ASM **35**, 362 (1944).
7. R. N. Wenzel, Industrial and Engineering Chemistry, **28**, 988(1936).
8. A. B. D. Cassie and S. Baxter, Trans. Faraday Soc., **40**, 546 (1944).