

# 폴리카복실레이트계 고성능 유동화제의 합성과 시멘트계 내의 유동 및 수화 반응 거동

## Synthesis of High-Performance Polycarboxylate(PC)-Type Superplasticizer, and Its Fluidity and Hydration Behavior in Cement Based-System

신진용\*      채은진\*\*      홍지숙\*      서정권\*\*\*      황의환\*\*\*\*  
Shin, Jin Yong      Chae, Eun Jin      Hong, Ji Sook      Suh, Jeong Kwon      Hwang, Eui Hwan

### Abstract

Graft copolymerized polycarboxylate(PC)-type superplasticizers(PCs) which have carboxylic acid with  $\pi$  bond among the molecular structure and polyethyleneglycol methyl ether methacrylate(PMEM) were synthesized by free radical reaction and investigated the chemical structure, polymerization condition, and physical and chemical properties. Also, the effects of PCs in the dispersion, adsorption and hydration of cement were evaluated. As the molecular weight of graft chain decreases, the adsorption amount on cement particles increased. It was advantageous for the flow to reduce molar ratio, the lower the side bone molecular weight, and increase the molar ratio, the larger the side bone molecular weight. The hydration reaction speed was highly delayed at day 1, due to increase in molar ratio and reduction in side bone molecular weight, but it was recovered in the days after.

### 1. 서론

1990년대 처음으로 시멘트 및 콘크리트용 폴리카복실레이트 고유동화제(PCs)가 일본에서 소개되었다<sup>1)</sup>. 이것은 그라프트 공중합된 형태로 이전의 고유동화제와 비교해 분자 구조의 변성이 용이하고, 분자량 및 분자 구조 제어에 따라 다양한 특성을 갖고 우수한 분산성과 안정성, 그리고 소량으로 시멘트 및 콘크리트 계에 유동 특성을 부여할 수 있는 장점을 갖고 있다<sup>2)</sup>. 따라서 응결 지연, 제한된 감수율, 그리고 재료에 대한 민감성과 같은 시멘트 및 콘크리트 산업에서 중요한 과제를 PCs를 적용함으로써 해결하는 것이 가능하지만 이에 관해 고찰한 논문 및 보고는 많지 않고 단지 PCs 첨가에 따른 시멘트 및 콘크리트 적용 물성에 관한 것이 대부분이다.

따라서 본 연구에서는 카복시산 모노머(CM ; 이하 주쇄)가 일정할 때 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(PMEM)의 구조 중 포함되어 있는 polyethylene oxide(PEO ; 이하 측쇄)의 수평균 분자량 변화, [CM] / [PMEM]의 몰비 변화에 따라 PCs를 합성하고, 분산/유동 성능과 시멘트 수화 반응에서 PCs의 화학 구조적 차이점을 조사하였다.

\* 정회원, 한국화학연구원 신화학연구단, 선임연구원

\*\* 정회원, 한국화학연구원 신화학연구단, 연구생

\*\*\* 정회원, 한국화학연구원 신화학연구단, 책임연구원

\*\*\*\* 정회원, 공주대학교 화학공학부, 교수

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료

PEO의 수평균 분자량(repeat units of EO : 45, 23, 9)에 따라 3종의 PMEM(Mn = 2080, 1100, 475 ; Aldrich co., Ltd.)과 CM으로 시약급 acrylic acid(이하 AA ; 99%)를 자유 라디칼 반응을 위한 모노머들로 사용하였다. initiator로는 ammonium persulfate(98%)를 사용했고, 분자량 제어를 위한 chain transfer로 2-mercaptoethanol(98%)을 사용했다. 시멘트는 한국 H사의 I종 시멘트를 사용했고, 혼합수로는 de-ionized water를 사용하였다.

### 2.2. 평가

#### 2.2.1. 흡착 특성

시멘트 입자상에 흡착된 PCs amount는 Total Organic Carbon Analyzer(TOC-5000A ; Shimadzu Co., Ltd.)를 사용해 측정했다. 분석 결과는 혼합수와 PCs만으로 구성된 blank의 TOC 값에서 각 측정 시간 별 시멘트 페이스트의 TOC 감소 값을 시멘트 입자상에 흡착된 PC-type copolymer 양으로 결정했다.

#### 2.2.2. 유동 특성

유동성 평가를 위한 시멘트 페이스트의 W/C는 0.3, PCs는 시멘트 대비 0.2wt%로 적용했다. 높이 57.2mm, 상부 직경 19.1mm, 하부 직경 38.1mm의 콘을 사용하여 90분까지 유동성을 평가했다.

#### 2.2.3. 수화 특성

합성된 PCs가 시멘트 페이스트 수화 및 미세 구조에 미치는 영향성을 조사하기 위해서 W/C = 0.3, 시멘트 대비 0.2wt%의 PCs를 적용하여 2분간 교반해 얻은 시멘트 페이스트를 사용하였으며, PCs를 적용하지 않은 Plain 시편을 동시에 제작하였다. 시료는 아세톤을 사용하여 수화 정지시켰고, 건조된 시료를 활용해 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 분석을 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 분석

### 3.1. 흡착량

Fig. 1은 동일 PMEM 조건에서 몰비 변화에 따라 합성된 PCs들을 시멘트 대비 0.4wt% 적용하였을 때 시간 변화에 따른 흡착량을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 몰비가 증가함에 PCs 구조 내의 carboxyl group 증가한다. 따라서 negative(-) charge가 밀도가 높아지고 수화 시 시멘트 입자 표면에 형성되는 칼슘 이온의 positive(+) 전하와의 정전기적 인력으로 흡착량이 증가한 것으로 판단된다. 시간 경과에 따라 흡착량 증가 원인은 흡착 초기 분자 구조 내 거대 고분자의 entanglement된 구조적 특성으로 시멘트 입자 표면에 흡착 속도 지연과 분자량이 큰 PMEM의 PEO 쇄가 용매인 물에서 확장되는데 요구되는 시간적 interval 그리고 알칼리 조건에서 PMEM의 에스테르 결합이 분해되어 poly(ethylene glycol) methyl ether 부분이 제거됨으로서 2차 carboxylic acid가 생성되는 slow-releasing 반응이 진행되기 때문이다<sup>3)</sup>.

PMEM의 분자량이 작아질수록 흡착량은 높아지는 경향성을 나타내고 있다(Fig. 2). PEME의 평균 분자량 감소에 따라 상대적으로 공중합체 구조 내에 AA 물분을 증가로 시멘트 입자상에 흡착기로 작용하는 카복실기 함량이 증가되며, PC-type 공중합체 분자량 감소로 공중합체의 이동이 자유롭기 때문에 시멘트 입자상에 흡착되는 PCs 양은 증가된 것으로 판단된다.

### 3.2. 유동 특성

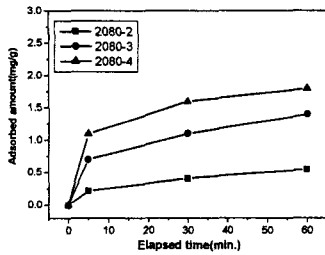


Fig. 1. Effect of molar ratios of [AA] / [PMEM] on adsorption behavior.

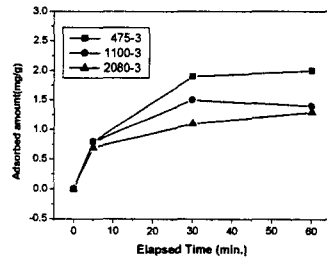
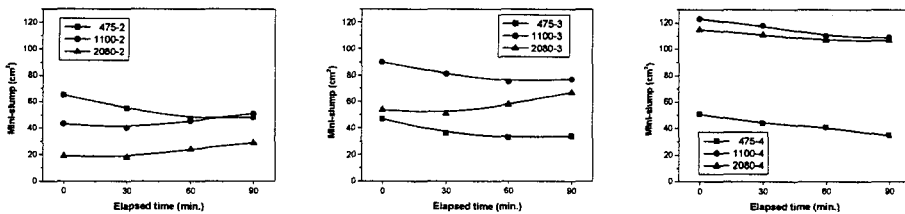


Fig. 2. Effect of average molecular weights of PMEM on adsorption behavior.

Fig. 3은 PCs가 첨가된 시멘트 페이스트의 유동 특성을 비교한 것이다. 동일 측쇄 조건에서 카복실기 모노머(AA)의 몰비가 높아질수록 구조 내 carboxyl 밀도가 증가하기 때문에 시멘트 입자와의 흡착량 및 흡착 속도가 가속화되어 backbone과 측쇄가 페이스트 내로 확장하는 형태를 갖는 것이 용이하다. 따라서 정전기적 반발력과 입체적 장애 효과가 발휘되어 초기 유동성이 크게 개선되었다.

[AA] / [PMEM]의 몰비가 2인 (A)의 초기 유동 특성은 PMEM의 측쇄가 짧을수록 유리했으나 경과 시간 변화에 따른 슬럼프 유지 안정성은 PMEM의 측쇄 길이가 긴 1100, 2080일 경우가 더 우수한 것을 알 수 있었다. Fig. 3 (B), (C) 몰비가 3, 4일 경우에는 PMEM의 분자량이 475일 때 가장 낮은 초기 유동성과 슬럼프 유지 성능을 나타내었다. 이 경우 높은 밀도의 negative 전하 때문에 시멘트 입자와 흡착된 PCs 계면의 zeta potential은 positive에서 negative로 역전된다. 따라서 아직 PCs에 의해 흡착되지 않은 positive 전하를 띤 다른 시멘트 입자가 접근함으로써 유동성이 급격히 상실된 것으로 판단된다.



(A) Molar ratio = 2

(B) Molar ratio = 3

(C) Molar ratio = 4

Fig. 3. Comparison of fluidity and slump-retaining ability of cement pastes with various average molecular weights of PMEM. (A) Molar ratio = 2, (B) 3, and (C) 4

### 3.3. 수화 특성

Fig. 4, 5는 측쇄의 길이 및 몰비 변화에 따라 합성된 PCs를 적용한 시멘트 페이스트의 재령 1, 28일 시편의 DSC 결과들이다. 재령 1일에서 [AA] / [PMEM] 몰비가 2일 경우 Plain과 비교해 측쇄 길이가 가장 짧은 475로 공중합한 PCs 적용 시편을 제외하고 1100-2의 경우 수화 지연 현상은 크지 않았다. 그러나 몰비가 3, 4로 증가됨에 따라서 2080-series와는 달리 수화 지연 현상이 두드러졌다. 1100-3을 혼입한 시편의 경우 수산화칼슘의 흡열 피크 면적이 크게 감소했고 475-3에서는 흡열 피크 존재가 거의 확인되지 않았다. Fig. 4 (C)에서 이와 같은 경향성은 더욱 더 명확해졌다. PMEM의 분자량이 1100일 때조차 흡열 피크 면적이 크게 감소된 것으로부터 측쇄 길이와 카복실기 밀도 증가 모두 시멘트의 수화에 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 경향성은 재령이 경과될수록 회복되었으나 수화 반응도는 재령 28일까지 2080-series가 혼입된 시멘트 페이스트의 수화 반응도에 수준에는 미치지 못했다

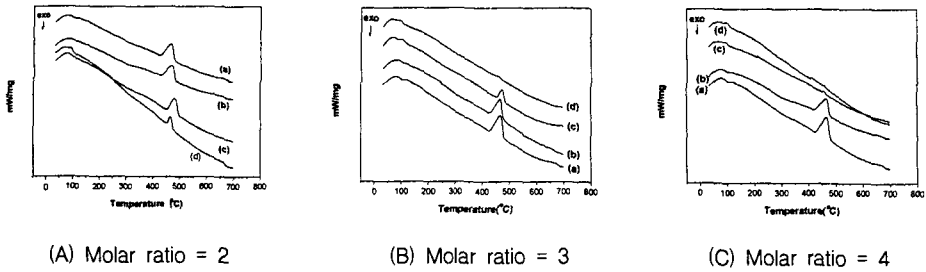


Fig. 4. DSC curves of Plain and cement pastes hydrated with (A) Molar ratio = 2, (B) 3, and (C) 4 type PCs for 1day. (a) Plain (b) 2080-series, (c) 1100-, (d) 475-

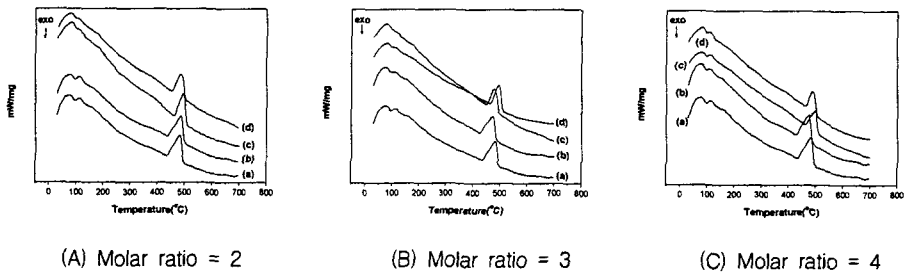


Fig. 5. DSC curves of Plain and cement pastes hydrated with (A) Molar ratio = 2, (B) 3, (C) 4 type PCs for 28day. (a) Plain (b) 2080-series, (c) 1100-, (d) 475-

#### 4. 결론

측쇄 길이,  $[AA] / [PMEM]$  몰비 변화에 따라 합성된 PCs의 특성과 시멘트 페이스트에서 유동 및 수화 반응 특성에 미치는 영향성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. PEO 측쇄 길이가 짧아질수록,  $[AA] / [PMEM]$  몰비가 증가할수록 시멘트 입자 상에 흡착량은 증가했고, PCs의 slow-releasing 반응으로 시간 경과에 따라 흡착량은 지속적으로 증가했다.
2. 초기 유동성은 PMEM의 분자량이 1100, 슬럼프 유지 성능은 2080-series가 우수했다. PMEM의 분자량이 작을수록 몰비를 감소시키고, 분자량이 클수록 몰비를 증가시키는 것에 유동성 측면에서 유리하게 작용했다.
3. 측쇄 길이 감소, 몰비가 증가함에 따라 수화 반응은 지연되었고, 특히 475-series PCs가 혼입된 시멘트 페이스트의 수화 지연 정도가 가장 두드러졌다. 재령에 관계없이 측쇄가 길고 분자 구조 내 카복실기 함량이 낮을수록 Plain의 수화 반응도와 유사했다.

#### 참고문헌

1. Mitsuo Kinoshita, Toshio Yonezawa, Yasuo Yuki, "Chemical structure and performance of a new type high water reducing agent for ultra high strength concrete", Semento, Konkurito Ronbunshu, 47, pp. 196-201, 1993.
2. Heon-Young Cho, Jung-Mok Suh, "Effects of synthetic conditions of poly(carboxylate-g-(ethylene glycol) methyl ether) on the dispersibility in cement paste", Cement and Concrete Research, 35, pp. 891-899, 2005.
3. J. March, "Advanced organic chemistry", John Wiley & Sons, Inc., 1992, 4th edition.