Journal of the Korea Concrete Institute
Vol. 18, No. 4, pp. 489~496, August, 2006

폴리카복실레이트 분자 구조에 따른 시멘트페이스트의 분산 및 흡착 특성 연구

신진용[1)]* · 홍지숙[1)] · 서정권[1)] · 이영석[2)] · 황의환[3)]

[1)]한국화학연구원, [2)]충남대학교 정밀공업화학과, [3)]공주대학교 화학공학과

The Dispersibility and Adsorption Behaviour of Cement Paste with Molecular Structures of Polycarboxylates

Jin-Yong Shin[1)]*, Ji-Sook Hong[1)], Jeong-Kwon Suh[1)], Young-Seok Lee[2)], and Eui-Hwan Hwang[3)]

[1)]Applied Chemistry & Engineering Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 305-600, Korea
[2)]Dept. of Fine Chemical Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Deajeon 305-764, Korea
[3)]Dept. of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

ABSTRACT Graft copolymerized polycarboxylate(PC)-type superplasticizers which have carboxylic acid with π bond among the molecular structure and polyethyleneglycol methyl ether methacrylate(PMEM) were synthesized by free radical reaction. To investigate their chemical structures and molecular weights, PCs were analyzed by FT-IR(fourier transform spectrometer), C-NMR(nuclear magnetic resonance spectrometer) and GPC(gel permeation chromatograpy). When types of carboxylic acids(methacrylic acid, acrylic acid, maleic anhydride, and itaconic acid) and molar ratios of carboxylic acid / PMEM) were varied, adsorptive and fluid characteristics in cement paste were discussed. As the molar ratio ofcarboxylic acid/PMEM) was higher, amount adsorbed on the cement particles and the fluidity of cement paste by mini-slump spread testing method were increased. When main chain of PC was methacrylic acid, a larger amount was adsorbed on the cement particles. PCs with acrylic acid as main chain showed higher dispersing power. However, it was confirmed that PCs with dicarboxylic acids(maleic anhydride, itaconic acid) didn't have good adsorption and dispersibility.

Keywords polycarboxylate-type superplasticizer, molecular weight, adsorbed amount, dispersibility

1. 서 론

고유동화제는 시멘트 입자들을 분산시킴으로써 콘크리트유동성을 개선시킨다. 최근 고강도, 고유동 특성을 갖는 고성능 콘크리트의 개발은 새로운 고유동화제의 개발과 더불어 진보되고 있다. 기존의 리그노술폰산염, 나프탈렌술폰산 축합물 등은 환경 문제, 많은 사용량, 초기 유동성 변화, 그리고 경시 변화에 따른 슬럼프 손실 등으로 새로운 고유동화제에 대한 필요성이 대두되고 있다[1)]. 1990년대 처음으로 시멘트 및 콘크리트용 폴리카복실레이트(PC)계 고유동화제가 일본에서 소개되었다[2)]. 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[3)]. 따라서 응결 지연, 제한된 감수율, 그리고 재료에 대한 민감성과 같은 시멘트 및 콘크리트 산업에서 중요한 당면 과제를 PC계 고유동화제를 적용함으로써 해결할 수 있다. 이를 위해서는 PC계 고유동화제의 기본적인 구조를 이해하고, 분자 구조가 시멘트 분산 및 유지성에 미치는 영향성을 체계적으로 인지하고 있을 때 정확한 사용량과 용도를 적용할 수 있으나, 이에 대해 고찰한 논문 및 보고는 많지 않고 단지 PC 첨가에 따른 시멘트 및 콘크리트 적용 물성에 관한 것이 대부분이다[4-6)].

따라서 본 연구에서는 PC계 고유동화제의 분자 구조가 시멘트를 matrix로 하는 재료의 분산성에 미치는 영향성을 조사하고자, 측쇄(graft chain)의 길이가 일정할 때 주쇄(main chain)인 카복시산(carboxylic acid)의 종류, [주쇄]/[측쇄]의 몰비 변화에 따라 PC계 고유동화제를 합성하고, 각각의 합성 조건에서 흡착량, 유동성(흐름성)과 같은 시멘트페이스트 적용 물성을 평가하였다.

2. 실 험

2.1 합성 재료

Table 1에 나타낸 출발 재료를 활용하여 폴리카복실레

*Corresponding author E-mail : sol-gel@hanmail.net
Received October 10, 2005, Accepted May 10, 2006
©2006 by Korea Concrete Institute

Table 1 Starting materials for synthesis of polycarboxylate-type superplasticizer

Function		Starting materials	Linear representation of chemical structure
Main chain	Mono	Methacrylic acid	$H_2C=C(CH_3)CO_2H$
		Acrylic acid	$H_2C=CHCO_2H$
	Di	Maleic anhydride	$C_4H_2O_3$
		Itaconic acid	$HO_2CCH_2C(=CH_2)CO_2H$
Graft chain		Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2CH_2O)_nCH_3$
Initiator		Ammonium persulfate	$(NH_4)_2S_2O_8$
Chain transfer		2-mercaptoethanol	$HSCH_2CH_2OH$

이트계 공중합체(PC copolymer)를 합성하였다.

측쇄는 Aldrich 사의 시약급 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 메타아크릴레이트(polyethylene glycol methyl ether methacrylate; 수평균 분자량(Mn) = 2080)를 사용했고, 주쇄는 2종의 모노카복시산(monocarboxylic acid)과 2종의 디카복시산(dicarboxylic acid)을 각각 합성에 사용했다.

주쇄로 사용된 모노카복시산은 시약급 메타아크릴산(methacrylic acid, 99% ; J사.), 아크릴산(acrylic acid, 99% ; J사.), 그리고 디카복시산은 시약급 무수말레인산(maleic anhydride, 98% ; S사.)과 이타콘산(itaconic acid, 99% ; J사.)을 사용했다.

라디칼 반응 개시제(initiator)는 암모늄퍼설페이트(ammonium persulfate, 98% ; J사.)를 사용했고 분자량 제어를 위한 연쇄 이동제(chain transfer)로 2-머캅토에탄올(2-mercaptoethanol, 98% ; A사.) 을 사용하였다.

2.2 폴리카복실레이트(PC) 합성

본 연구에서 합성된 폴리카복실레이트는 주쇄의 종류와 [주쇄] / [측쇄]의 몰비를 변수로 합성하였다. PC계 공중합체 합성에 적용된주쇄/측쇄의 몰비는 각각 2.0, 3.0, 4.0이였고, 사용된 주쇄는 Table 1에 설명된 바와 같이 4종을 사용하여 각각의 고형분 함량이 20±0.2wt%인 12종의 PC 공중합체를 합성하였다(Table 2).

Table 2 Types and synthetic conditions of PC copolymers synthesized

Series no.	Main chain (abbreviation)	Graft chain (abbreviation)	Molar ratio[1)]
MAA2	Methacrylic acid (MAA)	Poly ethylene glycol methyl Ether methacrylate (PMEM)	2
MAA3			3
MAA4			4
AA2	Acrylic acid (AA)		2
AA3			3
AA4			4
MAL2	Maleic anhydride (MAL)		2
MAL3			3
MAL4			4
ITA2	Itaconic acid (ITA)		2
ITA3			3
ITA4			4

[1)] Molar ratio of main chain/graft chain

합성 반응은 수용액 상에서 진행하였다. 반응기 온도를 80±1°C로 유지하고 질소 분위기 하에서 모너머(monomer)와 개시제를 4, 5시간 각각 투입하였다. 반응이 종료된 다음 40wt%의 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 7.0±1.0의 pH로 중화하였다. Table 2에 합성 PC 공중합체들과 합성 조건을 나타내었다.

2.3 PC 화학 구조 확인

합성된 PC 공중합체들의 화학 구조를 확인하기 위해서 FT-IR(fourier transfer infrared spectrometer), ^{13}C-NMR(nuclear magnetic resonance spectrometer), 그리고 GPC(gel permeation chromatography) 분석을 실시하였다. 모든 분석에 사용된 PC 시료는 용매(물)를 완전히 제거한 다음 사용하였다.

2.3.1 FT-IR

물이 제거된 왁스(wax) 또는 film상의 출발 재료 및 PC 합성 시료를 Bio-Rad Digilab FTS-165 FT-IR spectrometer를 사용하여 4000-400 cm^{-1} 범위에서 적외선 흡수 파장을 관찰하였다.

2.3.2 ^{13}C-NMR

출발 재료 및 PC 시료들의 화학 구조 및 공중합 상태를 확인하기 위해서 chloroform-*d*($CDCl_3$)를 용매로 Bruker AMX-500 FT-NMR Spectrometer를 이용하여 실온에서 탄소 핵자기 공명 스펙트럼을 측정했다.

2.3.3 GPC

분자량 측정은 Water 2690을 활용해 측정했다. 이때 검량 곡선을 위한 표준 시료로 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol)을 사용했다.

2.4 시멘트 적용 시험

본 연구에서 합성된 PC 공중합체들이 시멘트 수화 반응에 미치는 영향성을 평가하기 위해서 시멘트페이스트의 유동성을 경시변화에 따라 측정했고, 시멘트 입자 표면 상에 PC계 고유동화제의 흡착량 역시 시간 변화에 따

Table 3 Chemical compositions, physical properties of cement and major cement minerals

Chemical composition (wt%)								Specific surface area (cm^2/g)	Fineness (%)		Composition of major cement minerals (wt%)			
CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	Free CaO	Ig. loss		44 μm	88 μm	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
62.95	21.77	5.32	3.52	2.13	2.42	0.78	0.66	3,250	7.2	0.9	48.0	24.0	7.0	9.0

라 측정했다.

시멘트는 국내 H사의 종 시멘트를 사용했고, 산화물 조성과 물리적 특성, 그리고 주요 광물상의 화학 조성은 Table 3과 같다. 혼합수로는 탈이온수(de-ionized water)를 사용하였다.

2.4.1 흡착 평가

시멘트 입자 상에 흡착된 PC 량은 총 유기 탄소 분석기(total organic carbon analyzer, TOC-5000A ; SHIMADZU)를 사용해 측정했다. 시멘트페이스트 제작은 W/C = 1.0으로 PC는 시멘트 중량 대비 0.1-0.8wt%를 적용했다. 제작된 페이스트는 shaker(SI-300R ; JEIO Tech.) 를 활용해 초기를 제외한 측정시간(30, 60분)까지 150 rpm으로 교반하였다. 측정 전 원심분리기(Z 200A ; HERMLE LABORTECHNIK)를 사용해 3,000 rpm으로 5분 동안 원심 분리한 후 상등액을 취하고, 0.45 μm 기공 크기의 필터를 활용해 여과하여 시료 전처리를 완료했다. 분석 결과는 혼합수와 PC만으로 구성된 blank의 TOC 값에서 각 측정 시간 별 시멘트페이스트의 TOC 감소 값을 시멘트 입자 상에 흡착된 PC 량으로 결정했다.

2.4.2 시멘트페이스트 유동성 평가(mini-slump)

시멘트페이스트의 시간에 따른 유동성 평가를 위해 사용수/시멘트(W/C) 비를 0.3으로 고정했고, 합성된 PC 공중합체들을 시멘트 중량 대비 0.2wt%로 적용했다. 미니-슬럼프 시험은 높이 57.2 mm, 상부 직경 19.1 mm, 하부 직경 38.1 mm의 콘을 사용하여 Kantro에 의해 제안된 방법[7]에 준해 실시하였다. 페이스트 제작 후 상기 콘에 부은 다음 콘을 제거하고 유동이 정지되었을 때 4방향의 평균 길이를 초기 값으로 하였다. 이후 초기 측정된 페이스트를 활용해 30, 60, 90분 경과 시 유동성 변화를 측정했다.

측정 시 대기 온도는 20±2°C, 상대 습도 55±5% 조건에서 실시하였고, 경시 변화 측정 시 습포를 활용하여 대기 중으로 페이스트의 수분 손실을 방지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PC 화학 구조 확인

합성된 PC 공중합체들의 화학 구조를 확인하기 위해서 FT-IR, ^{13}C-NMR 분석을 실시하였고, 중합도를 확인하기 위해서 GPC 분석을 실시한 결과는 다음과 같다.

Figs. 1, 2, 그리고 3에 주요 출발 물질들과 측쇄인 PMEM과 주쇄인 카복시산들을 라디칼 이온 반응으로 그라프트 공중합(graft copolymer)한 합성물의 결과를 각각 나타내었다.

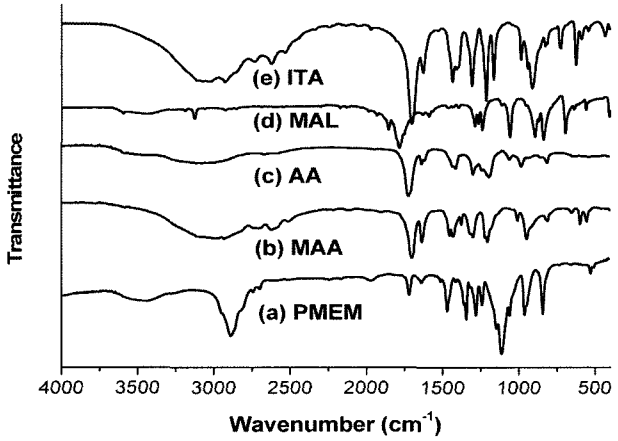


Fig. 1 FT-IR spectra of main starting materials used for syntheses of PCs

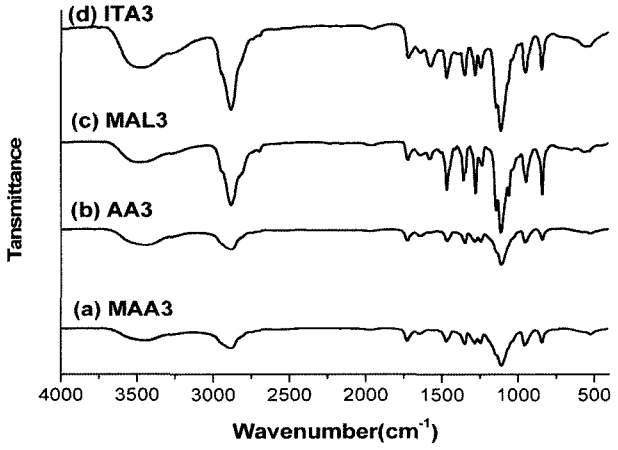


Fig. 2 FT-IR spectra of PCs synthesized with four types of carboxylic acids (Molar ratio of [main] / [graft chain] = 3.0)

Fig. 1과 Table 4에서 PMEM의 특성 피크는 2,870~2,880cm^{-1}에서 나타나는 C-H 신축 진동(-CH_2-, -CH_3), 1,720cm^{-1}에서 에스테르 결합에 대한 C=O 신축 진동, 1,600~1,670 cm^{-1}에서 C=C 신축 진동, 1470^{-1}에서 C-H 굽힘 진동(-CH_2-), 1,290~1,150 cm^{-1}에서 에스테르 결합에 대한 C-O 신축 진동, 그리고 1,150~1,100 cm^{-1}에서 에틸렌옥사이드 그룹에 대한 C-O 신축 진동 등과 함께 3,600 cm^{-1} 부근에서 에스테르 미 반응물인 poly(ethylene glycol) methyl ether의 -OH 그룹을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 1의 카복시산의 주요 특성 피크로는 3,400~2,500 cm^{-1}에서 카복시산에 의한 O-H 신축 진동, 1,700 cm^{-1}에서 카복시산에 의한 C=O 신축 진동, 1,600~1,670 cm^{-1}에서 C=C 신축 진동, 그리고

Table 4 Assignments on principal functional groups of starting materials and PCs synthesized

Vibration	Chemical	Absorption (cm^{-1})	Intensity
O-H stretch	-OH	3,650~3,600	b, s
	-COOH	3,400~2,500	b, m-s
C-H stretch	sp^2C-H, olefin	3,100~3,000	m-s
	sp^3C-H, alkane	3,000~2,800	m-s
C=O stretch	Anhydride	−1,815, −1,755	s
	Ester	−1,745	s
	-COOH	−1,695	s
C=C stretch	Olefin	1,670~1,600	w-m
sp^3C-H bend	Alkane	1,470~1,370	w-m
C-O stretch	-COOH	1,320~1,210	m
	Ester	1,290~1,150 1,125~11,00	s,m
	Dialkyl ether	1,150~1,100	s

s : strong, b : broad, m : medium, w : weak

1,320~1,210 cm^{-1}에서 카복시산에 의한 C−O 신축 진동을 확인했다. 그러나 (d)의 MAL은 3,100~3,000 cm^{-1}에서 sp^2C-H 이중결합, 1,815, 1,755 cm^{-1}에서 anhydride의 C=O 신축 진동으로부터 무수 형태임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 주쇄/측쇄의 몰비가 3일 때 카복시산의 종류에 따라 합성된 PCs의 FT-IR 스펙트럼이고 Fig. 3은 카복시산에 MAA일 경우 주쇄/측쇄의 몰비 변화에 따른 FT-IR 스펙트럼 결과이다. 그 결과 중합 시 측쇄에 대한 주쇄의 중량 백분율이 7~25wt%로 상대적으로 작고, 출발 재료들과 PCs의 기본적인 분자 구조가 유사하기 때문에 Figs. 2, 3의 PCs의 적외선 스펙트럼이 PMEM의 그것과 거의 유사한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 1의 PMEM과 카복시산의 적외선 스펙트럼에서 존재하는 1,600-1,670 cm^{-1} 피크는 Figs. 2, 3에서 사라졌거나 상당히 감소된 것으로부터 공중합체의 합성을 확인할 수 있었다(C=C → C-C). 또한 Fig. 2에서 디카복시산을 적용한 (c), (d)와 Fig. 3에서 카복시산 함량 증가에 따른 피크 세기 증가는 중화 시

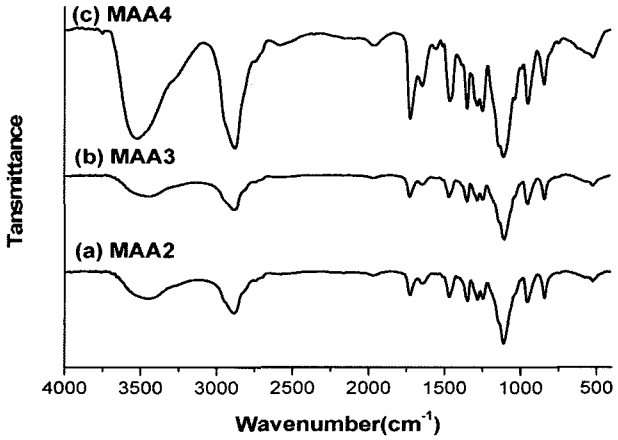


Fig. 3 FT-IR spectra of PCs with various molar ratios of [main] / [graft chain] when the main chain was MAA

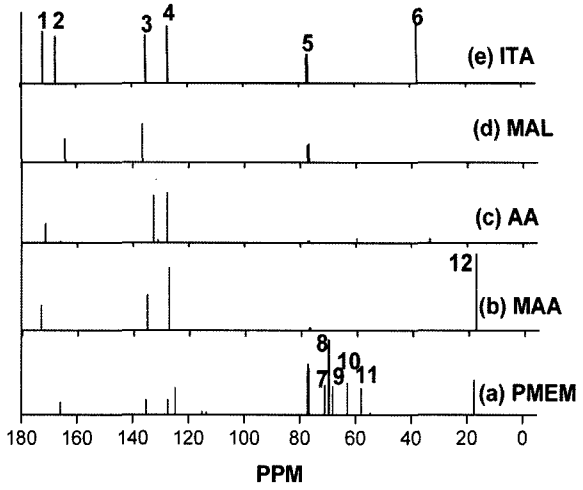
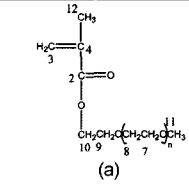
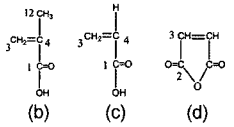
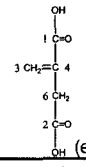


Fig. 4 ^{13}C-NMR spectra of main starting materials used for syntheses of PCs

Table 5 Assignments on chemical shifts of starting materials

Assignment	Chemical shift	Starting material
1	R_1COOR_2	 (a)
2	RCOOH	
3	C=C alkene	
4		
5	$CDCl_3$	
6	R_1-CH_2-R_2	 (b) (c) (d)
7	R-CH_2-O	
8		
9		
10		 (e)
11	CH_3-O	
12	R-CH_3	

사용된 수산화나트륨 함량 증가로 수산기의 신축 진동의 세기가 커져 다른 피크들까지 영향을 미친 것으로 판단된다.

Fig. 4, Table 5로부터 출발 물질들의 탄소 원자 및 그 주위 환경을 알 수 있었다. 그 결과 PMEM과 주쇄인 카복시산들 모두 C=C 이중결합을 갖고 있었으며 C=O 에스테르기와 카복실기가 각각 존재하고 있었다. 60~70 ppm에서 PMEM의 특성 피크(R-CH_2-O), 38 ppm에서 ITA 특성 피크(R_1-CH_2-R_2), 18 ppm의 R-CH_3로부터 MAA와 AA를 구분할 수 있었다.

Fig. 5는 주쇄의 몰비 변화에 따라 합성된 공중합체의 ^{13}C-NMR 스펙트럼 결과로 출발 물질들에서 관찰되었던 C=C 이중결합(128~135 ppm) 피크가 크게 감소되었거나 몰비가 증가함에 따라 사라진 것을 관찰할 수 있었다. 또한 40 ppm 이하에서 중합 반응에 의해 생성된 C-C 단일결합 으로부터 자유 라디칼 반응에 의한 공중합체의 합성을 확인할 수 있었다. MAA2의 경우 C=C 이중 결합이 관찰되는 원인은 개시 반응 속도가 빠른 MAA의 함량

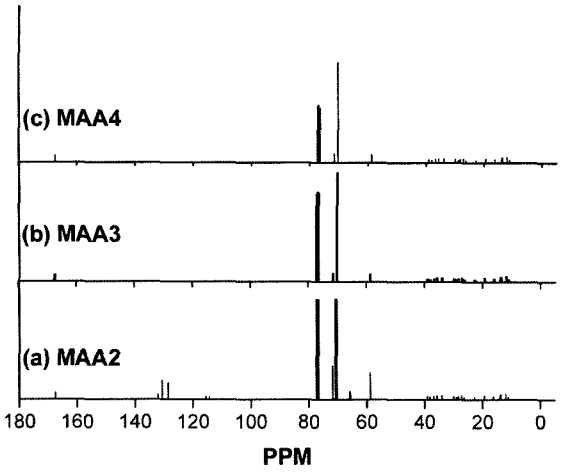


Fig. 5 ^{13}C-NMR spectra of PCs with various molar ratios of [main] / [graft chain] when the main chain was MAA

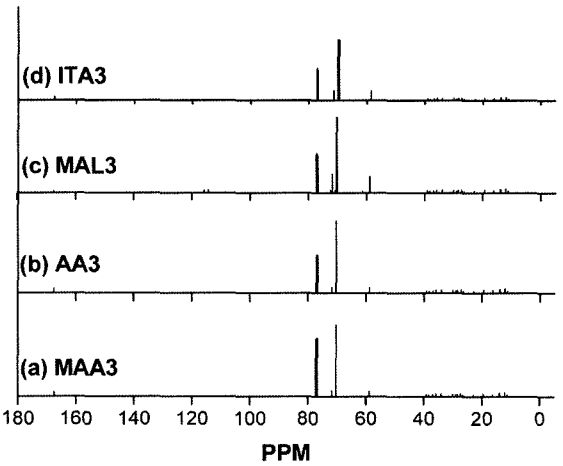


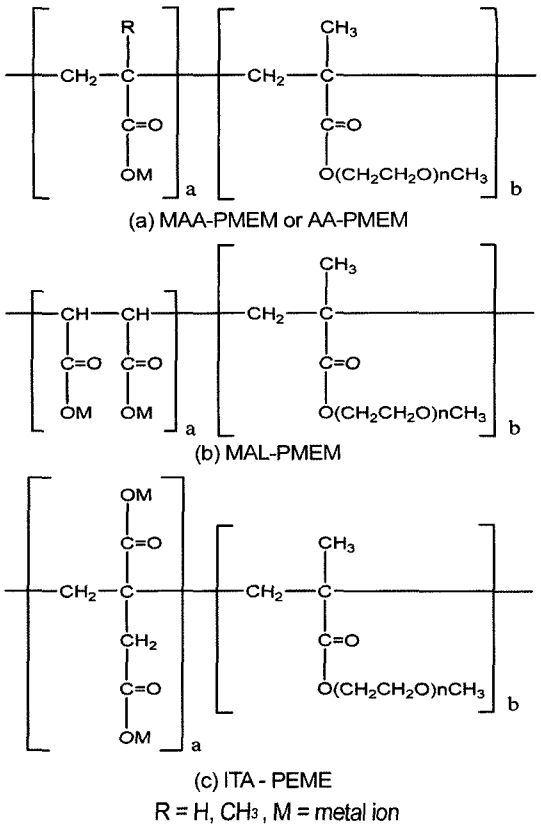
Fig. 6 ^{13}C-NMR spectra of PCs synthesized with four types of carboxylic acids (Molar ratio of [main] / [graft chain] = 3.0)

이 적기 때문에 PMEM과의 상호 성장 반응 속도가 느리거나 PMEM 량이 상대적으로 많기 때문으로 판단된다. Fig. 6은 일정한 몰비 조건에서 카복시산의 종류에 따른 ^{13}C-NMR 스펙트럼 결과, 라디칼 중합 반응 이후 카복시산의 종류에는 큰 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Scheme 1은 FT-IR, ^{13}C-NMR 분석 결과들로부터 합성된 폴리카복실레이트계 공중합체에 대한 화학 구조를 간단히 나타낸 것이다.

Table 6에 나타낸 바와 같이 PC 합성물들의 Mw는 17,000~37,000 범위이며 polydispersity(P.I.)는 2.4~3.3으로 일반적인 그라프트 공중합체의 P.I. 값이 20.0~50.0인 것과 비교해 매우 단분산(monodisperse)에 가까운 고분자임을 확인할 수 있었다[8]. Mz는 Mw보다 더 큰 분자들에 촛점을 맞춘 평균 분자량으로 P.I.와 마찬가지로 1.0에 가까울수록단분산 형태의 고분자이다[9]. 따라서 본 연구에서 합성된 PCs의 주쇄가 MAA ≅ MAL < AA < ITA 순으로 다분산(polydisperse) 고분자임을 알 수 있었다.

PCs의 주쇄/측쇄몰비 증가에 따라 중합도 감소 원인은 일정 크기로 성장된 중합체의 성장이 정지되고 상대적으로 농도가 높은 미반응 모너머와의 연쇄 이동 반응으로



Scheme 1 Schematic illustrations of estimated chemical structures of polycarboxylate copolymers

Table 6 Average molecular weights of PCs according to various starting carboxylic acids and molar ratios

	Mw[1)]	Polydispersity (P.I.)[2)]	Mz[3)]/Mw
MAA2	31,537	2.4	1.4
MAA3	27,254	2.6	1.5
MAA4	25,412	2.7	1.5
AA2	37,146	2.8	1.3
AA3	35,363	3.0	1.3
AA4	35,767	2.9	1.3
MAL2	23,593	2.5	1.4
MAL3	18,707	2.5	1.4
MAL4	17,444	2.7	1.5
ITA2	25,012	3.1	1.8
ITA3	23,246	3.3	1.9
ITA4	23,004	3.2	1.9

1) Weight average molecular weight
2) Mw/Mn(number average molecular weight)
3) Z average molecular weight

새로운 중합체를 생성해 polydisperse 상태의 고분자를 생성했기 때문이며[9], 이것은 P.I. 수치 증가로부터 확인할 수 있었다.

동일한 [주쇄] / [측쇄] 몰비에서 주쇄에 따른 분자량 크기는 AA > MAA > ITA > MAL 순이였다. 모노카복실기를 갖고 거의 유사한 분자 구조를 갖고 있음에도 불구

하고 AA와 MAA의 중합도 차이는 2가지로 설명될 수 있다. 첫 번째 vinyl기(CH_2 = CH–)를 갖는 AA와는 달리 MAA의 경우에 수소 대신 메틸기가 존재하기 때문에, 이것의 유도 효과로 인해 인접한 탄소 원자는 비공유 전자를 갖는 자유 라디칼에 의한 공격이 쉽지 않다. 두 번째 이와 같은 전자적인 효과와 함께 이중결합을 갖는 탄소의 치환기가 커질수록 자유 라디칼에 의한 입체적 전이 상태가 복잡해지고, 이와 같은 전이 상태를 형성하기 위해 에너지 요구량이 더 커지기 때문에 자유 라디칼 반응이 상대적으로 느려 그라프트 공중합체의 분자량이 작은 것으로 판단된다. 디카복실기를 갖는 ITA의 경우에도 마찬가지로 입체적 장애로 인해 고분자 중합도가 낮았다. MAL의 경우 유도효과 및 입체적 장애보다는 불포화 탄소 주위의 전자가 비 편재화되어 있는 등방성 구조이기 때문에 자유 라디칼에 의한 공격 속도가 상대적으로 느려 분자량이 크게 작았다.

3.2 페이스트 흡착 평가

Fig. 7은 합성된 MAA, AA계 PC들을 시멘트 대비 0.4wt% 적용하였을 때 시간에 따른 흡착량을 평가한 것으로, PC 구조 내의 카복실기 농도 증가에 의한 (–) 전하 증가로 수화 시 시멘트 입자 표면에 형성되는 칼슘 이온

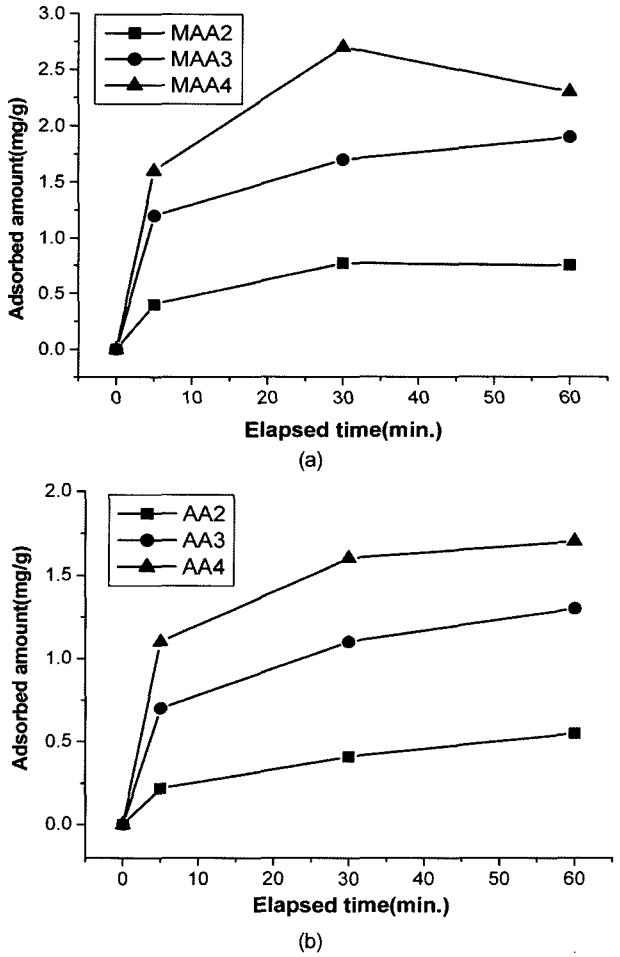


Fig. 7 Effect of different molar ratios on the adsorbed amount

의 (+) 전하와의 정전기적 인력 때문에 주쇄 몰비 증가에 따라 흡착량이 증가했다. 이와 같은 결과는 흡착량이 중합도에 비례한다는 이전 연구[10]와 비교해 유사한 분자 구조 내에서 시멘트 입자 상에 흡착량은 카복실기 밀도가 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다.

시간 경과에 따라 흡착량 증가 원인은 분자 구조 내 거대 고분자의 구조적 특성(입체 장애)으로 시멘트 입자 표면에 흡착 속도 지연과 알칼리 조건에서 측쇄의 에스테르 결합이 깨져 poly(ethylene glycol)methyl ether 부분이 제거되어 2차 카복시산이 생성되는 서방성(slow-releasing) 반응이 진행되기 때문인 것으로 판단된다[11].

주쇄가 MAA계일 때 AA계와 비교해 흡착량이 높은 원인은 AA의 탄소 함량보다 MAA가 약 20% 높고, 상대적으로 중합도가 낮아 시멘트 입자와의 흡착 속도가 빠르기 때문이다

Fig. 8은 0.4wt%의 PC 함량에서 [주쇄]/[측쇄]의 몰비가 3.0일 경우 시간에 따른 흡착량을 비교한 것이다. Li[12]는 분자 구조 내에 말레인산의 함량이 높을수록 시멘트 입자 표면상에 다층 흡착이 유도되기 때문에 흡착 능력

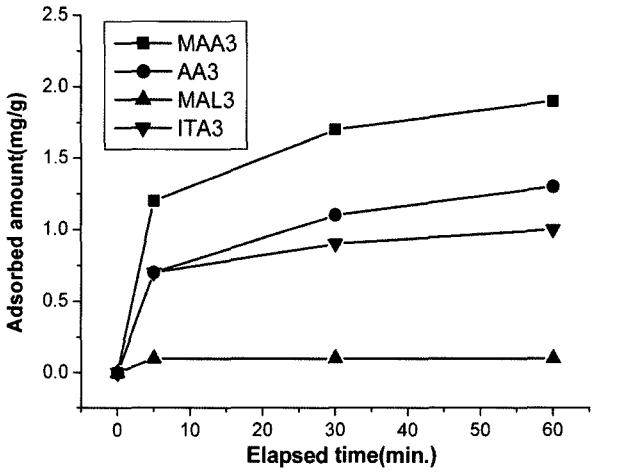


Fig. 8 Effect of different types of carboxylic acids on the absorbed amount

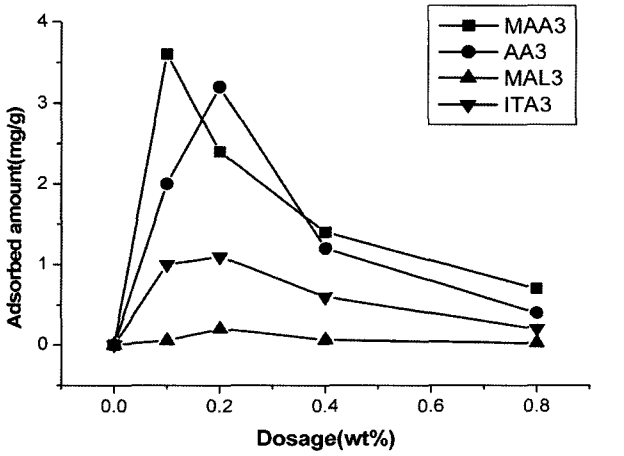


Fig. 9 Variation of adsorption amount on types and dosages of carboxylic acids

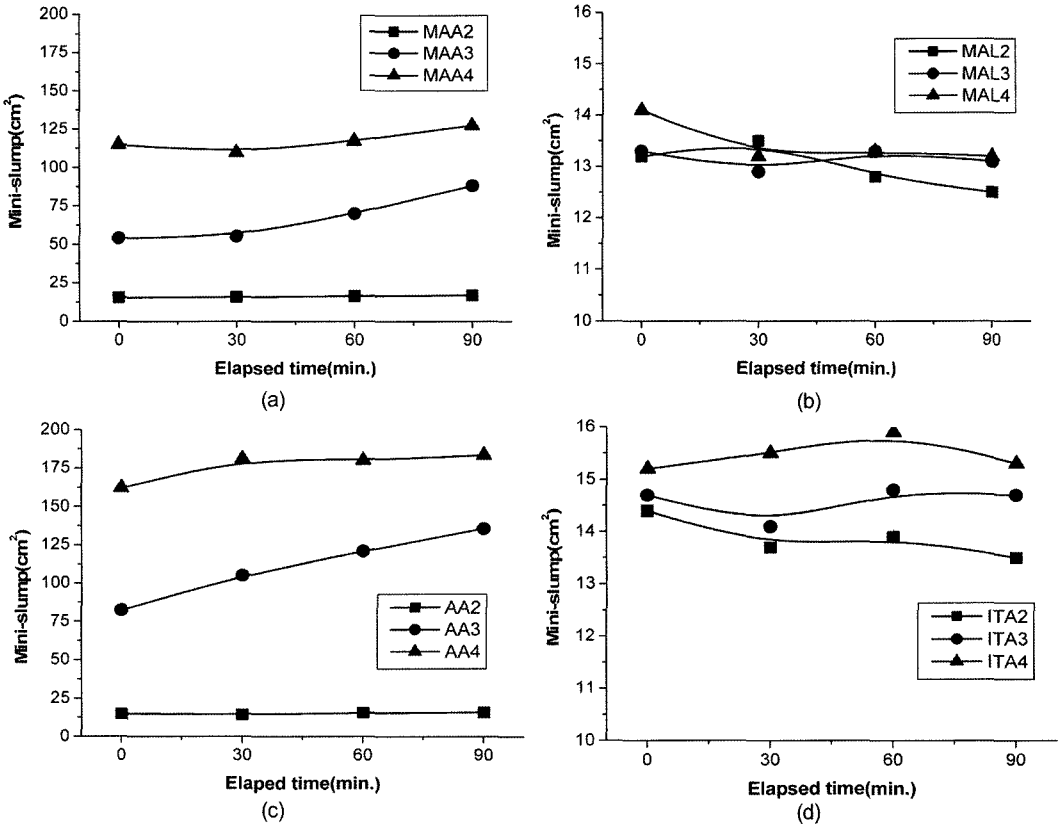


Fig. 10 Comparison of dispersive ability with types of carboxylic acids and different molar ratios of [main] / [graft]

이 개선된다고 고찰했으나, 주쇄가 디카복실기를 갖는 MAL과 ITA계인 경우 예상했던 흡착 능력보다 매우 낮은 흡착 특성을 나타냈다. 이와 같은 현상은 Li의 연구와 비교해 구조 내의 디카복실기 밀도가 너무 높고 이들의 분자 간 거리가 가까워 같은 종의 전하를 갖고 있기 때문에 서로 반발력이 우세하게 작용해 시멘트 입자에 흡착 층을 형성하기 어려워 상대적으로 흡착량이 감소된 것으로 판단된다.

Fig. 9는 합성된 PC 사용량에 따른 흡착 특성을 비교한 것이다. 시멘트 입자 상에 PC 흡착은 시멘트페이스트 중 PC 농도가 증가함에 따라 두 단계로 흡착량이 증가했고 최대값에 도달한 다음 감소했다. 이것은 Yoshioka[13]의 흡착 등온선에 대한 연구 결과와 일치한다. PC의 농도가 높아지면 미셀(micell)이 형성되어 흡착량이 감소한다. 이것은 PC 구조 내의 비이온 그룹 함량이 높기 때문에 기존 나프탈렌 술폰산 축합물과 비교해 CMC(critical micell concentration)가 매우 낮아 저 농도에서도 반대 전하에 흡착되지 않고 입자의 석출로 볼 수 있는 미셀이 형성되며, 미셀은 여과 시 분리될 수 있기 때문이다. 또한 주쇄가 MAA인 경우 다른 것의 흡착 특성과는 달리 상대적으로 낮은 농도(0.1wt%)에서 미셀이 형성했기 때문에 흡착량이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 10은 주쇄의 종류와 [주쇄] / [측쇄] 몰비에 따른 시멘트페이스트의 초기 유동성 및 경시 변화를 평가한 것이다. 주쇄의 종류에 따른 유동성은 AA > MAA » ITA > MAL 순으로 우수했고, 주쇄의 종류에 관계없이[주쇄] / [측쇄] 몰비가 높아질수록 초기 유동성은 향상되었다. AA계의 경우 backbone의 높은 중합도 때문에 시멘트 입자 표면에 흡착 속도는 느리지만 흡착 후 시멘트 입자 주변을 보다 밀실하게 covering할 수 있고, 시멘트 입자간 거리를 상호 인력권 이상 유지시킴으로써 유동성이 개선된 것으로 판단된다. 그러나 디카복실기를 주쇄로 하는 MAL, ITA의 경우 분산성에 영향을 미치는 effective adsorption site(유효 흡착점)가 적어 시멘트 페이스트의 유동성이 관찰되지 않았다.

주쇄의 몰비가 높아질수록 카복실기 함량이 증가하기 때문에 시멘트 입자와의 흡착량 및 속도가 가속화되어 loop 형태의 backbone과 측쇄가 페이스트 내로 확장하는 형태를 갖게 되어 정전기적 반발력과 입체적 장애 효과가 발휘되어 초기 유동성이 크게 개선되었다.

페이스트 제작 후 시간이 경과함에 따른 일반적인 유동성 손실은 시멘트 입자 표면에서 수화 반응으로 시멘트 입자의 비표면적이 증가하게 되고 이로 인해 흡착 분율 감소 현상과 초기 흡착 부분이 시멘트 수화 생성물로 인해 함몰되는 현상 때문이다. 그러나 MAA, AA계에서 [주쇄] /[측쇄] 몰비가 3 이상일 때, 경시 변화에 따라 유동성이 증가하는 것은 측쇄의 에스테르기가 알칼리 존에서 분해되어 2차 카르복실기가 새롭게 형성되고 새로운 수화 생성물의 표면에 새로운 흡착점을 만들기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

폴리카복실레이트계 고유동화제 합성 및 이들의 시멘트 적용 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) FT-IR, ^{13}C-NMR 측정 결과, 주쇄인 카복시산과 측쇄인 폴리에틸렌글리콜 메틸 에테르 메타아크릴레이트(PMEM)가 그라프트 공중합되어 있음을 확인할 수 있었다.
2) 분자량 측정 결과, Mw는 17,000~37,000, polydispersity (P.I.)는 2.4~3.3이였으며, 주쇄에 따른 분자량 크기는 AA > MAA > ITA > MAL 순이였고, 분자량 크기는 [주쇄]/[측쇄] 몰비 증가에 따라 감소했다.
3) [주쇄]/[측쇄] 몰비 증가에 따라 카복실기 함량 증가로 흡착량은 증가했고, AA에 비해 MAA가 주쇄인 경우 시멘트 입자와의 흡착 속도가 빠르기 때문에 흡착량이 높았다. 그러나 MAL, ITA계의 흡착량은 처음 예상과는 달리 흡착량이 매우 적었다.
4) 주쇄의 종류에 따른 유동성은 AA > MAA » ITA > MAL 순이었고, 주쇄의 종류에 관계없이 주쇄/측쇄 몰비가 높아질수록 초기 유동성은 향상되었다.

유동성 개선은 주로 시멘트 입자 표면과 PC의 흡착에 의한 정전기적 반발력, 페이스트 용액 쪽으로 측쇄의 확장에 의한 입체적 장애 등 2 가지에 의해 주로 영향을 받는 것을 확인했다.

참고문헌

1. Hanehara, S. and Yamada, Kazuo., "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology", *Cement and Concrete Research*, Vol.29, 1999, pp.1159~1165.
2. Kinoshita, M., Yonezawa, T., and Yuki, Y., "Chemical structure and formance of a new type high water reducing agent for ultra high strength concrete", *Semento, Konkurito Ronbunshu*, Vol.47, 1993, pp.196~201.
3. Cho, H. Y., Suh, J. M., "Effects of synthetic conditions of poly{carboxylate-g-(ethylene glycol) methyl ether} on the dispersibility in cement paste", *Cement and Concrete Research*, Vol.35, 2005, pp.891~899.
4. Papayianni, I., Tsohos, G., Oikonomou, N., and Mavria, P., "Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures", *Cement and Concrete Composites*, Vol.27, 2005, pp.217~222.
5. Tseng, Y. C., Wu, W. L., Huang, L., Wang, C. T., and Hsu, K. C., *New carboxylic acid-based superplasticizer for high-performance concrete*, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-195, 2000, pp.401~414.
6. Goaszewski, J. and Szwabowski, J., "Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol.34, 2004, pp.235~248,
7. Kantro, D. L., "Influence of water reducing admixtures on properties of cement paste-miniature slump test", *Cement Concrete Aggregate*, Vol.2, 1980, pp.56~67.
8. Donald, H., Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, Academic Press, New York, USA, 1983, pp.89~104.
9. George Odian, *Principle of polymerization*, forth edition, Wiley Interscience, 2004, pp.209~236.
10. Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., and Matschisa, M., "Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer", *Cement and Concrete Research*, Vol.30, 2000, pp.197~207.
11. Jerry March *Advanced organic chemistry*, 4th Edition John Wiley & Sons, Inc., 1992, pp.393~405.
12. Li, C, Z., Feng, N. Q., Li, Y. D., and Chen, R. H., "Effect of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers", *Cement and Concrete Research*, Vol.35, 2004, pp.867~873.
13. Yoshioka, K., Tazawa, E. I., Kawai, K., Enohata, T., "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1507~1513.

요 약 분자 구조 중 π 결합을 갖고 있는 카복시산과 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르 메타크릴레이트(PMEM)를 자유라디칼 반응에 의해 그라프트 공중합된 폴리카복실레이트(PC)계 고유동화제를 합성했고, FT-IR, ^{13}C-NMR, 그리고 GPC를 활용하여 합성된 PC의 화학 구조 및 분자량을 조사했다. 4종의 카복시산(메타크릴산, 아크릴산, 무수말레인산, 그리고 이타콘산)과 [카복시산]/[PMEM]의 몰비를 변수로 시멘트페이스트에 적용한 결과, [카복시산]/[PMEM]의 몰비가 높을수록 시멘트 입자 상에 흡착량과 시멘트페이스트 유동성은 증가했다. 흡착량은 메타크릴산을 적용한 PC가 가장 높았고, 유동성은 아크릴산을 구조에 적용했을 때 가장 우수했다. 그러나 무수말레인산과 이타콘산을 주쇄로 사용한 경우 흡착 및 유동 특성이 좋지 않았다.

핵심용어 폴리카복실레이트, 분자량, 흡착량, 유동성