

폴리카복실레이트계 고유동화제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동 특성

류호석* · 신진호 · 송종택

<단국대학교 신소재공학과>

1. 서 론

고유동화제는 시멘트·콘크리트 산업에서 널리 사용되는 재료이다. 고유동화제를 사용하면 적은 단위수량에서도 적절한 작업성을 확보할 수 있다. 그러므로 고유동화제는 강도와 내구성을 높여주거나 작업성을 좋게 해준다. 또한 동일한 조건(강도, 내구성 또는 작업성)에서 시멘트의 사용량을 줄일 수도 있다. 고유동화제의 일차적 작용은 시멘트 입자의 분산이므로 시멘트 페이스트의 유동성이 증가되어 콘크리트의 작업성이 향상된다.

고유동화제중에서도 최근에 주목을 받는 폴리카복실레이트계 고유동화제 (PCA)는 시멘트에 대한 뛰어난 분산력과 분산 유지력 때문에 고강도와 고유동 콘크리트의 제조에 있어 필수적인 재료가 되었다. 이러한 종류의 고유동화제의 특징은 여러 가지 성분들로 구성된 고분자이기 때문에 그 화학구조가 다양하다는 점이다.

PCA의 작용 메카니즘에 관한 많은 연구들이 진행되어 왔다¹⁻³⁾. 그러나 시멘트 화학의 관점에서 연구된 것들이 대부분이고, PCA의 화학구조에 따른 영향에 대해 상세하게 분석하지는 않았다. 이것은 PCA가 분자량 분포가 넓어서 쉽게 그 화학 구조를 특성화하기가 어렵기 때문일 것이다. 또한 동일한 구조를 유지하면서 PCA의 구성 성분중 한가지 성분만을 개질하기는 더욱 어렵다.

일부 연구자들은 PCA의 화학구조에 대한 중요성에 관해 논의하고 있다⁴⁻⁵⁾. 이 경우에 PCA가 적절하게 설계된 화학구조에 따라 잘 합성되

었다고 가정된 것이며 보다 구체적인 분석은 실시하지 않았다. 또한 고유동화제를 비롯한 화학혼화제의 시멘트 분산 성능에 관한 많은 수의 논문이 발표되었지만 실제로 대부분의 고유동화제는 몇가지 성분들이 조합된 것이다. 이러한 조합 방법은 고도로 숙련된 혼화제 제조 기술자의 기법이다. 자연적으로 이 조합 방법에 대해서는 극소수의 정보만이 있을 뿐이다. 따라서 시중에 유통되거나 혼화제 제조회사로부터 공급 받는 제품에는 여러 가지 성분들의 조합 때문에 그 실험 결과에 대한 신뢰성이 떨어지게 된다.

본 장에서 카복실산기와 폴리에틸렌옥사이드 (Poly(ethyleneoxide), PEO) 그라프트 사슬 (PEO 곁가지)로 구성된 폴리카복실레이트계 고유동화제를 합성하고, 그 화학구조가 시멘트 페이스트의 유동성과 분산성에 미치는 영향에 관해 조사하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 재료

본 실험에 사용된 시멘트는 보통포틀랜드시멘트(OPC)이며 그 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. 고유동화제는 폴리카복실레이트계 Comb형 공중합체이다. 이 공중합체는 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMAA)/메타크릴산(MAA)의 몰비와 에틸렌옥사이드(EO)의 반복단위를 다르게 하여 합성하였다. 이 PCA의 구조식과 특성을 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Average molecular weights of PCA

Type	[MPEGMAA]/ [MAA]	Molecular Weight of MPEGPAA ($M_n^{1)}$)	Molecular Weight ($M_w^{2)}$)	Polydispersity ³⁾
A	0.6	300	56366	2.086
		475	45937	1.847
		1100	40182	1.817
		2080	63415	1.976
B	0.5	300	55118	2.172
		475	51538	1.933
		1100	38116	1.820
		2080	66658	2.032
C	0.4	300	45469	1.755
		475	48070	1.920
		1100	37629	1.781
		2080	62374	1.940
D	0.3	300	63499	2.243
		475	47123	1.813
		1100	35554	1.689
		2080	57182	1.928

- 1) Number-average molecular weight, 2) Weight-average molecular weight,
3) M_w/M_n : Molecular weight distribution.

길이가 상대적으로 긴 1100과 2080은 사용량을 증가시켜도 거의 시멘트 페이스트 유동성의 증가가 보이지 않으나, 300과 475와 같은 PEO사슬의 길이가 짧은 PCA는 사용량의 증가에 따라서 유동성의 증가도 뚜렷하게 나타나고 있다. 분산능력(DA)은 300A가 261이고 475A가 139로서 약 2배가량 높았고, 최대 유동성(MF)도 300A가 176이고 475A가 97이다. 300A와 475A의 임계사용량(CD)은 각각 0.09와 0.01wt%이며, 포화사용량(SD)은 거의 동일한 0.90wt%이다. B Type에서 1100B와 2080B가 A Type에서보다 유동성이 약간 증가하기는 하지만 300B와 475B에 비하여 매우 낮다. 475B는 0.3wt%이하에서는 300B보다 유동성이 다소 높지만, 그 이상의 사용량에서는 유동성의 증가가 300B에 비하여 크게 둔화되고 있다. 300B, 475B와 1100B의 CD는 각각 0.18, 0.07과 0.05wt%이고, DA는 각각 706, 400과 100이고, MF는 각각 185, 121과 52cm³이며, SD는 각

각 0.52, 0.48과 0.7wt%이다. C Type은 B Type과 경향이 매우 비슷하다. 그러나 PEO 사슬의 길이가 작은 300C와 475C는 최대 유동성의 차이가 크지 않다. 2080C는 유동성이 2080B에 비하여 크게 증가하고 있다. 300C, 475C, 1100C와 2080C의 CD는 각각 0.2, 0.075, 0.025와 0.05이고, DA는 각각 1800, 634, 215와 193이다. D Type에서는 유동성이 크게 반전됨을 알 수가 있다. 즉 PEO 사슬의 길이가 작은 300D와 475D에서 전체적으로 475D가 300D보다 유동성이 크며, PEO 사슬의 길이가 긴 1100D와 2080D에서도 2080D가 1100D보다 유동성이 높게 나타난다. 포화사용량에서의 최대유동성은 약 40cm³씩 차이를 보이고 있다. 300D, 475D, 1100D와 2080D에서 CD는 각각 0.21, 0.15, 0.08과 0.12wt%이고, DA는 2143, 2200, 582와 908이고, MF는 각각 253, 290, 175와 218cm³이고, SD는 각각 0.62, 0.58, 0.60과 0.62wt%이다.

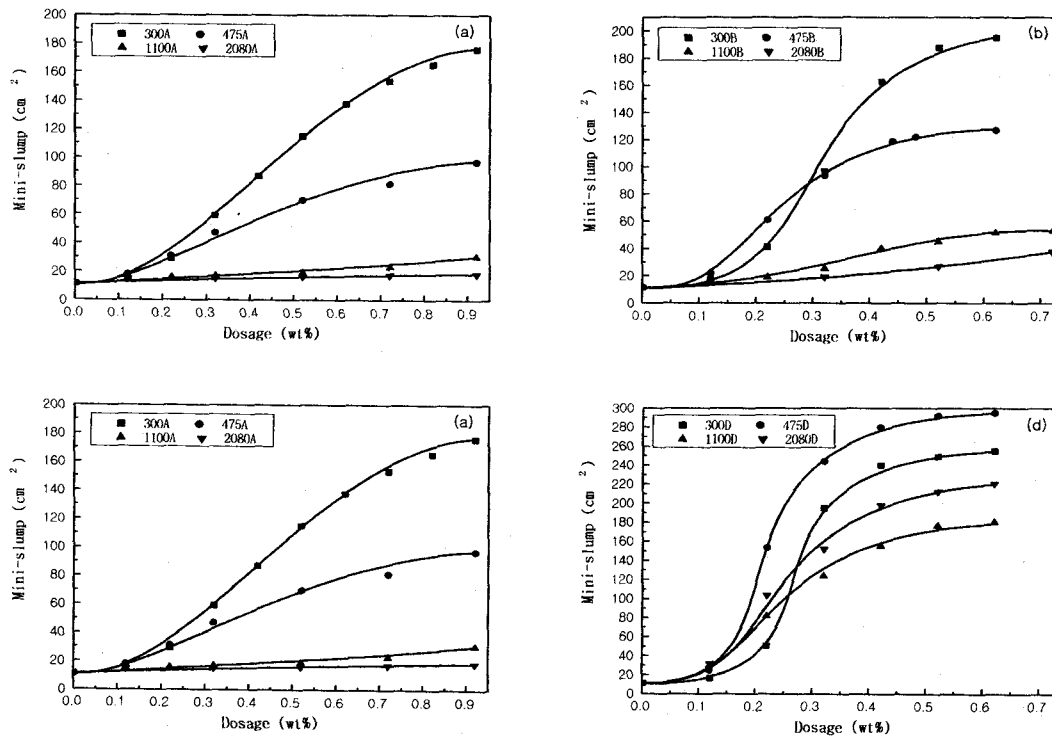


Fig. 3 Mini-slump variations with dosage of PCA.

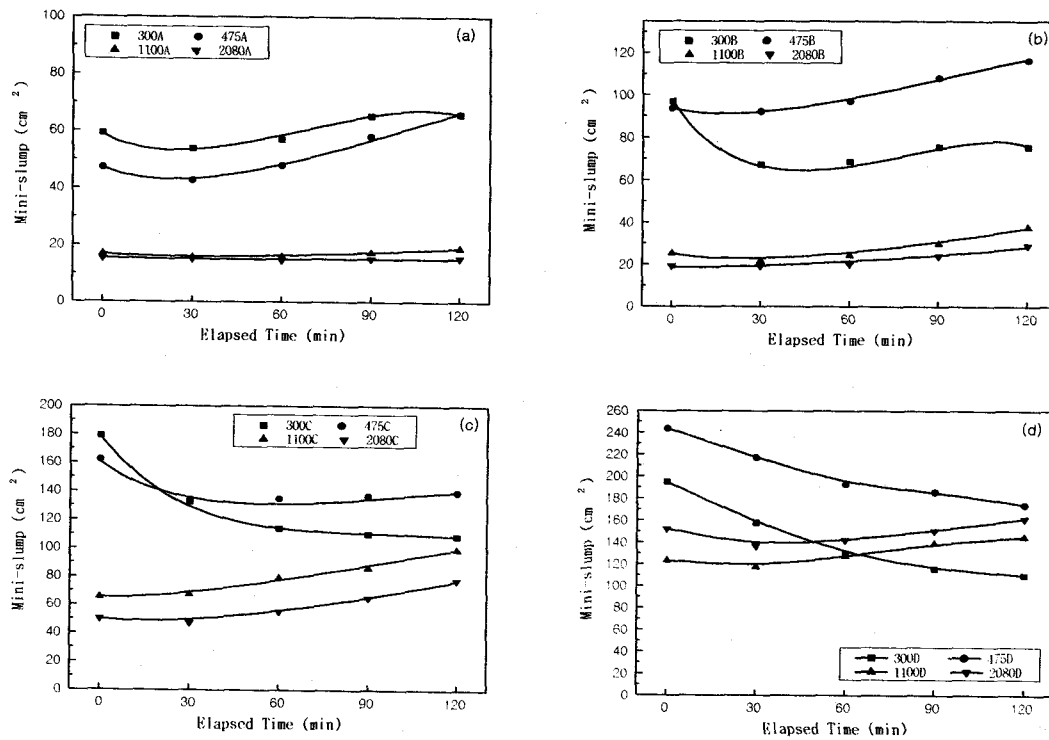


Fig. 4 Variations of mini-slump with time.

A, B, C와 D type별로 PCA의 사용량(고형분 기준)이 시멘트 무게당 0.32wt%일 때의 시멘트 페이스트의 미니슬럼프 값의 경시변화를 Fig. 4에 나타내었다. A Type에서 1100A와 2080A는 초기 유동성의 발현이 거의 없고, 또한 시간에 따른 유동성의 변화도 관찰되지 않는다. 300A와 475A는 30분까지 유동성이 약간 저하하지만 그 이후에는 점차 증가하는 추세를 보이고 있다. B Type에서 1100B와 2080B는 A Type과 비슷하게 유동성의 경시변화가 크지 않다. 300B는 초기 유동성이 높지만 30분까지 급격한 유동성 저하를 보이며 그 이후에는 비교적 안정된 경시변화를 보인다. 475B는 300B와 같이 초기 유동성의 급격한 변화가 없으며 경시에 따른 유동성의 완만한 증가 형태를 취하고 있다. C Type에서는 PEO 사슬의 길이가 긴 1100C와 2080C는 경시에 따른 완만한 유동성 증가를 보인 반면 300C와 475C에서는 경시에 따라 유동성의 저하가 나타나고 있다. 특히 475C는 475B와 다른 유동성 경시변화를 보인다는 것이 특징이다. D Type에서 PEO 사슬이 긴 것과 짧은 것 사이에 더욱 뚜렷한 유동성 경시변화를 보이고 있다. 특히 300D는 가장 큰 경시변화를 보이고 있으며 60분을 경과하면서 가장 낮은 유동성을 나타낸다.

초기 슬럼프와 경시변화를 종합하여 각 Type별 최적의 PCA계 고유동화제를 선별하면 다음과 같다. A Type에서는 300A, B Type에서는 475B 그리고 D Type에서는 1100D와 2080D가 최적이라 할 수 있다. C Type에서는 초기 유동성면에서 PEO 사슬의 길이가 작은 쪽이 유리하지만 경시변화면에서는 PEO 사슬의 길이가 긴 쪽이 유리하다. 따라서 [MPEGMAA]/[MAA]의 물비가 0.4인 C Type을 경계로 PEO사슬의 길이가 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향이 달라진다는 것을 알 수가 있다.

3.2. 침강

안정한 상태의 분산은 입자가 큰 순서로 침강하는 자유침강거동을 보인다. Yang은 큰 입자들의 침강으로 인해 실린더의 하부에서 상부 방향으로 어두운 경계면이 상승한다고 하였다⁸⁾. 만약

안정한 분산상태라면 침전체 상부의 물은 미립자들의 브라운 운동 때문에 뿌영게 될 것이다. 그림 3-3에서 h는 이 침전체에 의해 형성되는 경계면으로 정의된다. 분산상태가 아닌 응집상태라면 플록(floc)이 생성될 것이며 플록의 크기에 따라 입자들의 침강속도는 빨라지게 된다. 이럴 경우 그 경계면은 상부에서 관찰되며 하부 방향으로 경계면이 하강한다. 미립자를 포함한 모든 입자들은 플록속에 혼입되기 때문에 경계면 상부에서는 맑은 물층이 형성된다. Chatterji는 알루미늄(Al_2O_3)을 사용하여 동일한 실험을 하였는데 침전체 상부의 맑은 물층의 존재는 미립자들이 플록 구조속

으로 혼입된 응집 상태의 페이스트이며, 이와 반대로 물층에 미립자들이 존재하는 탁한 상태는 분산된 페이스트로서 그 미립자들은 독립적이며 무질서한 브라운 운동을 한다고 하였다⁹⁾.

PCA의 그래프트 사슬(PEO 사슬)의 길이가 시멘트 서스펜션의 분산에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. PCA의 사용량은 시멘트 무게당 고형분 기준으로 0.12wt%이었으며, 이 사용량은 임계사용량(CD)에 근접한 값이다. OPC는 초기 급격한 응집 현상을 보이며 약 20분 이후에는 침강속도에 변화가 거의 없을 정도로 빠르게 침강을 하고 있다. 또한 침전체 상등액은 매우 맑은 물층을 형성하였다. PCA가 첨가된 경우 A Type에서 전반적으로 응집된 서스펜션의 경향을 보이고 있다. 다만 475A와 1100A에서는 10분까지 약간의 분산 상태를 보이고 있지만 그 이후에는 응집 상태로 전환된다. 응집 상태의 서스펜션에서 침강속도는 차이를 보이고 있다. 2080A, 300A, 1100A 그리고 475A 순으로 침강속도가 빨라진다. 여기에서 주의할 점은 시멘트 페이스트의 유동성(미니슬럼프) 측정 결과에서 300A가 다른 PCA보다 높은 유동성을 나타냈다는 점이다. 그러나 임계사용량(CD)값은 475A보다 훨씬 크며, 측정이 곤란한 1100A보다 침강속도가 빠른 점으로 보아 1100A의 CD값은 이들의 중간값에 위치할 것으로 판단된다.

B Type에서는 475B가 CD에서도 안정된 서스펜션의 분산상태를 보이고 있다. 1100B와 2080B는 초기 10분까지는 분산상태를 보이지만, 그 이

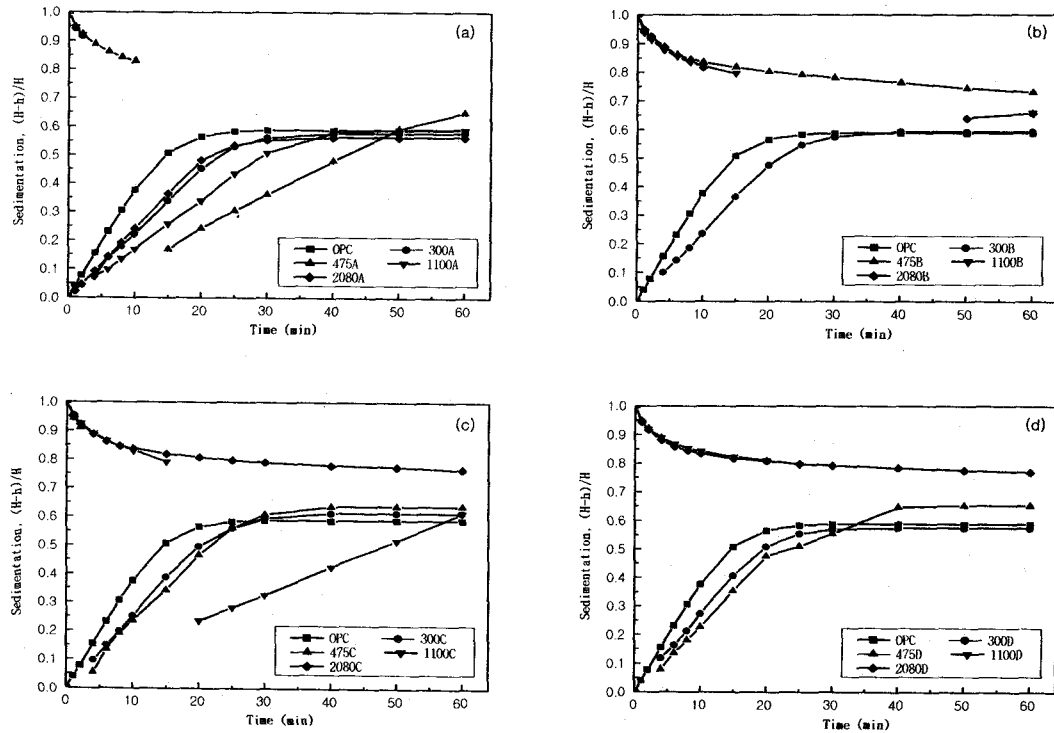


Fig. 5 Variations of sedimentation with time.

후에는 경계면을 관찰할 수 없었다. 300B는 CD에서 응집된 상태를 보이고 있다.

C Type에서는 2080C가 안정된 분산상태를 보이며 1100C는 초기 10분까지 분산상태를 보이나, 그 이후에는 응집상태로 전환된다. PEO 사슬길이가 짧은 300C와 475C는 비슷한 침강속도를 보이고 있다.

D Type에서도 C Type과 유사한 경향을 보이고 있다. 다만 1100D가 약 20분을 경과하면서 경계면이 사라지고, 그 이후의 측정시간 동안 응집이나 분산상태로 볼 수 있는 경계면이 나타나지 않는다. 따라서 임계사용량인 CD에서 분산을 발휘하는 PCA는 475B, 2080C, 1100D와 2080D이며 300은 거의 분산상태를 보이지 않고 있다.

4. 결 론

상기 결과를 종합하여 보면 PEO 사슬의 길이

에 따라 $[MPEGMAA]/[MAA]$ 의 최적 조건을 알 수가 있었다. PCA를 시멘트에 첨가하였을 때 초기 유동성 뿐만아니라 유동성 경시변화도 함께 고려해야 되기 때문이다.

1. MPEGMAA의 수평균분자량이 300인 경우 적절한 $[MPEGMAA]/[MAA]$ 의 몰비는 0.6~0.5이었다. 이 범위를 벗어나면 초기 유동성은 좋지만 경시변화가 크게 저하되었다.
2. MPEGMAA의 수평균분자량이 475인 경우 적절한 $[MPEGMAA]/[MAA]$ 의 몰비는 0.5~0.4이었다. 이 범위 이상이면 초기 유동성이 좋지 않았으며, 이 범위 이하이면 유동성 경시변화가 크게 저하되었다.
3. MPEGMAA의 수평균분자량이 1100과 2080인 경우 적절한 $[MPEGMAA]/[MAA]$ 의 몰비는 0.4~0.3이었다. 이 범위를 벗어나면 475와 동일한 경향을 나타내었다.

4. 최적의 몰비에서 시멘트 페이스트의 유동성은 그래프트 사슬의 길이가 길수록 증가되었다.
5. 그래프트 사슬의 길이가 길수록 임계사용량 (CD)는 작아졌다.

[참 고 문 헌]

1. S. Hanehara et al., "Interaction between cement and chemical admixture from the points of cement hydration, admixture adsorption and paste rheology," *Cem. Concr. Res.*, **29** pp.1159-1165 (1999).
2. K. Yamada et al., "Influence of temperature on the dispersibility of polycarboxylate type superplasticizer for highly fluid concrete," *Proceedings of Inter. Conference on Self-compacting Concrete, RILEM, Sarl, Cachan Cedex*, pp.437-448 (1999).
3. K. Yamada et al., "Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase," *Cem. Concr. Res.*, **31** pp. 375-383 (2001).
4. 太田晃 et al., "ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討," *セメント・コンクリート論文集*, **52** pp.138-143 (1998).
5. 木之下光男 et al., "超高強度用新高性能減水剤の構造と特性," *セメント・コンクリート論文集*, **47** pp.196-201 (1993).
6. L.M.Meyer & W.F.Perenchio, "Theory of concrete slump loss as related to the use of chemical admixtures", *concrete international*, Appendix pp.36~43 (1979).
7. K. Yoshioka et al., "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals," *Cem. Conc. Res.*, **32** pp.1507-1513 (2002).
8. M. Yang et al., "Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Review and Results from Pastes," *Advn. Cem. Bas. Mat.*, **5** pp.1-7 (1997).
9. S. Chatterji, "On the properties of freshly made Portland cement paste, part 2. Sedimentation and Strength of Flocculation," *Cem. Concr. Res.*, **18** pp.615-620 (1988).