

The Influence of Polymer on the Early Hydration of OPC

Phil-Hwan Park[†], Myong Shin Song*, and Kyoung Hee Lee**

Isokorea Co.,Ltd, Suwon 443-813, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kangwon university, Samchuck 245-711, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Youngin 449-728, Korea

(Received October 21, 2008; Revised November 11, 2008; Accepted November 12, 2008)

시멘트의 초기수화에서 폴리머의 영향

박필환[†] · 송명신* · 이경희**

(주)아이에스오코리아

*강원대학교 화학공학과

**명지대학교 신소재공학과

(2008년 10월 21일 접수 ; 2008년 11월 11일 수정 ; 2008년 11월 12일 승인)

ABSTRACT

The properties of the polymer-modified mortars are influenced by the polymer film, cement hydrates and the combined structure between the organic and inorganic phases. Also, this quality of polymer modified cement strongly depend on weather condition and polymer cement ratio. To overcome this problem, polymer-modified cement were prepared by varying polymer/cement mass ratio (P/C) with 0~20% and constant water/cement mass ratio of 0.5. The effect of polymer on the hydration of this polymer cement is studied on different polymer cement ratio. The results showed that the polymer cement paste have increased the viscosity in addition the amount of polymer dosage and the polymers is completed resulting in a reduced degree of hydration caused by different ion elution amount. Also we know that the reactants is calcium acetate as a results of chemical reaction between acetate group in EVA which is hydrolysis in water and Ca^{2+} ion during hydration of cement.

Key words : Polymer cement, Polymer film, Cement hydration

1. 서 론

폴리머는 파괴인성, 불침투성, 내구성, 다양한 하지면에 대한 접착강도 등을 개선하기 위해 시멘트모르타르나 콘크리트에 사용되고 있다.¹⁾ 또한 보수성과 유동특성이 개선되며 일반적으로 액상수지라 불리는 라텍스 또는 폴리머 디스퍼전과 분말수지라고 하는 재분산성 분말수지 그리고 흡수성폴리머가 사용된다.²⁾ 이러한 폴리머시멘트 복합체의 물리적 특성은 초기 사용목적 외에 접착특성, 수밀성, 내약품성, 방수성, 내동결융해성, 내산성 등을 개선시키는 것으로 보고되고 있다.³⁻⁷⁾ 또한 폴리머시멘트 비가 증가할수록 압축강도는 약간 감소하고, 휨강도, 인장강도 접착강도는 증가한다고 보고되었고^{8,9)} D.A.Silva¹⁰⁾ 등에 의하면 폴리머시멘트 비가 증가함에 따라 공기량이 증가하며 상온양생조건에서 시멘트의 수화지연 현상을 보고했다. 저자의 선행연구¹¹⁾에서는 폴리머시멘트 비가 증

가할수록 페이스트의 점도가 증가하고 공기량이 증가함을 제시하였고, 시멘트의 수화반응 지연이 일어났으며, 강도특성은 다음과 같이 폴리머시멘트 비가 증가할수록 물리성능의 영향은 양생온도가 낮은 조건에서는 시멘트의 수화반응 지연으로 전체적인 강도 값이 저하되었다. 휨강도는 저온에서는 감소, 상온 이상에서는 증가하여 폴리머시멘트 복합체의 초기 수화속도에 영향을 주는 인자가 온도를 보고하였다. 국내에서는 1990년대 초기부터 개발과 적용이 시작되어 셀프레벨링제, 콘크리트 보수몰탈, 일부 방수모르타르 등에 적용하기 시작하였다. 시멘트에 폴리머를 사용한 것은 타일접착용 시멘트모르타르에 PVA계 증점제를 사용하던 중 접착력 보완문제가 대두되어 EVA계 분말수지를 사용하기 시작한 것이다. 폴리머시멘트의 이용함에 있어 작업성문제는 소포제나 증점제, 고유동화제 등 관련 첨가제를 사용하면서 실내 접착분야 등에서는 활발한 적용을 해 오고 있다. 사계절 기후조건인 우리나라에서 옥외공사에 사용되는 콘크리트 보수, 방수, 바닥재, 주입제 등등의 현장에서는 계속되는 품질불량 문제로 지금까지 제한적으로 사용하고 있다. 그 주된 이유로 폴리

[†]Corresponding author : Phil-Hwan Park
E-mail : phpark@isoca.biz
Tel : +82-31-202-9833 Fax : +82-31-273-1991

Table 1. Chemical Composition of OPC (w%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
17.30	4.08	66.50	3.02	3.13	0.09	1.33	3.25	0.01

머시멘트의 품질은 절대적으로 양생조건에 의존하며, 양생온도와 습도조건이 초기수화과정에서 큰 영향을 미치지 않지만 시공현장에서의 시공조건에 제한이 많아 이를 지키지 못함과 시공조건에 알맞은 재료배합 설계가 이루어지지 않는 점이다. 폴리머시멘트 모르타르나 콘크리트는 초고층건물의 수요증가, 내진설계기법의 적용, 친환경 재료의 요구, 이산화탄소 배출감소, 유해물질 사용억제 등의 사회적 요구물성이 높아져 있다. 물을 사용한 폴리머시멘트 복합체의 수요는 늘고 있지만 물성은 기대치에 미치지 못하고 있다. 양생조건을 일정하게 유지할 수 있는 PC, GRC, CRC, 패널 등의 제품은 활발하게 사용하고 있으나 상온양생 제품은 계절별로 물성결함이 반복되고 있다.

따라서 폴리머시멘트 복합체에서 폴리머시멘트 비가 증가함에 따라 시멘트의 초기 수화반응 속도는 어떤 영향을 받는지에 대해 검토 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 포틀랜드시멘트 사용했다. 기초실험으로 포틀랜드시멘트의 응결시간과 수화열을 측정하여 Ca²⁺ 이온용출 측정시간을 포틀랜드시멘트계는 30분, 1시간, 13시간, 24시간으로 정했다. 폴리머 첨가량별 점도의 변화와 Ca²⁺ 이온용출량을 측정하였으며, 각각의 시간에 조직관찰을 위해 FT-IR, SEM과 XRD 분석을 하였다.

2.1. 사용재료

2.1.1. 시멘트

본 실험에서 사용된 시멘트는 H사의 포틀랜드시멘트를 사용하였고 그 화학조성 및 물리적 특성은 Table 1, Table 2와 같다.

2.1.2. 폴리머

폴리머는 액상의 디스퍼전과 분말형태의 제품이 있으며, 폴리머시멘트 비가 비교적 작은 범위에서 사용하는 경우 복합물성에서 성분별, Tg별 물성차이는 미미하여 국내에서 많이 적용되고 있는 EVA(Ethylene Vinyl Acetate)계 재유화성 분말형 폴리머(이하 “폴리머”로 표기)를 사용하였고 특성은 Table 3과 같다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 혼합

KS F 2476(실험실에서 폴리머시멘트 모르타르의 제작방법)에 준하여 일반포틀랜드시멘트를 기준으로 P/C 비를 0~20%, W/C비를 0.5로 하여 혼합하였다. 20°C 실내

에서 폴리머시멘트 비(%)별로 건식혼합은 저속의 교반기로 2분간 하였으며, 물과 혼합하여 교반하는 습식혼합은 저속으로 1분 30초 혼합한 다음 1분 30초 동안 대기한 다음 1분 30초간 재혼합하였다.

2.2.2. 점도측정

실험실 온도 23±0.5°C, 습도 50±5% 조건에서 2.2.1 항에서 준비된 시멘트와 분말폴리머를 P/C Ratio(%) 0~20%로 하고 W/C 비를 0.5로 한 다음 3분 교반 후 회전식 점도계(Brookfield RVDV II+, 100 rpm, spindle No. 6)를 사용하여 측정하였다. 또 분말폴리머를 50% 고형분으로 한 폴리머디스퍼전 상태에서 동일하게 점도를 측정하였다.

2.2.3. 수화열 측정

단열식 수화열 발생용기와 KYOWA사 10점식 Data Logger UCAM-60B로 구성된 시스템을 이용하여 측정하였으며, 시료는 W/C비를 0.5로 하였다.

2.2.4. Ca²⁺ 이온용출시험

수화액상 중의 Ca²⁺ 이온농도 측정을 위해 시료 2g에 대해 증류수 100 ml(W/C비=0.5)를 삼각플라스크에 넣고 밀폐하여 현탁액 상태에서 일정시간 동안 용출과정을 거쳤다. 각 측정시간에 해당하는 시점에서 얻어진 수용액을 1차로 여과지를 통하여 여과한 다음 감압여과장치(아스피레이터)를 이용하여 채취한 이온용출수를 ICP로 측정하였다.

2.2.5. FT-IR, 결정상 및 미세조직 분석

이온용출수를 여과하고 남은 침전 잔유물을 아세톤으로 수화를 정지시켜 건조 후 powder X-선 회절분석을 하였으며, 결정상을 확인하기 위하여 주사형 전자현미경 분석을 수행하였다. 또한 Fourier-Transform Infrared Spectrometer를 사용하여 시멘트 수화물과 폴리머의 결합상태를 확인하였다.

Table 2. Physical Properties of OPC

specific gravity	Blain (cm ² /g)	Setting Time (min)		Compressive Strength (N/mm ²)		
		initial	final	3d	7d	28d
3.15	3,412	237	341	24.5	30.1	38.7

Table 3. Description of Redispersible Powder Polymer

type of polymer	pH (20°C)	particle size (µm)		bulk density (g/l)	M.F.F.T (°C)
		powder	after absorbing		
EVA	8-9	Max.2% >400	1-5	375±50	0

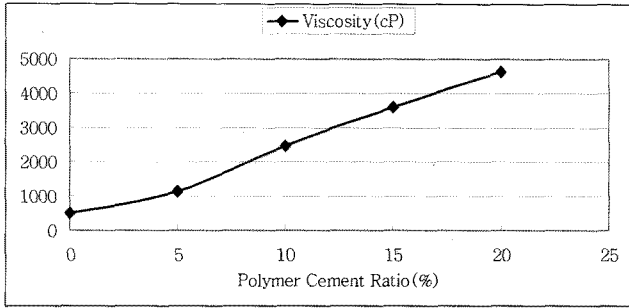


Fig. 1. Viscosities of OPC with EVA powder polymer.

3. 결과 및 고찰

3.1. 점도 측정 결과

Fig. 1에 폴리머시멘트 비에 따른 점도 변화를 나타내었다. 50% 고형분으로 분산시킨 폴리머의 점도가 약 2,770 cPs로 시멘트의 점도 510 cPs에 비해 점도가 높았으며, 상온에서 폴리머의 첨가량이 증가할수록 점도가 증가하는 것으로 나타났다. 시멘트 혼화용 폴리머디스퍼전은 보통 10 nm~10 μm의 크기로 콜로이드 입자라 한다. 콜로이드 입자는 중력에 영향을 받지 않으며 매질과의 충돌로 사방으로 불규칙하게 움직이는 브라운운동만을 갖는 특성이 있다. 폴리머를 시멘트와 같이 혼합하게 되면 0.05~5 μm 크기의 폴리머입자가 약 17 μm 크기의 시멘트 입자 주위에 균질하게 분산되며 점성이 증가하게 된다. 점도란 액체가 유동할 때의 내부저항을 나타내는 물리적인 단위로 폴리머를 혼합한 시멘트 페이스트는 폴리머의 종류에 따라 차이는 있지만 사용량 증가에 따라 선형적으로 점도가 증가하였다. 점도의 변화는 이온용출량에 영향을 줄 것으로 생각된다.

3.2. 수화열 특성

Fig. 2에 폴리머시멘트 비에 따른 수화열 특성을 나타내었다.

일반 OPC에서는 폴리머의 첨가량이 증가할수록 수화열이 감소, 지연되는 것으로 나타났다. 이는 폴리머의 사용량 증가에 따른 결과로 판단된다.

3.3. Ca²⁺ 이온용출 특성

Fig. 3에 Ca²⁺ ion의 용출 특성을 나타내었다. 그림에 의하면, 폴리머의 첨가량이 증가할수록 Ca²⁺ 이온의 용출량과 누적 용출량이 적게 나타났는데 이는 수화열 측정결과와 잘 일치한다고 할 수 있다. 즉, 초기 수화에서 폴리머의 첨가는 수화를 지연시키며, 이는 Ca²⁺ 이온의 용출량의 감소에 의한 것이라 할 수 있다. 기존의 연구에 의하면¹¹⁾ 폴리머의 첨가로 인하여 점도가 상승하게 되며, 점도의 상승에 의해 Ca²⁺ 이온의 용출이 방해받아 이온

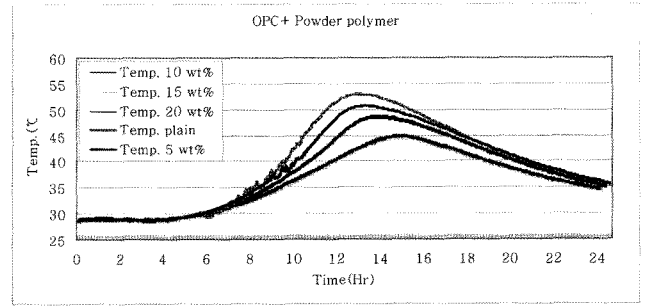
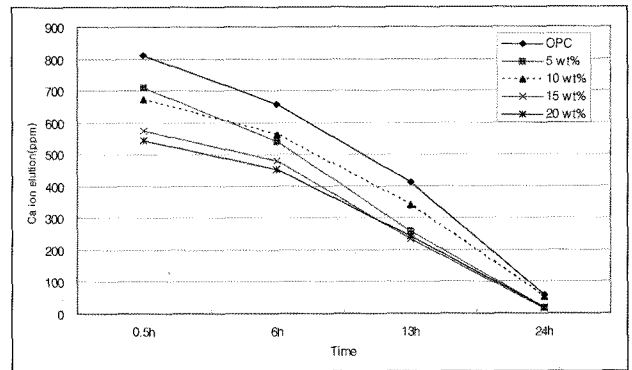
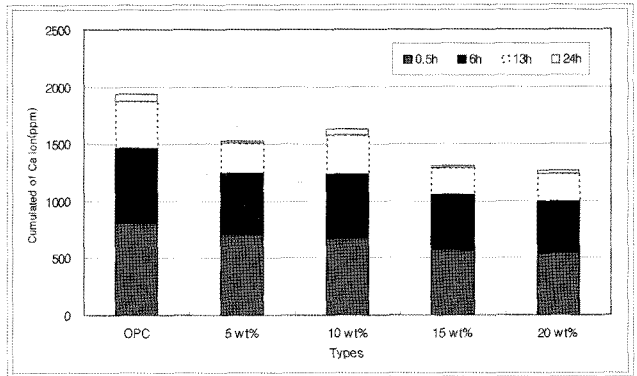


Fig. 2. Hydration heat of OPC with EVA powder polymer.



(a) Elution of Ca ion by hydration time



(b) Cumulated elution of Ca ion by types

Fig. 3. Elution properties of Ca ion of OPC with EVA powder polymer.

용출량이 적어진 것으로 판단된다.

3.4. 미세구조 분석

Figs. 4~6에 FT-IR 분석결과를, Table 4에 OPC 및 폴리머의 FT-IR bands를 나타내었다. Fig. 4의 분석결과는 일반 OPC에 대한 분석결과이며, Fig. 5는 사용한 분말 폴리머의 분석결과이다. 또한 Fig. 6은 재령 24시간에서의 폴리머시멘트 비가 20%인 수화물의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. FT-IR 분석결과 calcium hydroxide의 OH group bands는 3642 cm⁻¹, C-S-H와의 결합수는 3440~3446 cm⁻¹, sulfate phases band는 1116~1118 cm⁻¹, anhydrous calcium

Table 4. Bands Identification of OPC and EVA Powder Polymer

Bands Identification		Bands Identification	
cm ⁻¹	group	cm ⁻¹	group
3640	OH	3696	OH
3402	S-O	3620	CH ₂
1622	S-O	3380-3450	OH
1426	CO ₃ ²⁻	2940-2864	CH ₂ , CH ₃
1136	S-O	1740	C=O
920	Si-O	1442	CH ₂ , CH ₃ , CO ₃ ²⁻
880	Si-O;Al-O; O;CO ₃ ²⁻	1378	C-CH ₃
746	Al-O	1244	C-O
712	CO ₃ ²⁻	1102	C-O, OH
660	S-O	1022	C-O, CH ₃
558	Si-O	944	C-C in ester group
522	Si-O;Al-O	882	CO ₃ ²⁻
448	Si-O;Al-O	748	CH ₂ , CO ₃ ²⁻
		630	OCO
		606	C=O; ester group
		540	C=O

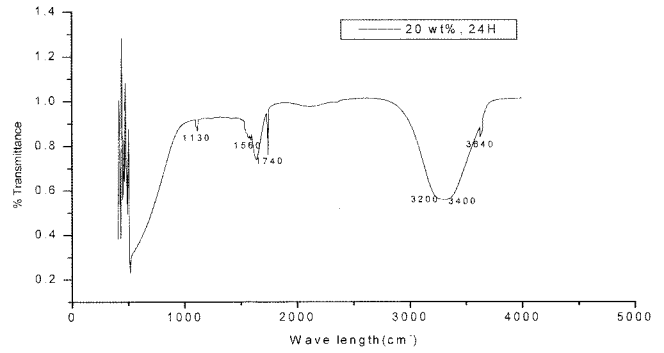


Fig. 6. FT-IR spectrum of OPC with 20 wt% EVA powder polymer in KBr pellet.

silicates bands는 920, 526~536, 458~464 cm⁻¹에서 나타나며 부분적으로 carbonate phases가 1424~1436, 874~880, 704~712 cm⁻¹에서 나타남을 알 수 있다. 또한 폴리머의 분석결과 EVA분말폴리머는 ethyl과 acetate group으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 6에서 보면 시멘트 수화물과 폴리머에서 나타나지 않는 1558~1568 cm⁻¹의 bands가 나타남을 알 수 있다. EVA계 폴리머는 보호 colloid로 polyvinyl alcohol(PVA)을 사용하며 vinyl acetate group을 포함하고 있는데, 이는 알칼리 조건하에서 쉽게 가수분해(saponification)된다. 시멘트 중의 Ca(OH)₂의

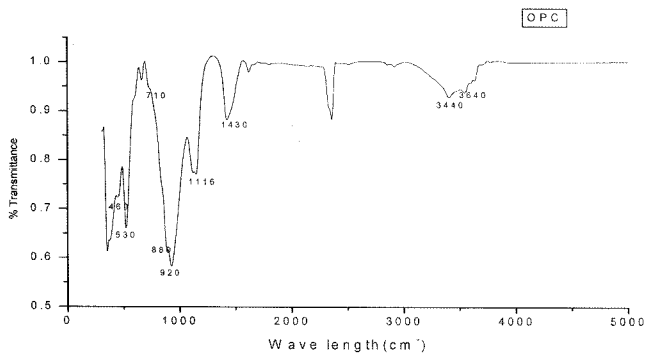


Fig. 4. FT-IR spectrum of OPC in KBr pellet.

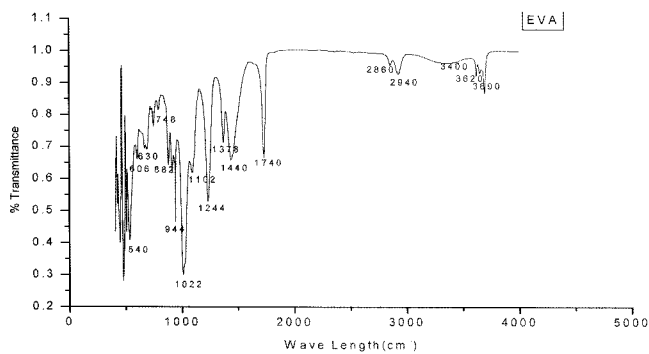
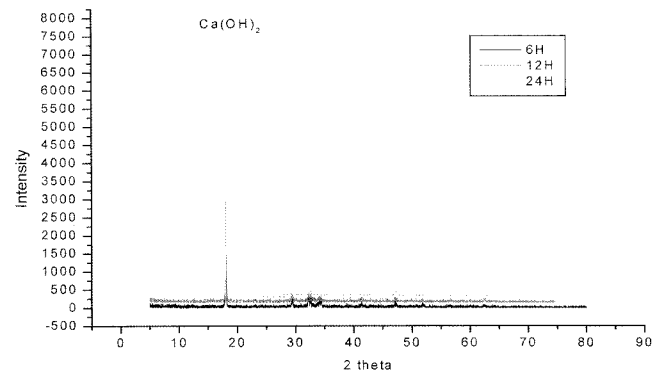
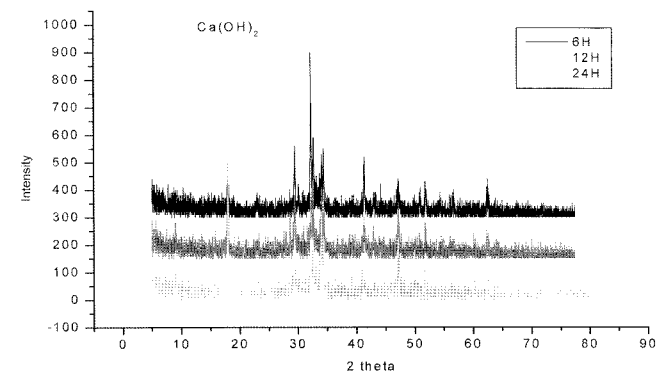


Fig. 5. FT-IR spectrum of EVA powder polymer in KBr pellet.

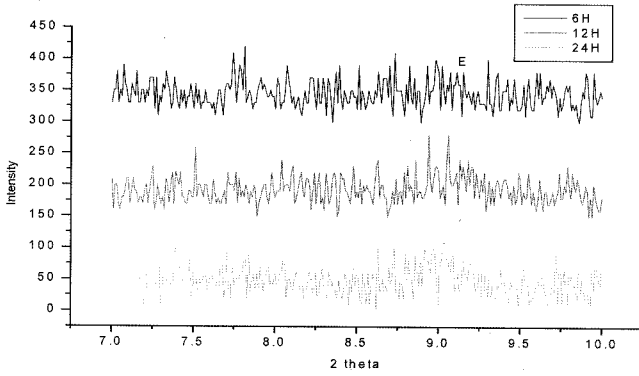


(a) XRD of OPC

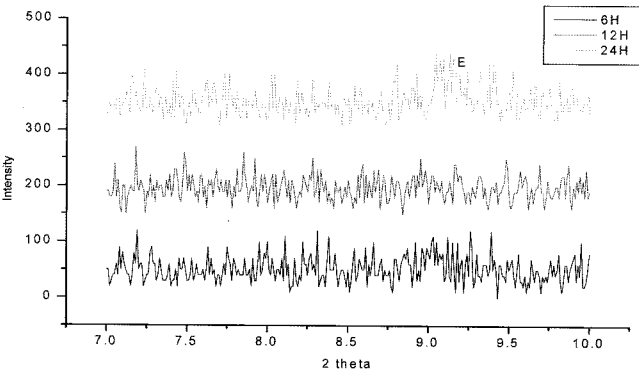


(b) XRD of OPC with 20 wt% EVA powder polymer

Fig. 7. XRD of Polymer-Cement composite(P/C ratio(%)=0, 20)



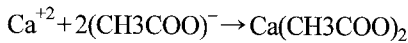
(a) XRD of OPC



(b) XRD of OPC with 20 wt% EVA powder polymer

Fig. 8. XRD of Polymer-Cement composite(P/C ratio(%)=0, 20)

포화용액 중에 분산되면, acetate anion(CH₃COO)⁻은 시멘트 중에서 용해되어 나온 Ca²⁺ 이온과 쉽게 반응하게 된다. 이 반응에 의해 calcium acetate가 생성된다.



FT-IR 분석 결과 나타난 1558~1568 cm⁻¹의 bands는 폴리머시멘트 페이스트에서 carboxylate anion(-COO⁻)을 나타낸다. 그러나 1740~1742 cm⁻¹의 bands가 존재하는 것은 가수분해가 완전하지 않은 것을 뜻한다. 따라서 EVA계 폴리머를 사용한 폴리머시멘트 재료의 수화 지연은 상온에서, 수용액 중에 acetate anion(CH₃COO)⁻의 생성에 의한 것이라 판단된다.

Figs. 7, 8에 XRD 분석결과를 나타내었다. Fig. 7은 OPC의 수화물 및 OPC에 폴리머 20 wt% 혼입된 수화물의 XRD 결과이며, Fig. 8은 Fig. 7에서 ettringite 부분만 확인하기 위한 분석결과이다. XRD 결과를 보면 폴리머를 첨가하지 않은 OPC 경우, 초기에는 Ca(OH)₂ peak가 미약하고, 24시간 경과 후에는 강한 Ca(OH)₂ peak가 생성되었음을 알 수 있다. 또한 Fig. 8의 ettringite 생성에 대해서도 일반적인 OPC의 경우 24시간까지 ettringite의 생성이 원활함을 알 수 있다. 그러나 폴리머를 첨가한 시료의 경우 수화 초기부터 ettringite의 생성이 거의 나타나지

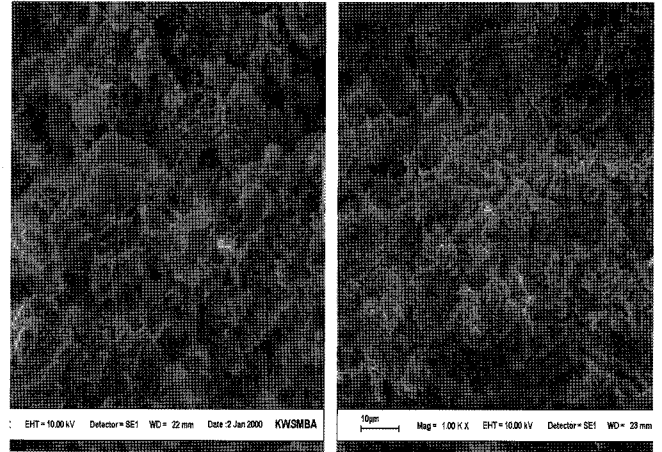


Fig. 9. Hydrates of OPC at 24 h.

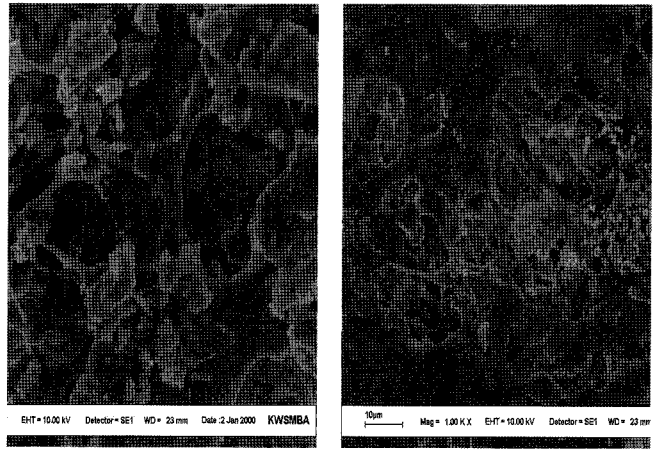


Fig. 10. SEM of Polymer-Cement composite(P/C ratio,% = 20)

않음을 알 수 있다. 이는 OPC의 경우와는 달리 폴리머가 혼입된 cement의 경우, 폴리머 중의 acetate group에 의해 Ca²⁺ ion의 소모로 인하여 sulfate 이온이 ettringite 생성에 기여하지 못하게 되고, 따라서 ettringite 결정의 성장이나 핵의 성장을 지연시키기 때문인 것으로 판단된다. Sulfate ion의 잔류는 Fig. 6의 1130 cm⁻¹ bands에서도 확인할 수 있다.

Figs. 9, 10에 SEM 분석결과를 나타내었다. Fig. 9는 일반 OPC 수화물의 재령 24시간에서의 SEM 결과이며 Fig. 10은 OPC에 폴리머 20 wt% 혼입된 재령 24 시간에서의 필름형성을 보여준 것이다. Fig. 9의 경우 전형적인 OPC 수화물의 상태를 나타내고 있으며, 폴리머 20 wt% 첨가한 Fig. 10의 경우 폴리머에 의한 필름의 형성모습을 잘 나타나고 있다.

본 연구 결과, 폴리머시멘트 비가 증가할 수록 점도가 상승하고 Ca²⁺ ion 외 각종 이온의 용출저하가 폴리머시멘트 복합체에서 수화를 지연시키는 주 원인이며, 또 다른 원인으로 EVA의 일부 가수분해로 acetate가 Ca²⁺ ion

과의 반응에 의해 calcium acetate를 생성함으로써 sulfate ion과의 반응에 기여할 Ca^{2+} ion을 소모함으로써 수화가 지연이 되는 것으로 판단된다. 아울러 Ca^{2+} ion의 용출량 저하가 단순한 점도의 상승에 기인한 것인지, acetate와의 반응에 소모됨으로서 반응을 저하로 인한 것인지는 좀 더 정확한 규명이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

폴리머시멘트에서 EVA계 폴리머를 혼입한 OPC의 초기 수화거동에 대해 연구한 결과는 다음과 같다.

EVA계 폴리머의 혼입에 의해 수화가 지연되며, 수화의 지연은 폴리머시멘트 페이스트의 점도상승에 의한 이온 용출 양의 차이와 cement paste에서 용출되는 Ca^{2+} ion과 acetate group과의 반응으로 sulfate ion과의 반응에 참여할 Ca^{2+} ion이 소모되기 때문인 것으로 판단되며, 이때 화학 반응에 의해 생성되는 물질은 calcium acetate 종류인 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. Z. Su, J.A. Larbi and J.M.J.M. Bijen, "The Interface between Polymer-modified Cement Paste and Aggregates," *Cem. Concr. Res.*, **21** 983-90 (1991).
2. Y. Ohama, "Polymer-based Admixtures," *Cem. Concr. Compos.*, **20** 189-212 (1998).
3. Y. Ohama, "Properties of Polymer-modified Mortars Using Powdered Emulsion," pp. 319-320, *Polymer Concrete: Use, Materials, and Properties*, Publication SP-89, American Concrete Institute, Detroit, 1985.
4. V.R. Riley, and I. Razl, "Polymer Additives for Cement Composites ; A Review," *Composites(Guildford)*, **5** [1] 27-33 (1974).
5. H. Hashimoti and Y. Ohama, "Effect of Curing Methods on Strengths of Polymer-modified Concretes," *J. of College of Eng., Nihon Univ., Serise, A.*, **9** 113-19 (1978).
6. S.N. Pareek, Y. Ohama, and K. Demura, "Adhesion Mechanism of Ordinary Vement Mortar to Mortar Substrates by Polymer Dispersion Coatings," pp. 442-50, *Proceeding of the 6th International Congress on Polymer in Concrete*, Beijing, 1990.
7. Y. Ohama, K. Demura, and Y. Jo, "Adhesion of Epoxy Modified Mortars without Hardener," pp. 1358-63, *4th Japan International SAMPE Symposium*. Tokyo, 1995.
8. Y.K. Jo, W.S. Jeon, and Y.S. Soh, "An Experiential Study on the Effect of Curing Conditions on Improvement in Strength of Polymer Modified Mortar," *Review of Architecture and Building Sci.*, **14** [3] 335-44 (1998).
9. Wan-Ki Kim, "Development of Polymer Cement Mortar Modified with Redispersible Powder Polymer(in Jpn.)," pp. 3-136, Ph. D. Thesis, Japan University, Japan, 1997.
10. D.A. Silva, V.M. John, J.L.D. Ribeiro, and H.R. Roman "Pore Size Distribution of Hydrated Cement Pastes Modified with Polymers," *Cem. Conc. Res.*, **31** 1177-84 (2001).
11. P.-H. Park, "A Study on the Adhesives Properties of Wood Flooring based on Polymer Cement(in Korean)," *Review of Architecture and Building Science*, **21** [2] 471-74 (2001).