

## 소수성 증진을 위한 PMHS 유액 혼입 시멘트 복합체의 미세구조 분석

김영환<sup>1</sup>, 오홍섭<sup>2\*</sup>

### Microstructure Analysis of Cement Composite containing PMHS Emulsion to Improve Hydrophobic

Younghwan Kim<sup>1\*</sup>, Hongseob Oh<sup>2</sup>

**Abstract:** For developing the durable eco-concrete, water-repellent and hydrophobic emulsion were prepared by stirring and mixing polymethyl hydrosiloxane and polyvinyl alcohol. After adding the PMHS emulsion cement paste, the hydration reaction characteristics and the change in chemical composition were analyzed through BSE and EDS analysis, and the micropores were evaluated by MIP test. Cement mixed with PMHS emulsion was analyzed to increase the hydration reactivity and to decrease the capillary porosity, but it was found that the capillary porosity varies depending on the degree of dispersion of the emulsion in the cement paste. In the case of the emulsion containing metakaolin, there was little difference in hydration degree and porosity from the case of using only the PMHS emulsion. However, when the cement surface was coated with PMHS emulsion, the contact angle was found to increase significantly compared to OPC, and it was analyzed that especially when PVA fiber was used together, it changed to a hypohydrophobic surface.

**Keywords:** Capillary porosity, Cement paste, Contact angle, Hypohydrophobic surface, PMHS emulsion

## 1. 서론

콘크리트는 수화작용에 의해 생성되는 수화생성물에 의해 미세공극이 충전되어 충분한 수밀성을 갖게 되나, 환경오염, 염화물의 침투, 동결융해 등에 의하여 시간이 경과함에 따라 전체적인 내구성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.[Dai et al, 2010; Lee et al, 2013] 또한 해양구조물이나 극한환경 콘크리트 등과 같이 고도의 수밀성이 요구되거나 오염물질의 부착이 염려되는 콘크리트 구조에서는 표면에서부터 수분 침투성을 억제할 수 있는 고내구성의 콘크리트가 필요하게 된다.[Park et al 2019; Wong et al 2015]

수분침투 또는 표면의 오염을 억제할 수 있는 과소수성 단면의 콘크리트를 제작하기 위해서는 콘크리트 표면의 미세공극을 극소화하고, 표면 거칠기를 높여 발수 능력을 향상시키는 방법을 사용할 수 있다.[Almusallam et al, 2003; Medeiros and Helene;2008]

소수성의 정의는 표면에 맺히는 물방울의 형태로 정의하게

되며, 보통의 콘크리트 표면에는 50°이하의 접촉각이나, 물방울이 형성되지 않는 것이 일반적이다. 소수성 콘크리트는 실록산계 화합물을 콘크리트 표면에 도포하고 물방울을 일정 높이에 낙하시키는 Droplet 실험 후, 물방울과 표면의 접촉각이  $90^\circ < \theta < 120^\circ$ 이면 소수성,  $120^\circ < \theta < 150^\circ$ 은 과소수성,  $150^\circ < \theta$ 은 초소수성 표면으로 정의된다.[Ramachandran et al 2016]

복합재 표면의 발수 또는 방수를 위해서는 일반적으로 실록산계 혼화제를 활용하는 경우가 많으며, 폴리메틸 하이드로 실록산(Polymethyl Hydro Siloxane, 이하 PMHS) 계열의 중합체가 많이 사용되고 있다. 그러나 실록산을 콘크리트에 적용하기 위해서는 분산성과 수용성을 위해 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol surfactant, 이하 PVAS) 등과 합성하여 적용하게 된다.[Flores-Vivian et al., 2013; Ramachandran et al, 2015]

소수성 콘크리트를 위한 연구로서 Herb 등(2015)은 실란계와 실록산계의 기본 두 단계의 반응을 정리하였다. 첫 번째 단계에서 ‘가수 분해’는 알콕시 그룹을 알칼리 또는 유기 화합물과 같은 특정 촉매에 의해 하이드록시 그룹으로 대체하고, 두 번째 단계에서 ‘응축’은 Si-O-Si의 결합으로 반응하는 것으로 분석하였다.

Sobolev et al(2013)은 PMHS와 PVA Fiber 및 메타카올린을 혼입한 콘크리트 시험체를 압축강도 및 휨 강도 특성을 평

<sup>1</sup>정희원, 경상국립대학교 토목공학과 박사과정

<sup>2</sup>정희원, 경상국립대학교 토목공학과 교수

\*Corresponding author: opera69@chol.com

Department of Civil Engineering, Gyeongsang National University, 33, Dongjin-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2021년 3월 31일까지 학회로 보내주시면 2021년 4월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

가하였다. 압축강도 시험 결과는 메타카올린 혼입 여부에 따른 시험체 중 메타카올린을 혼입한 시험체가 높은 압축강도를 성능을 확인할 수 있었으며, 또한 휨 강도 시험 결과는 기존 콘크리트에 비교하여 메타카올린을 혼입한 시험체가 높은 휨 강도를 성능이 확인하였다.

Flores-Vivian et al(2013)은 콘크리트 표면에 메타카올린 또는 나노실리카폼 입자를 도포하여 나노 크기의 미세돌기를 형성시킴으로서 초소수성 표면으로 변화시키는 역할을 하는 것으로 확인하였다. 또한 Muzenski et al(2015)은 일정 정도의 응집도를 갖는 0.8~1.2 $\mu\text{m}$  크기의 메타카올린 미립자가 물방울의 접촉각을 향상시키는 것을 발견하였다. Oh(2018)는 PMHS와 메타카올린과 PVA섬유와 경소마그네시아를 사용하여 제작한 소수성 화합물을 시멘트 모르타르에 혼입한 후 미세공극의 크기가 감소하거나 없어지는 것을 실험적으로 분석하였으며, 모르타르 혼입만으로도 일부 소수성표면이 활성화되는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 소수성 콘크리트에 적용하기 위하여 PMHS 유액을 직접 혼합, 제조하였으며, 유액에 의한 시멘트 페이스트의 미세구조 특성 변화를 실험적으로 분석하고자 하였다. 이를 위하여 PMHS와 메타카올린 PVA 섬유 혼입 유무에 따른 수화반응 특성과 미세공극의 감소 특성, 그리고 Droplet 실험에 의한 접촉각의 변화 등을 실험적으로 평가하였다.

## 2. 실록산 유액 및 시멘트 시편 제조

### 2.1 소수성 PMHS 유액 제조

PMHS 유액(emulsion)은 폴리메틸 하이드로실록산(Polymethyl hydrogen siloxan)과 폴리비닐 알콜 계면활성제(Polyvinyl alcohol surfactant)를 혼합하여 제조하였으며, 재료의 특성은 Table 1에 정리하였다.

유액은 상온 23 $\pm$ 3 $^{\circ}\text{C}$ 에서 증류수에 PVAS(Polyvinil Alcohol Surfactant)를 혼입한 후 교반기를 사용하여 1000rpm으로 10분 교반 후 90 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40분간 교반하였다. 교반속도는 1000~

**Table 1** Chemical properties of polymethyl hydrogen siloxane and polyvinyl alcohol surfactant

Specification	Polymethyl hydrogen siloxane	Polyvinyl alcohol surfactant
Chemical formula	(CH <sub>3</sub> OSi) <sub>n</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OSi <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>x</sub>
Viscosity	17-25 cps	11.6 - 15.4 cps
pH	7.0	5.0 - 7.0
Density	1.06 g/cm <sup>3</sup> at 25 $^{\circ}\text{C}$	1.19-1.31 g/cm <sup>3</sup>
Boiling point	-	228 $^{\circ}\text{C}$
Flash point	>200 $^{\circ}\text{C}$	-

10,000rpm 사이로 변화시킴에 따라 유액의 성질이 변화하게 되며, 본 연구에서는 교반 속도를 1000rpm으로 고정하여 혼합하였다. 용액을 상온 23 $\pm$ 3 $^{\circ}\text{C}$ 에서 PMHS을 혼입하여 10분 교반 하면서 표면 소수성을 향상시키기 위하여 변수에 따라 PMHS 교반 시 5g/L 용량의 Table 2와 같은 성분의 메타카올린을 혼입하였다.

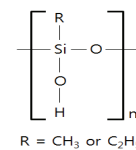
교반된 실록산 유액의 화학구조는 Fig. 1과 같으며, 실록산의 발수효과와 폴리비닐알코올의 계면활성 특성에 의해 표면에 접촉한 물의 표면장력을 극대화시키게 된다. Table 3의 실험변수에서 일반 소수성 유액은 PMHS-H으로 나타내었으며, 메타카올린을 혼입한 용액은 PMHS-MK로 표현하였다. 실록산의 비율에 따른 PMHS용액의 특성변화를 관찰하기 위해서 PMHS용액에 실록산을 각각 0.25, 0.3%의 비율로 혼입하고, PMHS0.25와 PMHS0.3으로 표시하였다.

### 2.2 시편제작 및 실험 변수

시멘트 페이스트에 사용되는 시멘트는 1종 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였으며, 워커빌리티의 개선을 위해 모든 시멘트 배합에 고성능감수제(Superplasticizer, SP)를 사용하였고, 배합비는 Table 4에 정리하였다. PMHS 유액을 혼입하여 배합된 시멘트 페이스트는 미세구조를 파악하기 위하여 X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD), 후방 산란 전자(Backscattered Electrons, BSE), 에너지분산 분광분석 (Energy Dispersive X-Ray, EDX)을 실시하였으며, 미세공극정도를 수은압입법(Mercury

**Table 2** Chemical composition of metakaolin

	Chemical Composition(%)					Density	Finess (cm <sup>2</sup> /g)	LOI (%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO			
MK	52.0	40.0	3.0	1.2	0.5	2.59	10,000	-



**Fig. 1** Chemical structure of PMHS emulsion

**Table 3** Mix proportion of hydrophobic admixture

	Polymethyl Hydro Siloxane(%)	Polyvinil Alcohol Surfactant(%)	MetaKaolin(%)
PMHS0.25	25	4.4	0
PMHS0.3	30	4.4	0
PMHS0.25-MK	25	4.4	0.5
PMHS0.3-MK	30	4.4	0.5

Intrusion Porosimetry, MIP) 시험을 통하여 평가하였다. 그리고 표면의 소수성 향상을 위해 직경 12 micron, 길이 3mm의 PVA 섬유를 PMHS 유액에 3% 혼합하여 시멘트 페이스트 표면에 1회 도포한 후 접촉각을 측정하였다.

**Table 4** mix variables of cement paste with hydrophobic admixture

	W/B(%)	PMHS-H(%)	PMHS-MK(%)	SP
OPC	0.3	-	-	0.125
PMHS0.25-H0.25	0.3	0.25		0.125
PMHS0.25-H0.5	0.3	0.5		0.125
PMHS0.25-MK0.25	0.3		0.25	0.125
PMHS0.25-MK0.5	0.3		0.5	0.125
PMHS0.3-H0.25	0.3	0.25		0.125
PMHS0.3-H0.5	0.3	0.5		0.125
PMHS0.3-MK0.25	0.3		0.25	0.125
PMHS0.3-MK0.5	0.3		0.5	0.125
PMHS0.25-H-S	0.3	surface		0.125
PMHS0.25-MK-S	0.3		surface	0.125
PMHS0.3-H-S	0.3	surface		0.125
PMHS0.3-MK-S	0.3		surface	0.125

### 3. 미세구조분석

#### 3.1 수화도 및 미세구조분석

소수성 유액을 혼입된 시멘트 페이스트의 수화반응 특성은 주사현미경(MIRA3 TESCAN)을 이용하여 시편의 진공상태를 유지한 후 BSE 모드에서 2차원 그레이스케일 이미지를 촬영하였으며, BSE 이미지상 공극과 수화물을 Table 5와 같이 시각화한 후 수화도는 Table 6의 순서에 따라 분석하였다.

분석시 SEM HV(High Voltage)는 15kV, 배율은 1000x, 화소(resolution)는 0.5736um/pixel, WD(Working Distance)는 10mm, 그레이스케일 범위는 0~255로 설정하였으며, 분석 결과는 Table 5에 변수별로 정리하였다. 실록산 혼입 시멘트 페이스트의 수화도는 BSE 분석을 결과로부터 Eq. 1의 방법으로 산정하였다.

$$HD = \frac{A_H}{A_T - A_P} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서  $A_H$ 는 수화된 시멘트 페이스트 픽셀들의 면적,  $A_T$ 는 전체 이미지 면적,  $A_P$ 는 공극에 해당하는 면적이다.

**Table 5** SEM-BSE Images after binarization process(Void: Red, Hydrate: White, Unhydrate: Yellow)

Specimen	OPC		PMHS0.3-H0.25		PMHS0.3-H0.5		PMHS0.3-MK0.25		PMHS0.3-MK0.25	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										

BSE 분석결과 공극, 수화물, 미수화물에 해당하는 픽셀을 각각 빨강, 흰, 노랑으로 구분하여 가시화하였으며, 처리된 사진으로부터 공극과 수화물 픽셀의 비율을 분석하여 공극률과

**Table 6** SEM-BSE analysis procedures for assessment of the degree of hydration

Gradient image	As the first step of edege detection, oblique image changes for boundary separation between voids and paste
Image opening	Remove the ambiguous pixels at the boundary between the paste and voids in the previous step.
Image eroding	Eroding step to completely remove pixels corresponding to the cement paste in the image
Reconstruction	Algorithm to restore binarized image for reference Opening Image
Re-opening	After reconstruction, applying the hole filling algorithm for the remaining holes in the binarized image and the opening algorithm for the overlapping pixels remaining at the boundary reconstruction

수화도로 Table 7에 정리하였다. 공극률과 수화도 분석시 차이가 많은 결과는 배제하고 분석하였으며, 미세단면의 공극과 수화도가 분석된 것이기 때문에 OPC와 비교하여 PMHS 유액의 분산 정도에 따라 공극률과 수화도의 편차가 발생하는 것으로 나타났다.

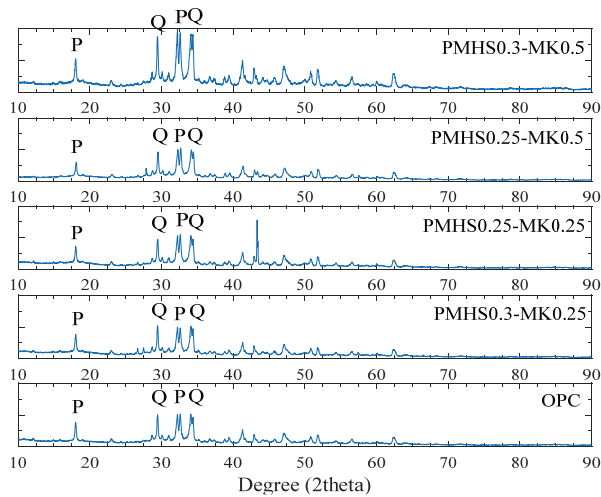
PMHS 유액의 발수와 계면활성 성분이 수분과 공극을 쪼개고 분산시키는 역할을 함으로서 전반적으로 공극률이 낮아지고 수화활성도가 미세하게 증진된 것으로 판단된다. 메타카올린이 추가된 PMHS-MK 계열은 포졸란 반응에 영향을 줄 수 있을 정도로 메타카올린의 양이 첨가되지는 않았기 때문에 PMHS와 유사한 결과를 나타내었다.

각 변수들에 대하여 XRD 분석을 실시하였으며, 분석시 전압은 40kv, 전류는 20mA, 회절각은 10°~90°으로 측정하였고, 실록산 및 메타카올린의 함유량에 따른 XRD 분석을 Fig. 2와 3에 나타내었다.

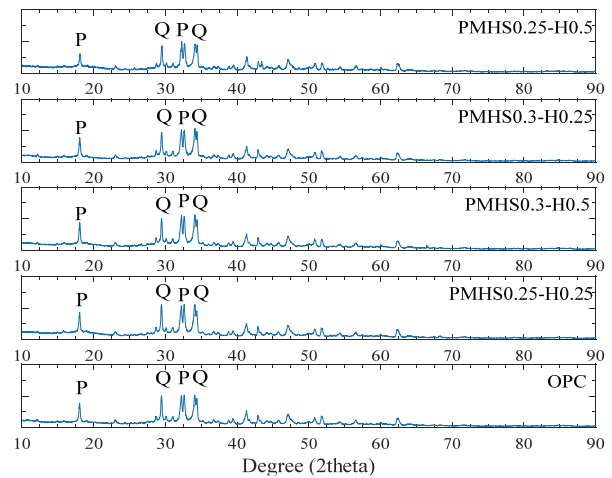
시험 XRD 분석 결과를 P는 portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>), Q는

**Table 7** Void ratio and hydration degree of cement paste contained with hydrophobic admixture from BSE images analysis

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Avg	StDev
OPC	pore ratio	23.63	21.79	20.90	21.45	20.83	20.66	18.09	20.97	19.45	18.16	20.51	1.67
	hydration degree	38.30	40.67	39.01	38.97	39.94	40.31	39.33	38.28	39.52	38.48	39.33	0.83
PMHS0.3-H0.25	pore ratio	34.51	36.39	17.59	18.91	13.45	11.83	12.20	13.87	15.90	11.02	14.35	2.85
	hydration degree	52.72	54.73	52.21	81.51	34.43	32.66	34.49	26.31	29.87	22.37	41.59	11.01
PMHS0.3-H0.5	pore ratio	20.81	21.82	13.16	34.32	12.07	22.13	23.15	17.91	23.45	21.15	19.84	3.87
	hydration degree	39.00	37.50	38.19	49.05	63.74	39.65	41.99	34.75	35.93	32.63	41.23	9.09
PMHS0.3-MK0.25	pore ratio	35.23	22.30	23.77	19.00	14.95	18.16	23.83	21.73	22.92	13.41	20.01	3.86
	hydration degree	64.83	34.85	35.18	32.21	30.66	32.99	36.90	33.53	34.66	41.75	37.76	9.98
PMHS0.3-MK0.5	pore ratio	16.94	11.59	16.33	15.71	18.61	27.02	22.74	21.56	21.12	15.72	18.73	4.43
	hydration degree	38.16	34.05	34.38	34.35	36.55	54.76	61.11	65.37	47.64	29.87	43.63	12.7



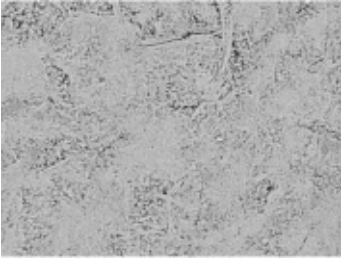
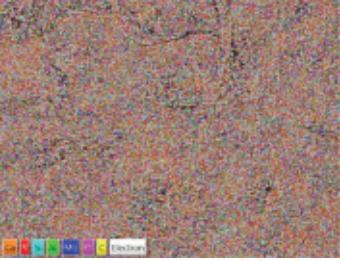
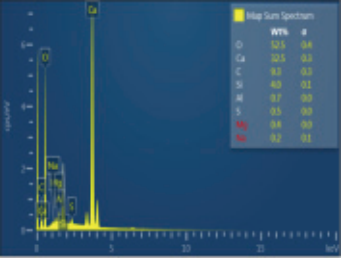
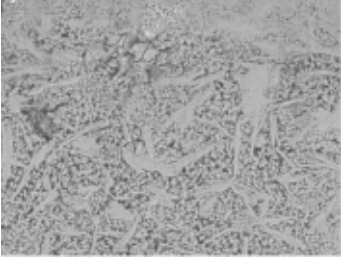
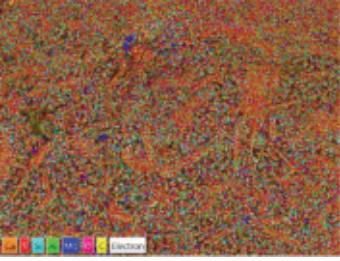
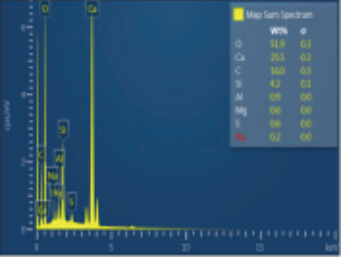
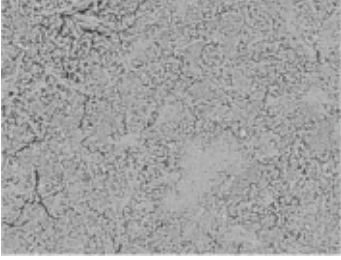

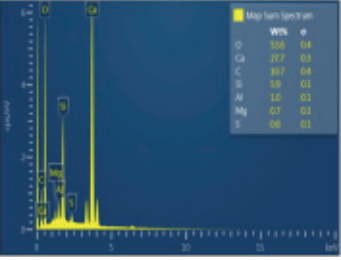
**Fig. 2** XRD analysis results according to the MK content



**Fig. 3** XRD analysis results according to the siloxane content



**Table 8** EDS analysis of cement paste with hydrophobic emulsion

	Electron Image	EDS Layered Image	Map Sum Spectrum
OPC			
PMHS0.3-H0.5			
PMHS0.3-MK0.5			

Quartz(SiO<sub>2</sub>)로 나타내었다. Fig. 2의 XRD 분석결과 실록산 비율이 0.3 상태에서 메타카올린 함유량이 높을수록 SiO<sub>2</sub>와 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>)이 증가하는 경향을 보였으며, 실록산 비율이 0.25%인 경우는 특별한 차이가 없는 것으로 분석되었다. OPC와 비교시 메타카올린 적용으로 포졸란 반응이 PMHS0.3-MK0.5에서 가장 두드러지게 나타났으며, 실록산과 PVA에 의하여 수화반응이 활성화된 것으로 판단된다. Fig. 3의 XRD 분석결과, 변수별 SiO<sub>2</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 Intensity는 유사하게 분석되었다.

OPC와 메타카올린 함유량에 따른 소수성 시멘트 페이스트의 원소의 상대 비율 등을 분석하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 BSE 시험과 동일한 시편으로 진행하였으며, Electron Image, EDS Layered Image, Map Sum Spectrum을 Table 8에 나타내었다. 분석결과 XRD와는 다르게 OPC 대비하여 PMHS 배합이 비교적 많은 양의 규소(Si)와 황(S)과 마그네슘(Mg)성분이 다량 확인되어 수화활성도가 상대적으로 높은 것을 간접적으로 확인할 수 있다.

### 3.2 MIP 분석

실록산계 혼화제는 콘크리트에서 염화물이온의 침투를 억제

기능을 발휘할 수 있을 것으로 판단되며, 재료의 수화에 따른 기공구조 특성 및 공극률을 MIP로 분석하였다. Micromeritics사 AUTOPORE IV 9500 장비를 사용하였으며 압력은 최소 0.1에서 최대 60,000psia으로, 접촉각은 130°, 수은 표면장력은 485 dines/cm를 사용하였다. 공극의 크기 및 분포를 측정을 위해 Washburn equation 사용하였으며, 공극의 모양을 실린더형 모세관으로 정의하여 수은이 침투하는 공극의 크기를 다음의 식으로 산정하였다.

$$D = \frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad (2)$$

여기서 P는 수은 압입 압력(psia),  $\gamma$ 는 수은의 표면장력(dines/cm)  $\theta$ 는 고체와 수은의 접촉각(degrees), D는 공극직경( $\mu\text{m}$ ).

또한 모세관 공극의 총 체적이  $V_t$ 이고 총 표면적이  $S_t$ 이면, 이들의 관계로부터 모세관 공극의 평균직경  $D_o$ 를 식(3)과 같이 구할 수 있다.

$$D_a = \frac{4V_t}{S_t} \quad (3)$$

공극률 분석 결과는 Fig. 4와 Table. 9에 정리하였다. 공극크기는 OPC와 비교하여 PMHS-H 계열은 전반적으로 작은 것으로 분석되었으나, PMHS-MK 계열에서는 PMHS0.25-MK0.25의 공극직경의 최빈값의 OPC와 유사하나 평균공극의 크기는 다소 큰 것으로 분석되었다.

공극률은 PMHS0.25-H0.5와 PMHS0.3-MK0.5가 상대적으로 높고, PMHS0.3-H0.25가 OPC와 비교하여 공극률이 낮게 분석되었다. 전체 critical porosity를 비교한 결과 대부분의 변수에서 70nm 정도의 공극직경에서 critical porosity가 나타났다. PMHS0.25-MK0.25 변수에서 가장 낮은 공극직경에서 최빈도가 나타난 것으로 보아 이온 및 수분 이동 가능한 공극 연결성이 낮아짐에 따라 내구성이 높을 것으로 평가된다. MHS0.25-MK0.25와 PMHS0.3-MK0.25가 공극률이 OPC 대비 낮았으나, PMHS0.25-MK0.5와 PMHS0.3-MK0.5의 경우에 공극률이 OPC 대비 증가한 것으로 나타났다. 또한, OPC 대비 공극의 크기가 크게 분포한 것으로 보아 상대적으로 입자가 큰 메타카올린 이 콘크리트 공극구조에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

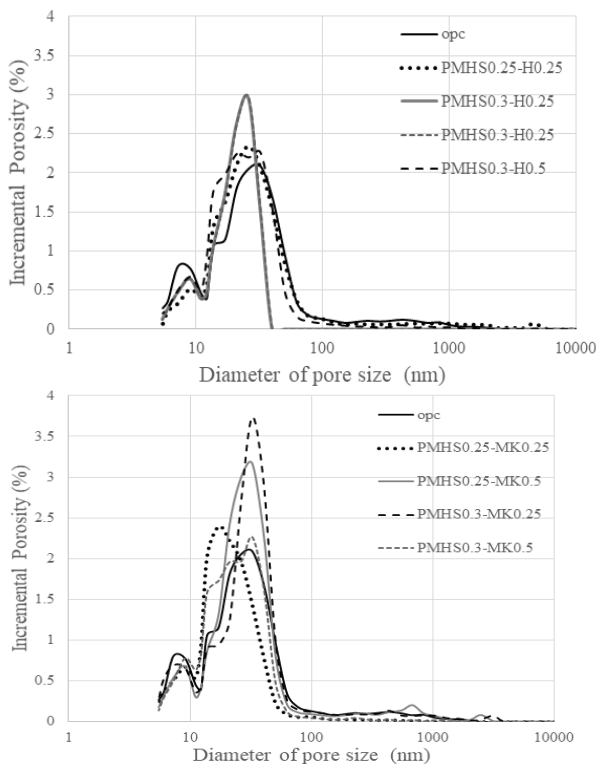


Fig. 4 Pore distribution based on the MIP results in terms of mercury intrusion

### 3.3 표면접촉각

PMHS 유액을 동일한 변수의 시멘트 페이스트 시험체 표면에 도포한 후 Droplet 실험을 통하여 표면 접촉각을 측정하였으며, 결과를 Table 10에 정리하였다. 시험변수에서 -P는 유액도포시 폴리비닐설폰(PVA Fiber)를 3% 혼입하여 도포한 것이다.

OPC 배합의 경우에는 물방울이 흡수되어 접촉각이 측정되지 않았으나, PMHS 유액을 도포한 변수에서는 모두 소수성 표면을 확보한 것으로 나타났으며, PVA 섬유가 첨가된 변수는 연잎효과 등에 의해 접촉각이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 메타카올린을 혼입한 경우에는 PMHS 혼입량에 따라 상반된 결과를 나타내어 영향이 크지 않은 것으로 나타났으나, 이는 메타카올린의  $10,000\text{cm}^2/\text{g}$  내외의 분말도가 표면의 연잎효과를 높이기에는 충분하지 않았기 때문인 것으로 판단된다. PMHS0.3-MK-P는 과소수성, PMHS0.3-H-P변수의 경우에는 초소수성 단계까지 증가한 것으로 확인되어 PMHS 유액을 활용한 방오 및 고내구성 콘크리트의 활용이 가능할 것으로 판단된다.

Table 9 Pore ratio from MIP results

	Pore ratio(%)
OPC	15.703
PMHS0.25-H0.25	15.672
PMHS0.25-H0.5	19.878
PMHS0.25-MK0.25	14.713
PMHS0.25-MK0.5	17.885
PMHS0.3-H0.25	12.219
PMHS0.3-H0.5	16.312
PMHS0.3-MK0.25	15.335
PMHS0.3-MK0.5	18.071

Table 10 Contact angle of cement paste surface coated with PMHS emulsion

	Contact angle
OPC	-
PMHS0.25-H-P	101.3°
PMHS0.25-H	98.5°
PMHS0.25-MK-P	121.6°
PMHS0.25-MK	111.0°
PMHS0.3-H-P	150.3°
PMHS0.3-H	107.7°
PMHS0.3-MK-P	130.7°
PMHS0.3-MK	102.1°

## 4. 결론

고내구성 친환경적 콘크리트를 개발하기 위하여 본 연구에서는 발수제로 사용되는 Polymethyl hydrogen siloxan(PMHS)과 계면활성제인 Polyvinyl alcohol surfactant(PVA)를 혼합한 화합물을 이용하여 소수성콘크리트를 개발하고자 하였다. 그리고 소수성 혼화제를 시멘트 페이스트에 혼입하여 미세구조의 변화와 도포시의 표면 접촉각을 실험적으로 분석하였다.

제조된 PMHS-PVA 혼화제를 시멘트 페이스트에 0.25%와 0.23% 혼입한 결과 발수효과와 계면활성 특성에 의하여 미세공극의 크기와 공극률이 감소하는 것으로 확인하였으며, 부분적으로 수화도가 향상되는 것으로 나타났다.

시멘트페이스트 표면의 조적도를 치밀화하고 공극을 충전하기 위한 목적으로 메타카올린을 소수성 혼화제에 혼합하였으나, PMHS-PVA만 사용한 경우와 비교하여 공극률과 수화도 등에서는 차이가 크지 않은 것으로 분석되었다.

페이스트 표면에 PMHS-PVA를 도포한 경우, 섬유와 메타카올린의 표면 형상의 거칠기를 향상시킴으로서 접촉각 120° 이상의 과소수성 표면으로 변화되는 것으로 나타났다. 따라서 과소수성 또는 초소수성 표면 형성을 통하여 해양구조물과 수리 구조물 등의 내구성향상을 위하여 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 2020년도 경남과학기술대학교 교원 연구활성화 지원 사업의 예산지원으로 수행되었으며 저자는 이에 감사드립니다.

## References

1. Almusallam, A. A., Khan, F. M., Dulaijan, S. U., and Al-Amoudi, O. S. B. (2003), Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability, *Cement and concrete composites*, 25(4-5), 473-481.
2. Dai, J. G., Akira, Y., Wittmann, F. H., Yokota, H., and Zhang, P. (2010), Water repellent surface impregnation for extension of

- service life of reinforced concrete structures in marine environments: the role of cracks, *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 101-109.
3. Flores-Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova, M. I., Nosonovsky, M., and Sobolev, K. (2013), Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete, *ACS applied materials & interfaces*, 5(24), 13284-13294.
4. Lee, H, Oh H., Sim J., and Zi G. (2013), An Experimental Study on the Multi-Deterioration Resistances of Concrete containing Waste-glass Sludge, *Journal of KOSHAM*, 13(2),067-074
5. Medeiros, M., and Helene, P. (2008), Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete, *Materials and Structures*, 41(1), 59-71.
6. Muzenski, S., Flores-Vivian, I., & Sobolev, K. (2015), Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications, *Cement and Concrete Composites*, 57, 68-74.
7. Oh, H. (2018), A Study on the Fundamental Mechanical Properties of Hydrophobic Cementitious Mortar using Silane Admixtures, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, 6(2), 79-86.
8. Park, M., Noh, J., & Lee, B. (2019), Porosity and Abrasion Resistance of Concrete Coated by Surface enhanced type Water Repellent, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 23(4), 31-36.
9. Ramachandran, R., Sobolev, K., and Nosonovsky, M. (2015), Dynamics of droplet impact on hydrophobic/icephobic concrete with the potential for superhydrophobicity, *Langmuir*, 31(4), 1437-1444.
10. Ramachandran, R., Kozhukhova, M., Sobolev, K., & Nosonovsky, M. (2016), Anti-icing superhydrophobic surfaces: Controlling entropic molecular interactions to design novel icephobic concrete, *Entropy*, 18(4), 132.
11. Sobolev, K., Nosonovsky, M., Krupenkin, T., Flores-Vivian, I., Rao, S., Kozhukhova, M., ... & Rivero, R. (2013), Anti-icing and de-icing superhydrophobic concrete to improve the safety on critical elements on roadway pavements (No. CFIRE 07-03), National Center for Freight and Infrastructure Research and Education (US).
12. Wong, H. S., Barakat, R., Alhilali, A., Saleh, M., and Cheeseman, C. R. (2015), Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash, *Cement and Concrete Research*, 70, 9-20.

Received : 11/25/2020

Revised : 01/07/2021

Accepted : 02/25/2021

---

**요 지 :** 고내구성 친환경 콘크리트를 개발하기 위하여 폴리메틸 하이드로실록산과 폴리비닐알코올을 교반, 혼합하여 발수 및 소수성화합물을 제조하였다. 시멘트페이스트에 혼합물을 첨가한 후 BSE와 EDS 분석을 통하여 수화반응 특성과 화학조성의 변화 정도를 분석하였으며, MIP 분석에 의해 미세공극을 평가하였다. PMHS 유액을 혼입한 시멘트는 수화반응성이 높아지고 모세공극률이 낮아지는 것으로 분석되었으나, 시멘트 페이스트내에서의 유액의 분산 정도에 따라 공극률의 편차가 발생하는 것으로 나타났다. 메타카올린을 혼입한 유액의 경우에는 PMHS 유액만을 사용한 경우와 수화도와 공극률에서 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 시멘트 표면을 PMHS 유액으로 도포한 경우의 접촉각은 OPC와 비교하여 크게 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 PVA 섬유를 같이 사용한 경우에는 과소수성 표면으로 변화되는 것으로 분석되었다.

**핵심용어:** 모세공극, 시멘트 페이스트, 접촉각, 과소수성표면, PMHS 유액

---