

오토클레이브양생에 의한 시멘트 혼화용 폴리머의 내구성

주명기^{1)*} · 이윤수¹⁾

¹⁾ 주성대학 콘크리트 보수보강재료 연구소

(2003년 7월 29일 원고접수, 2003년 10월 30일 심사완료)

Durability of Polymers for Cement Modifier in Autoclave Cure

Myung-Ki Joo^{1)*} and Youn-Su Lee¹⁾

¹⁾ Research Center for Repair & Rehabilitation Materials of Concrete, Juseong College, Cheongwon, 363-794, Korea

(Received July 29, 2003, Accepted October 30, 2003)

ABSTRACT

The purpose of this study is to make clear the durability of the polymer films formed in the autoclaved polymer-modified mortars and concretes. The polymer films prepared with polymer dispersions such as a styrene-butadiene rubber (SBR) latex, a poly (ethylene-vinyl acetate)(EVA) emulsion and a polyacrylic ester (PAE) emulsion for polymeric admixtures are exposed to autoclaving at 180°C in temperature and 1.01 MPa in vapor pressure, and subjected to tensile test and infrared spectroscopy. The durability of the polymer films is evaluated from the application of autoclaving to the polymer films under saturated Ca(OH)₂ solution immersion causes no degradation for SBR films and a significant degradation due to the saponification of the polymers for EVA and PAE films. Accordingly, in the application of autoclaving to polymer-modified mortars and concretes, it is suggested that SBR-modified mortars and concretes are hardly degraded but EVA- and PAE-modified mortars and concretes are markedly degraded by the saponification of the polymers.

Keywords : autoclaving, polymer-dispersion for polymeric admixture, tensile behavior, infrared spectroscopy, durability polymer film, saponification

1. 서 론

일반적으로 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트는 시멘트의 수화와 폴리머 필름의 형성이 동시에 진행하여 폴리머 필름의 망상구조로 강화된 매트릭스상, 즉 co-matrix상이 형성된다^{1,2)}. 이 때문에 폴리머 필름의 형태 및 성질은 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 성질에 크게 영향을 미친다.^{3,5)} 통상, 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트에 적용되는 양생방법인 습윤양생 후 건조양생이나 건조양생의 경우 내부에 형성되는 폴리머 필름의 내구성은 거의 문제가 되지 않는다. 그러나 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트에 오토클레이브양생을 적용할 경우에는 폴리머 필름이 180 °C, 1.01 MPa의 고온 고압에 폭로되므로 내구성에 관해서 충분히 검토할 필요가 있다.

기존의 연구⁶⁻⁸⁾에 의하면 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트에 오토클레이브양생을 적용했을 경우 SBR혼입

폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 강도 등의 제성질은 양호하지만, EVA 및 PAE 혼입 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 강도 특성은 매우 불량하였다.

따라서 본 연구에서는 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트에 오토클레이브양생을 적용했을 경우에 이들의 강도 특성이 폴리머 필름의 내구성에 기인되는 것이라 판단하여 이를 구명할 목적으로 시멘트 혼화용 폴리머 디스퍼전으로부터 제작한 폴리머 필름을 오토클레이브양생을 실시하여 그 내구성을 기초물성 및 적외흡수 스펙트럼의 변화로부터 실험적으로 구명하였다.

2. 사용재료

시멘트 혼화용 폴리머 디스퍼전으로서는 JIS A 6203 (시멘트 혼화용 폴리머 디스퍼전 및 재유화형 분말수지)에 규정한 스티렌 부타디엔 고무 (SBR) 라텍스, 에틸렌 초산 비닐 (EVA) 및 폴리 아크릴산 에스테르 (PAE) 에멀전을 사용하였다. 폴리머 디스퍼전의 성질은 Table 1과 같다.

* Corresponding author

Tel : 043-210-8232 Fax : 043-210-8373

E-mail : joomyk@hanmail.net

Table 1 Properties of polymer dispersions

Type of polymer dispersion	Density (20 °C)	pH (20 °C)	Viscosity (20°C, MPa · s)	Total solids (%)
SBR	1.02	9.4	64	44.7
EVA	1.07	5.2	1218	44.0
PAE	1.06	9.8	49	47.0

3. 실험방법

3.1 공시 폴리머 필름의 제작

수평으로 놓은 유리판 위에 폴리에스테르 시트를 붙이고 그 위에 200×200×1 mm의 거푸집 중에 크기 74 μm의 금판에 여과시킨 폴리머 디스퍼전 30g을 부은 후 1일 30 °C에서 바람이 닿지 않도록 건조하였다. 건조 후에 폴리에스테르 시트로부터 폴리머 필름을 떼어낸 후 5일 건조 [20 °C, 60% (RH)]하여 공시 폴리머 필름을 제작하였다.

3.2 최저조막온도의 측정

JIS K 6828 (합성수지 에멀전의 시험방법)에 의해서 공시 폴리머 필름의 최저 조막온도를 측정하였다.

3.3 유리전이온도의 측정

JIS K 7121 (플라스틱의 전이온도 측정방법)에 의하여 공시 폴리머 필름의 유리전이온도를 측정하였다.

3.4 인장특성 시험

JIS K 6251 (가황고무의 인장시험방법)에 준하여 속도 50 mm/min로 공시 시험체의 인장특성 시험을 행하고 인장강도 및 신장률을 구하였다.

3.5 오토클레이브양생에 의한 성능저하시험

3.5.1 오토클레이브양생

공시 폴리머 필름을 Ca(OH)₂의 포화용액 중에 미 침지

또는 침지 상태로 오토클레이브 중에 넣어 승온속도 60 °C/h로 180 °C까지 온도를 올려 7시간을 유지한 후 상온까지 온도를 낮추었다.

3.5.2 인장특성 시험

오토클레이브양생 후 공시 폴리머 필름의 인장특성 시험을 행하여 인장강도 및 신장률을 구하였다.

3.5.3 적외분광분석

오토클레이브양생 전후의 공시 폴리머 필름에서 톨루엔으로 추출시킨 시료에 관해서 적외분광 광도계를 이용하여 박막법에 의해서 파수 4000~600 cm⁻¹범위의 적외흡수 스펙트럼을 측정하였다.

4. 시험결과 및 고찰

Table 2는 SBR, EVA 및 PAE 필름의 기초 물성을, Table 3은 오토클레이브양생 전후의 SBR, EVA 및 PAE 필름의 특성을 나타낸 것이다. Table 4는 오토클레이브양생 전후의 폴리머 필름의 상태를 나타낸 것이다. 기초 물성을 비교해 보면, SBR, EVA 및 PAE 필름의 최저 조막온도, 유리전이온도 및 인장강도는 폴리머 3종류 사이에 뚜렷한 차이는 없었으나, SBR 및 EVA 필름의 신장률은 같은 정도였고, PAE 필름의 신장률은 SBR 및 EVA 필름의 약 1/2이하로 나타났다.

Ca(OH)₂의 포화수용액 미침지상태에서의 오토클레이브양생 전후의 폴리머 필름 특성을 비교해보면, SBR 필름의 인장강도 및 신장률 저하는 약 20% 정도로 작았지만, EVA 필름의 인장강도 저하는 40% 이상, PAE 필름의 신장률 저하는 60%정도를 보였다.

Ca(OH)₂ 포화수용액 침지상태에서의 오토클레이브양생 전후의 폴리머 필름 특성을 비교하면, SBR 필름의 인장강도 및 신장률 저하는 25% 정도로 작았지만, EVA 필름의 인장강도 및 신장률 저하는 66% 및 81%로, PAE 필름의 인장강도 및 신장률 저하는 43% 및 44% 정도로 나타났다. 또한, SBR 필름과 비교해서 오토클레이브양생 및 Ca(OH)₂ 포화수용액 침지상태에서 오토클레이브양생에 의한 EVA 및 PAE 필름의 성능저하가 뚜렷한 것을

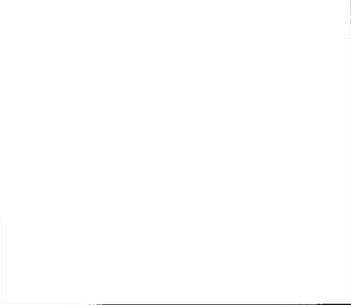
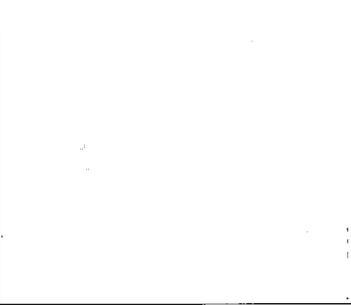
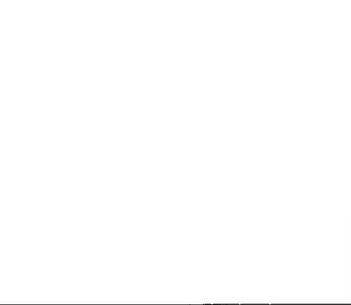
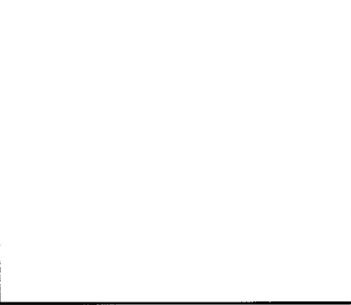
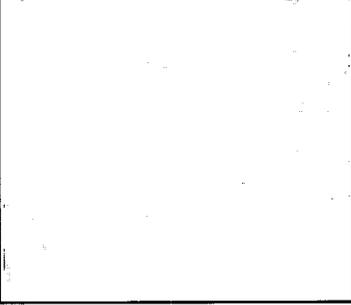
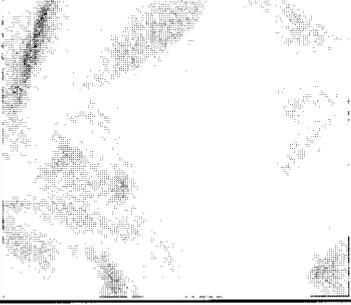
Table 2 Basic physical properties of SBR, EVA and PAE films

Type of polymer films	SBR film	EVA film	PAE film
Appearance	Transparent film	Transparent film	Transparent film
Minimum film-forming temperature (°C)	5.0	0	7.0
Glass transition temperature (°C)	-6.0	-3.6	0.1
Tensile Strength (MPa)	6.67	4.79	5.28
Elongation (%)	922	1037	436

Table 3 Physical properties of SBR, EVA and PAE films before and after autoclave cure

Type of polymer films		SBR film	EVA film	PAE film
Before autoclave cure	Appearance	Transparent film	Transparent film	Transparent film
	Tensile strength (MPa)	6.67	4.79	5.28
	Elongation (%)	922	1037	436
After autoclave cure	Appearance	Transparent film with a few small wrinkles	Somewhat yellowed film with some large or small wrinkles	Transparent film with many small wrinkles and cavities
	Tensile strength (MPa)	5.35	2.68	5.81
	Tensile strength change (MPa)	-20	-44	10
	Elongation (%)	766	920	191
	Elongation change (%)	-17	-11	-57
After autoclave cure in saturated Ca(OH) ₂ solution	Appearance	Whitened film with some shallow depressions	Whitened film with many large wrinkles and small cavities	Whitened film with many large wrinkles
	Tensile strength (MPa)	5.05	1.64	3.48
	Tensile strength change (MPa)	-24	-66	-44
	Elongation (%)	682	194	250
	Elongation change (%)	-26	-81	-43

Table 4 Polymer films before and after autoclave cure

Type of polymer film	Before autoclave cure	After autoclave cure	After autoclave cure in saturated Ca(OH) ₂ solution
SBR film			
EVA film			
PAE film			

알 수 있었다. 이것은 Table 4의 오토클레이브양생 전후의 SBR, EVA 및 PAE 필름 상태의 변화에서도 미루어 알 수 있다.

Fig. 1은 오토클레이브양생 전 및 Ca(OH)₂ 포화수용액 침지상태에서의 오토클레이브양생 후 SBR 필름의 적외 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 오토클레이브양생 전후의 SBR 필름의 적외흡수 스펙트럼 변화는 거의 없었다.

이 결과로부터도 SBR 필름은 오토클레이브양생을 하여도 성능저하가 없다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 오토클레이브양생 전 및 Ca(OH)₂의 포화 수용

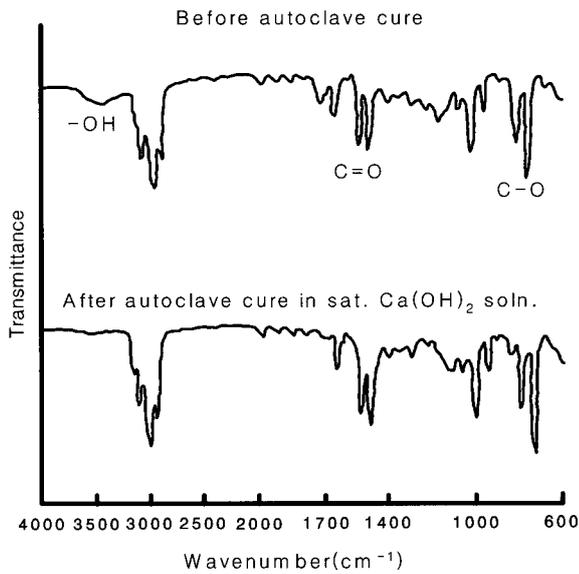


Fig. 1 Infrared spectra of SBR films before and after autoclave cure in saturated Ca(OH)₂ solution

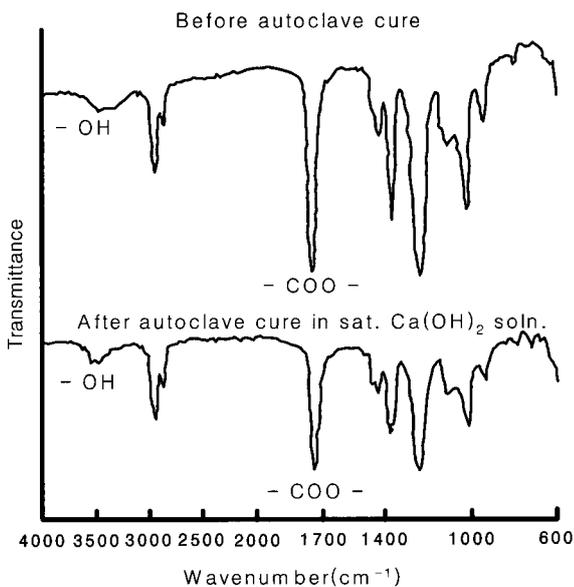


Fig. 2 Infrared spectra of EVA films before and after autoclave cure in saturated Ca(OH)₂ solution

액 침지상태에서의 오토클레이브양생 후 EVA 필름의 적외 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 오토클레이브양생 후 EVA 필름의 적외 흡수 스펙트럼은 오토클레이브양생 전 EVA 필름의 것보다 약 3300 cm⁻¹(파장수)의 하이드록시기(-OH)의 피크가 증가하고, 1720 cm⁻¹의 에스테르 결합(-COO-)의 피크가 감소하였다. 이것은 Fig. 3에서 보이는 바와 같이 EVA 폴리머가 알칼리와 비누화(감화)반응에 의해 부분적으로 에틸렌 비닐 알콜과 수용성 초산 칼슘으로 변화하기 때문이라 판단된다^{9,10}.

Fig. 4는 오토클레이브양생 전 및 Ca(OH)₂의 포화수용액 침지상태에서의 오토클레이브양생 후 PAE 필름의 적외 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

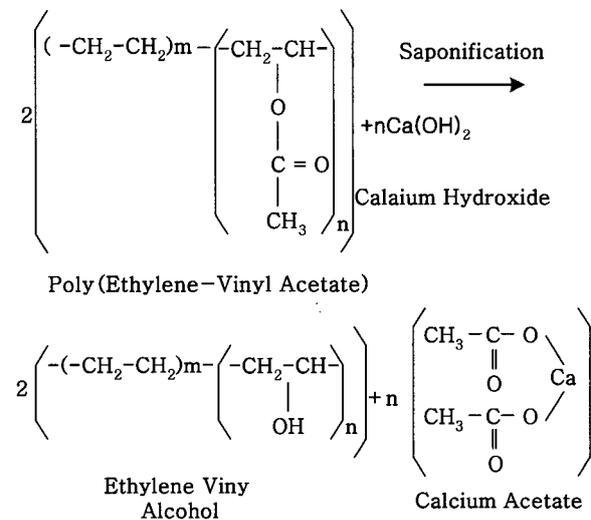


Fig. 3 Mechanism of saponification of EVA polymer

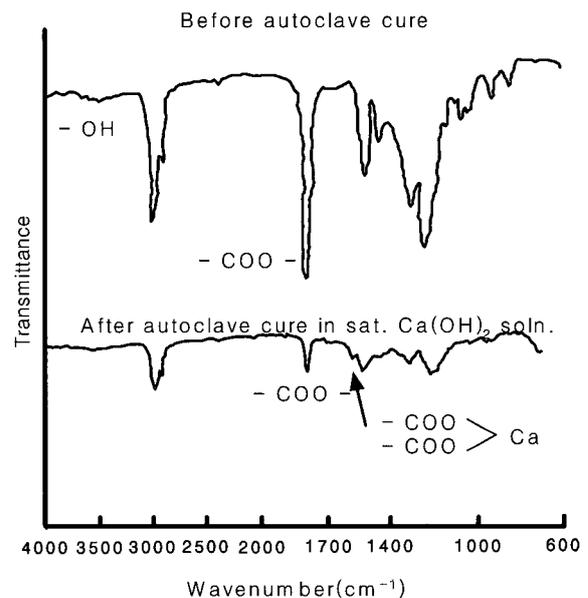


Fig. 4 Infrared spectra of PAE films before and after autoclave cure in saturated Ca(OH)₂ solution

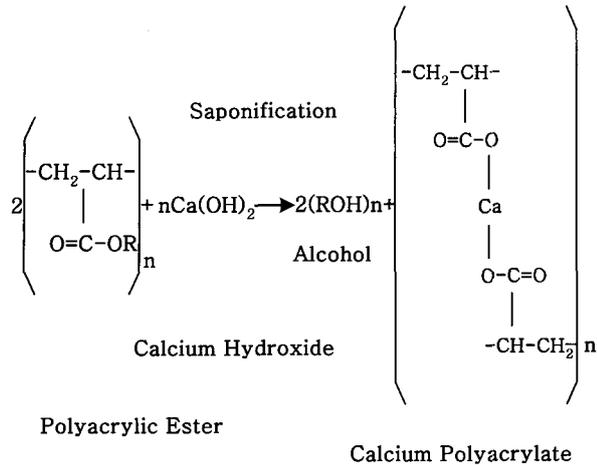


Fig. 5 Mechanism of saponification of PAE polymer

오토클레이브양생 후 PAE 필름의 적외 흡수 스펙트럼은 오토클레이브양생 전 PAE 필름의 적외 흡수 스펙트럼과 비교해서 1720 cm^{-1} 의 에스테르 결합($-\text{COO}-$)의 피크가 감소하였고, 1580 cm^{-1} 의 칼본산염의 피크가 나타났다. 이것은 Fig. 5에서 보이는 바와 같이 PAE 폴리머와 알칼리와의 비누화반응에 의해 부분적으로 에틸렌기가 끊어져서 칼본산염과 알콜로 변화하기 때문이라 판단된다^{9,10}.

5. 결 론

본 연구는 시멘트 혼화용 폴리머 디스퍼전으로부터 제작한 폴리머 필름을 오토클레이브양생을 실시하여 그 내구성을 기초물성 및 적외흡수 스펙트럼의 변화로부터 실험적으로 구명한 것으로서, 본 연구를 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 기초물성을 비교하여 보면 SBR, EVA 및 PAE 필름의 최저 조막온도, 유리전이온도 및 인장 강도는 폴리머 3종류간의 뚜렷한 차이는 없었으며, 또한 SBR 및 EVA 필름의 신장률은 같은 정도였으나, PAE 필름의 신장률은 SBR 및 EVA 필름의 약 1/2 이하로 나타났다.
- 2) 오토클레이브양생 전후 폴리머 필름의 특성을 비교하면, SBR 필름의 인장강도 및 신장률의 저하는 약 20% 정도로 작았지만, EVA 필름의 인장강도의 저하는 40% 이상, PAE 필름의 신장률의 저하는 60% 정도를 보였다.
- 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화수용액 침지 상태에서의 오토클레이브양생 전후 폴리머 필름의 특성을 비교하면, SBR 필름의 인장강도 및 신장률 저하는 25%정도로 작았지만, EVA 필름의 인장강도 및 신장률 저하는 66% 및 81%로 나타났고, PAE 필름의 인장강도 및 신장률 저하는 43% 및 44%정도로 나타났다.

- 4) SBR 필름은 오토클레이브양생 전후 적외 흡수 스펙트럼의 변화가 거의 없었으므로 오토클레이브양생을 행하여도 성능저하가 없다는 것을 알 수 있었다.
- 5) 이상의 결과로부터 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화수용액 침지하의 오토클레이브양생에 의해서 SBR 필름은 성능저하가 일어나지 않지만, EVA 및 PAE 필름의 내구성능은 상당히 저하하였다. 따라서 오토클레이브양생을 적용할 경우, SBR 혼입 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 성능은 저하하지 않지만, EVA 및 PAE 혼입 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트는 Fig. 3 및 Fig. 5에 나타낸 성능저하기구에 의한 폴리머가 알칼리와의 비누화 반응에 의해 뚜렷하게 성능이 저하되는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Y. Ohama, "Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars-Properties and Process Technology," Noyes Publications, 1994, pp.12~16.
2. 出村克宣, "セメント混和用ポリマー", 콘크리트工學, Vol.33, No.3, 1995, pp.25~29.
3. 大濱嘉彦, 出村克宣, 三宅雅之, "ポリマーセメントモルタル及びコンクリートにおける鹽化物イオン擴散性狀", セメント技術年報, Vol.40, 1986, 90pp.
4. 大濱嘉彦, "ポリマーセメントコンクリートの性質と調合設計", セメント・コンクリート, No.410, 1981, pp. 10~17.
5. Y. Ohama and S. Kan, "Effects of Specimen Size on Strength and Drying Shrinkage of Polymer-Modified Concrete," *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Vol.4, No.4, 1982, pp.229~233.
6. 朱明基, 大濱嘉彦, 出村克宣, "オートクレーブ養生ポリマーセメントモルタルの性質に及ぼす高爐スラグ微粉末及び高純度シリカの影響", セメント・コンクリート論文集, No.53, 1999, pp.717~724.
7. 朱明基, 大濱嘉彦, 出村克宣, "高爐スラグ微粉末を含むSBR混入ポリマーセメントコンクリートの強度性狀", 콘크리트工學論文集, Vol.12, No.1, 2001, pp.55~61.
8. 出村克宣, 大濱嘉彦, 朱明基, "オートクレーブ養生ポリマーセメントモルタルの強さに及ぼすオートクレーブ養生條件の影響", 콘크리트工學年次論文集, Vol.22, No.2, 2000, pp.565~570.
9. 安仲二, 小林一輔, "ポリマーディスパージョンによって形成されたポリマーフィルムの耐アルカリ性に關する2, 3の考察", 콘크리트工學論文集, Vol.5, No.1, 1994, pp.99~108.
10. 内山壯士, "10年間室外暴露したポリマーセメントモルタルの耐候性", 日本大學修士學位論文, 1998, pp.158~194.

요 약

본 연구는 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트에 오토클레이브양생을 적용하면 이들의 제성질은 폴리머의 종류에 크게 의존된다. 따라서 본 연구에서는 시멘트 혼화용 폴리머 디스퍼전으로 제작된 폴리머 필름의 오토클레이브양생을 실시하여 그 내구성을 기초물성 및 적외 흡수 스펙트럼의 변화로부터 검토하였다. 그 결과 오토클레이브양생에 의해서 SBR 필름은 성능이 저하되지 않았지만, EVA 및 PAE 필름은 상당히 성능이 저하되었으므로 오토클레이브 양생을 적용하는 경우, SBR 혼입 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트는 성능이 저하되지 않았지만, EVA 및 PAE 혼입 폴리머 시멘트 모르타르 및 콘크리트는 폴리머의 비누화에 의해서 뚜렷하게 성능이 저하된다고 판단된다.

핵심용어 : 오토클레이브 양생, 시멘트혼화용 폴리머 디스퍼전, 인장특성, 적외분광분석, 내구성, 폴리머 필름, 감화(비누화)
