



PC(Polycarboxylate)계 고유동화제가 시멘트 수화 반응에 미치는 영향

채은진^{1)*} · 신진용¹⁾ · 서정권¹⁾ · 이정민¹⁾ · 박진원²⁾

¹⁾한국화학연구원, ²⁾연세대학교 화학공학과

Effect of PC(Polycarboxylate) Type Superplasticizer on the Hydration Reaction of Cement Paste

Eun-Jin Chae^{1)*}, Jin-Yong Shin¹⁾, Jeong-Kwon Suh¹⁾, Jung-Min Lee¹⁾, and Jin-Won Park²⁾

¹⁾Applied Chemistry & Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

²⁾Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

ABSTRACT PC-type copolymers were synthesized using MPEG(polyethylene glycol methyl ether methacrylate, Mn = 2080) to different mole ratios of mono-carboxylic acid(AA : acrylic acid). The mole ratios of AA were 2, 3, 4 and PC-type terpolymers were synthesized using mono-, di-carboxylic acid(ITA : itaconic acid, MAL : maleic acid) with the same graft chain. To investigate effects of PC-type co-, ter-polymers on the hydration of cement, experiments involving FT-IR, XRD, DSC, SEM have been analysed with cement paste specimens to 1, 3, 28 day. The hydration reaction rate of cement paste was slightly delayed at 1 day, due to increase in molar ratio of [AA] / [MPEG], it was recovered in the days after and the copolymer was more active than the terpolymer, because of low carboxylic acid content. PC-type copolymers applied 2AA-type were fastest copolymer on hydration reaction of cement paste to 3 day and the more AA mole ratios increased, the more hydration was retarded.

Keywords PC-type superplasticizer, DSC, FT-IR, XRD, SEM

1. 서 론

최근 산업구조의 고도화, 다양화에 따라 고강도·고유동·고내구성 등 다기능성을 겸비한 고성능콘크리트 제조에 대한 관심이 고조되고 있다. 고유동화제, 감수제, AE 감수제 등을 포함하는 유기 혼화제는 고성능콘크리트를 실현하기 위해서 필수 불가결한 재료로 인식되고 있다.¹⁾

그러나 콘크리트의 작업성 및 내구성 개선을 목적으로 사용되어온 기존의 고유동화제는 감수효과가 그다지 크지 않고 첨가량에 따라서는 시멘트의 경화를 불량하게 하는 등 문제점을 발생시키고 있다. 이들 문제점을 보완하기 위해 새로운 고분자 계면활성제의 일종인 PC(polycarboxylate)계 고유동화제가 개발되었으며, 이들은 시멘트 입자에 흡착되어 우수한 분산·유지성능을 발휘하므로 콘크리트의 고유동화 및 고강도화를 실현시킬 수 있게 되었다²⁾. 이들 대부분은 시멘트 입자에 흡착하는 기능을 갖는 주쇄(main chain)인 카복시산 그룹과 시멘트 입자의 분산·유지 기능을 갖는 측쇄(graft chain)로 이루어진 Comb형이다³⁾. 특히 PC계 고유동화제가 시멘트 입자에 흡착 이후 나타나는 탁월한 분산·유지 성능은 시멘트 입자 표면에 PC계 고분자 흡착 보호층의 형성에 의한 입체 반발력(엔트로피

효과)으로 설명되며, 고유동화제의 분산력은 고분자의 화학구조에 기인한다²⁾. 이와 같이 시멘트 계에서 PC계 고유동화제의 분산·유지효과에 대한 원인 규명 등은 일부 보고서에서 소개되고 있고 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 시멘트의 응결을 포함하는 물리적 특성에 중요한 변수가 되는 PC계 고유동화제의 수화 반응에 미치는 영향성에 대한 연구는 아직까지는 미흡한 실정이다. 시멘트에 대한 분산성은 고분자의 분자량과 분자 구조동에 의해서 크게 영향을 받기 때문에^{3,4)} 수화 반응에도 동시에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

따라서, 본 연구에서는 분자 구조 내에 acrylic acid(이하 AA)를 주쇄로 사용하고 methoxy-polyethylene glycol methyl ether methacrylate(이하 MPEG, Mn = 2080)을 측쇄로 한 2원 공중합체와 출발 monomer이외에 di-carboxylic acid(itaconic acid; 이하 ITA, maleic anhydride; 이하 MAL)를 주쇄에 추가하여 합성한 3원 공중합된 PC계 고유동화제가 시멘트 수화 반응에 미치는 영향성을 수화 재령에 따라 종합적으로 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시멘트페이스트의 제조

증류수와 본 연구에서 합성된 PC계 고유동화제를 혼합

*Corresponding author E-mail : membrain123@empal.com

Received May 5, 2006, Accepted June 30, 2006

©2006 by Korea Concrete Institute

한 다음 시멘트를 투입하고 2분간 교반해 얻은 시멘트페이스트를 사용하였다. 물과 시멘트 비는 0.3으로 했고, PC계 고유동화제를 고품분 기준으로 시멘트 무게당 0.20wt% 첨가하여 시멘트페이스트를 제조하였다. 혼화제를 사용하지 않은 기준 시편(이하 Plain으로 표기)과 합성된 PC계 고유동화제를 적용한 시편을 동시에 제작하여 이후 비교·분석 하였다.

2.2 분석용 시편 제조

제작된 페이스트 시편을 일정 기간(1일, 3일, 28일)동안 항온 항습기(20±2°C, 상대습도 90%)에서 양생하였다. 양생이 완료된 시편을 수 mm 크기로 분쇄한 다음 아세톤을 사용하여 수화정지시켰고, 55±2°C로 유지된 건조기에 서 24시간 동안 완전건조하였다.

2.3 FT-IR 분석

물이 제거된 왁스(wax) 또는 film상의 출발 재료 및 PC계 고유동화제 합성시료를 주파수 4,000 cm⁻¹~400 cm⁻¹까지의 범위에서 8 cm⁻¹의 resolution 조건으로 Bio-Rad Digilab FTS-165 FT-IR Spectrometer를 사용하여 측정하였다.

2.4 XRD 분석

건조가 완료된 시편을 200 mesh체를 모두 통과할 크기로 분쇄한 다음, SHIMADZU사의 X-ray 회절분석기(XDR1)를 사용하여 45 KV와 40 mA에서 Cu radiation으로 분석하였다. 스캔속도는 5°/min이고, 범위는 5~60°이었다.

2.5 DSC 분석

XRD 분석과 동일한 시편을 활용해 S사의 열 분석기(DSC-50)를 사용하여 10°C/min의 승온 속도로 상온에서 700°C까지 질소 분위기에서 측정했다. 기록 간격은 초당 1회로 설정하였다.

2.6 SEM 관찰

재령 1일과 28일에서 수화를 정지시킨 다음 시편을 사용하여 배율 3500배에서 SEM을 이용하여 관찰하였다. 페이스트 경화체의 미세구조를 전자주사현미경(SEM, JEOL 5200)을 활용하여 수 mm 크기의 시편을 활용하여 수화 생성물을 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 나타난 바와 같이 주쇄인 AA 몰비 변화에 따라 합성한 2원공중합체와 일정한 [AA]/[MPEG] 몰비 조건에서 di-carboxylic acid(ITA, MAL)를 주쇄로 추가하

Table 1 Types and molar ratios of PC-type superplasticizers

Sample name	Type of superplasticizer	Molar ratio of superplasticizer	
2AA	Copolymer	MPEG:AA	1 : 2
3AA		MPEG:AA	1 : 3
4AA		MPEG:AA	1 : 4
3AA-ITA	Terpolymer	MPEG:AA:ITA	1 : 3 : 1
3AA-MAL		MPEG:AA:MAL	1 : 3 : 1

여 합성한 3원공중합체가 시멘트 수화 반응에 미치는 영향성을 Plain과 비교하였을 경우 PC-계 고유동화제의 종류와 재령별로 상당한 차이가 관찰되었다.

3.1 FT-IR 결과

3.1.1 MPEG에 AA의 몰비 변화에 따른 영향

Fig. 1의 OPC 및 재령별 시멘트 수화 시편에 대한 FT-IR 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 Plain과 AA계가 적용된 수화 정지 시편 비교 시 재령1일과 3일과 같이 주로 초기 재령에서 나타나는 3,645 cm⁻¹부근의 Ca(OH)₂(수산

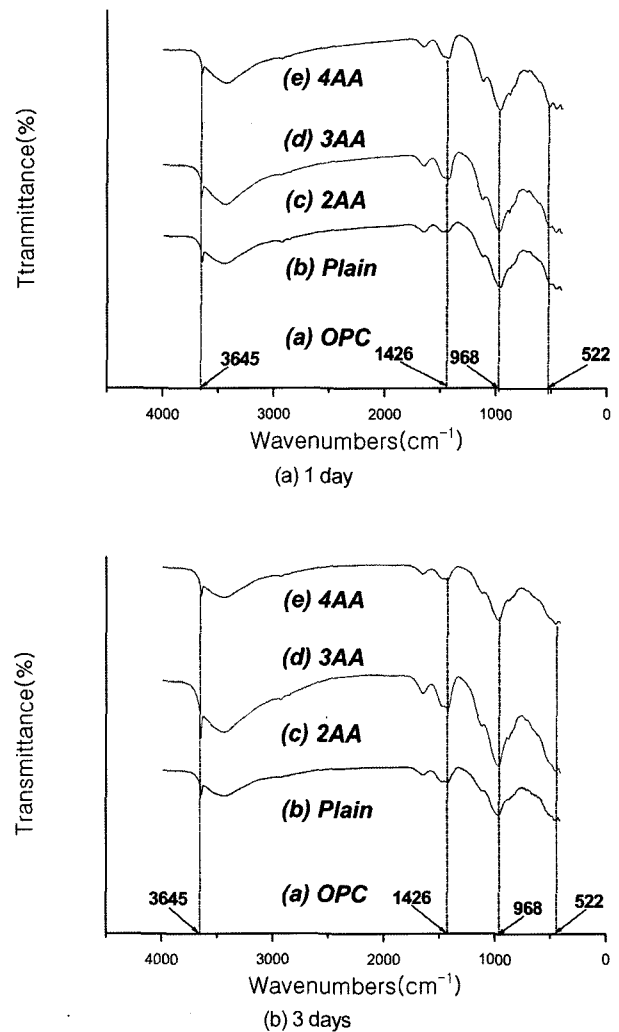


Fig. 1 FT-IR patterns with time in plain and superplasticized cement pastes

화칼슘)의 O-H기에 의한 신축진동의 존재로부터 주로 C₃S의 수화가 진행되었음을 알 수 있었고, 재령 1일 보다 재령 3일이 더 강하게 나타난 점으로 미루어 재령 증가에 따라 수화반응도 더욱 활발히 진행되었음을 알 수 있었다. Ca(OH)₂결정의 생성에 따라 대기 중의 이산화탄소와 반응하여 생성되는 카보네이트(CO₃²⁻)피크도 1,426~1,430 cm⁻¹에서 강하게 나타나고 있고, 흡착된 물 분자의 H-O-H 굽힘 진동이 1,640~1,650 cm⁻¹에서 재령1일, 3일 모두 나타나며, 특히 3,100~3,400 cm⁻¹에서 나타나는 물 분자의 O-H 대칭과 비대칭 신축진동이 강하게 나타나는 것으로부터 활발한 수화로 인한 물과 시멘트 조성 광물 간에 강한 결합이 일어났음을 추정할 수 있었다. 3,400 cm⁻¹에서의 O-H 신축진동은 OPC(Figs. 1과 2의 (a))에서도 broad하게 나타나고, 1,640 cm⁻¹에서의 H-O-H 굽힘진동 또한 약하게 존재하는 것으로 OPC가 충분히 건조가 되지 않은 상태에서 대기 중의 수분과 약간의 수화가 진행되어진 것으로 판단된다. 3,645 cm⁻¹부근의 Ca(OH)₂피크 강도로부터 수화 반응 정도를 판단할 경우, AA 몰비 증가에 따라 수화 반응은 지연되는 경향성을 나타냈다. Plain의 초기 수화 반응에서 C₃S는 물과 반응하고 수화하면서 Ca²⁺, silicate이온을 용출하고 이로 인한 silicate rich layer의 형성과 Ca²⁺이온의 흡착^{5,6)}으로 전기이중층을 형성하면서 유도기에 도달된다. 유도기에도 지속적인 Ca²⁺ 이온의 용출로 과포화 상태에 이르게 되면 Ca(OH)₂ 핵 생성과 입자 표면에서 원자 재배열로 C-S-H 겔을 형성함으로써 정상적인 수화 반응을 진행하는데 비해, AA계 PC-고유동화제가 첨가된 시멘트페이스트에서는 -전하를 띤 카복실기와 Ca²⁺의 이온결합으로 상대적으로 Ca(OH)₂의 핵 생성이 어렵고 입자 표면에서의 전기 이중층의 밀도가 높기 때문에 C-S-H 겔의 생성이 용이하지 않다. 따라서 분자 구조 내 카복실기(COOH)가 함량이 높을수록 유도기(induction period)가 장기화되기 때문에 C₃S의 수화가 지연되는 것으로 판단된다.

Plain과 비교 시 정확한 정량은 힘들겠지만, 재령에 관계없이 3AA와 4AA가 Plain과 유사한 경향성을 나타내었고, 3AA경우 재령1일에서 968 cm⁻¹에서 나타나는 Si-O 신축 진동이 재령3일에서 약 10 cm⁻¹ 이상 높은 주파수 쪽으로 피크이동을 보이는데 이는 다른 시편과 비교했을 때 실리케이트(SiO₄⁴⁻)의 중합이 상대적으로 더 잘 일어났음을 의미한다.

3.1.2 [MPEG:3AA]에 di-carboxylic acid(ITA, MAL)은합에 따른 영향

OPC를 제외한 Plain과 AA가 적용된 시편에서, 재령1일, 3일에서 모두 3,642~3,645 cm⁻¹에서 Ca(OH)₂의 O-H 신축 진동이 관찰되고 있고, 1,640~1,654 cm⁻¹에서 H-O-H 굽힘 진동이 관찰되는 점으로 미루어 C₃S의 수화가 활발히 일어나고 있음을 알 수 있고, 재령3일에서 Ca(OH)₂의 피크가 재령1일에 비해 상대적으로 더 강하게 나타나기 때문에 전체적으로, 재령3일에서의 수화가 더 활발히 나타났

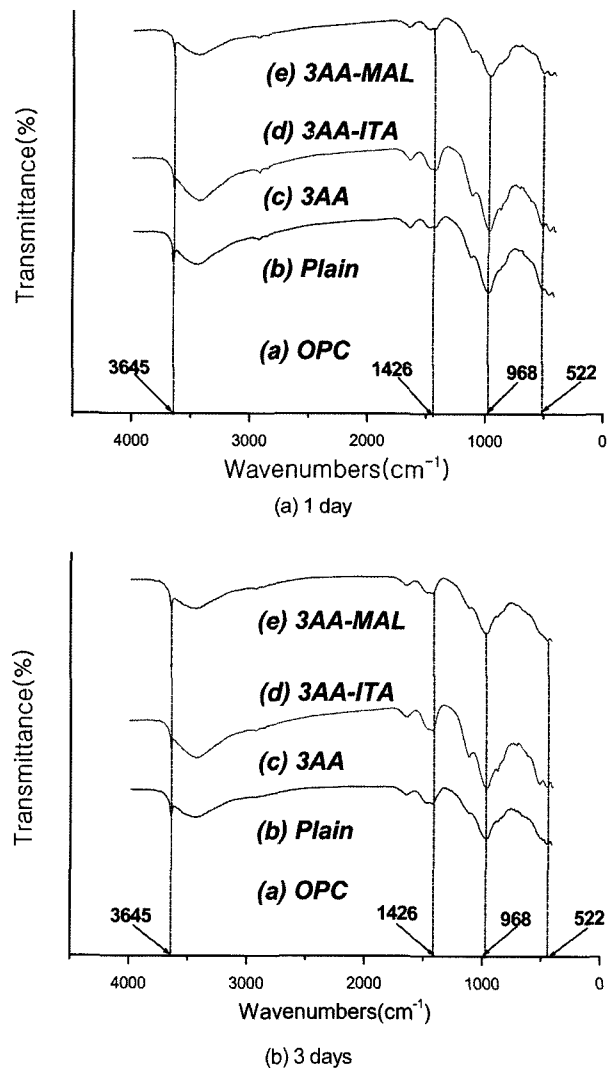


Fig. 2 FT-IR patterns with time and dosage in plain and superplasticized cement pastes

음을 알 수 있다. ITA와 MAL을 포함하는 3원 공중합체의 경우, 3AA를 포함하는 2원 공중합체 보다 Ca(OH)₂피크 세기를 비교해볼 때 상대적으로 수화는 지연되었음을 알 수 있는데, 이 또한 카복실기 밀도 증가에 따라 초기 수화 반응에서 미 반응된 Ca²⁺와의 이온결합에 따른 수화 지연임을 알 수 있다.

그리고, 3AA-ITA, 3AA-MAL계 (Fig 2의 (d),(e)) 모두 재령경과에 따라 960 cm⁻¹에서 높은 주파수 쪽으로 15 cm⁻¹ 이상 이동했는데 3AA가 약 10 cm⁻¹정도 피크이동이 일어난 것과 비교할 때 실리케이트 중합도는 2원 공중합체 보다 3원공중합체가 상대적으로 더 높은 것으로 판단된다.

3.2 XRD 결과

수화 반응으로 인해 OPC의 주요 광물인 칼슘 실리케이트(C₃S, C₂S), 칼슘 알루미네이트(C₃A), 이수석고는 C-S-H 겔, 수산화칼슘, 에트링자이트, 모노설페이트, C-A-H 고형체 등으로 상전이^{7,8)}되는 것을 XRD 분석 결과 알 수 있었

다. C-S-H 겔은 시멘트 수화 생성물 중 가장 많은 함량을 차지하고 강도 등 주요 물성에 큰 영향을 미치지만, 결정도가 낮고 불규칙한 구조적 특성 때문에 이것보다는 결정성이 양호한 수산화칼슘을 통해 수화 반응도를 평가하였다.

3.2.1 MPEG에 AA 물비 변화에 따른 영향

Fig. 3은 AA계 PC 공중합체를 적용한 시멘트페이스트를 재령별로 수화 정지한 시편에 대한 XRD 분석 결과이다. 재령 1일에서 AA계를 적용한 시편의 경우 초기 수산화칼슘 결정 피크(2θ deg. = 18°) 세기는 Plain과 유사한 경향성을 나타내고 있지만 이후 생성되는 수산화칼슘 결정 피크(2θ deg. = 34°) 세기는 Plain에 비해 매우 약했으며 2AA계를 첨가한 시편보다는 3AA, 4AA계 공중합체를 적용한 시편에서 두드러졌다. 약 29° , 32° , 34° (2θ deg.) 부근에서 미 수화 광물인 C_3S , C_2S 상대 강도 역시 Plain에 비해 높은 점으로 미루어 초기에 다소 수화가 지연되며, 지연 정도는 분자 구조 내에 카복실기 함량이 높을수록 커지는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 시멘트페이스트 상에 존재하는 Ca^{2+} 이온이 물속에 분산되어 있는 PC계 고유동화제의 카복실레이트와 결합하는 “비누화” 반응 때문이라 판단된다⁹⁾. 1일에서 3일로 재령이 경과됨

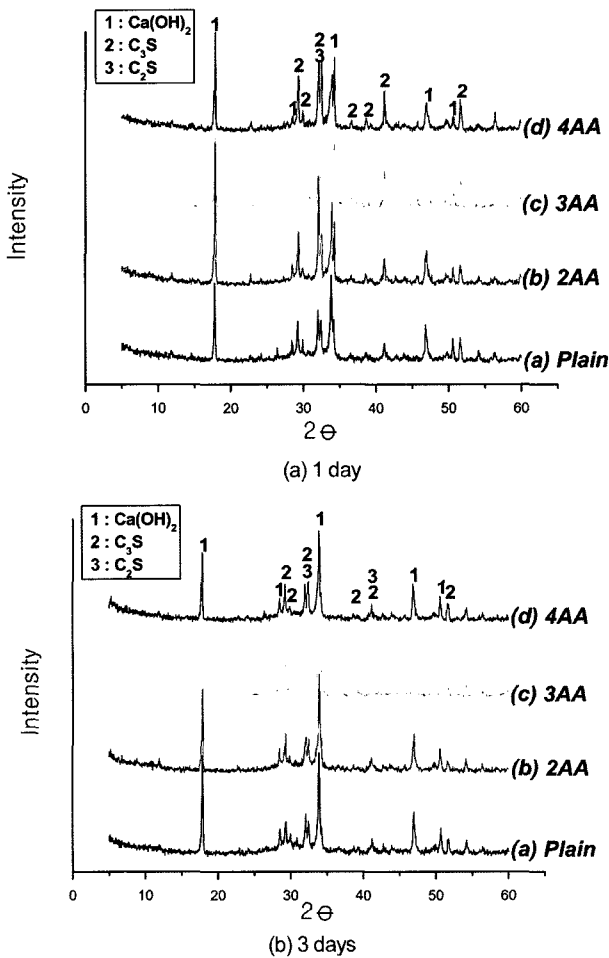


Fig. 3 XRD patterns with time in plain and superplasticized cement pastes

에 따라 AA계로 유동화된 시편의 경우 미 수화 광물 및 생성된 수산화칼슘 결정 피크 세기는 Plain과 유사한 것으로부터 수화 반응이 AA계 고유동화제에 의해 영향 받지 않는 것을 알 수 있었다.

3.2.2 [MPEG:3AA]에 di-carboxylic acid(ITA, MAL)의 혼합에 따른 영향

Fig. 4는 3원 공중합체(terpolymer)를 적용한 시멘트페이스트를 재령별로 수화 정지한 시편에 대한 XRD 분석 결과로 재령 1일에서 2원 공중합체에 비해 3원 공중합체를 첨가한 시편의 경우 18° (2θ deg.)에서의 $Ca(OH)_2$ 가 상대적으로 감소하는 경향을 분명하게 보이고 있고, 29° , 32° (2θ deg.)에서의 C_3S 와 C_2S 결정 피크도 동시에 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 원인은 분자 구조 내 카복실기 함량이 높기 때문에 초기 수화 반응이 크게 지연되는 것으로 판단된다. 3AA-MAL계가 3AA-ITA계로 고유동화된 시편보다 수화가 상대적으로 활발히 진행됨을 $Ca(OH)_2$ 의 피크 세기를 통해서 확인할 수 있었다. 재령 경과에 따라 3원 공중합체를 적용한 시편 역시 Plain과 유사한 경향성을 나타냄으로써 재령 3일 이후 이와 같은 PC-계 고유동화제는 수화 반응에 크게 영향을 미치지

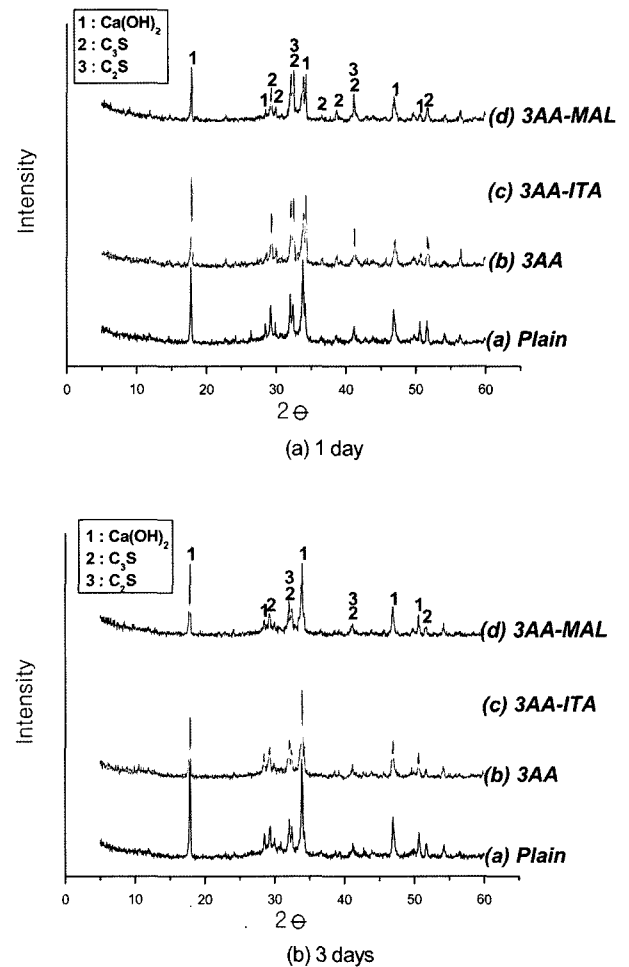


Fig. 4 XRD patterns with time in plain and superplasticized cement pastes

않는 것을 알 수 있었다. 이것은 FT-IR을 통해 얻어진 연구 결과와도 일치했다.

3.3 DSC 결과

3.3.1 MPEG에 AA 몰비 변화에 따른 영향

Fig. 5는 Plain 페이스트에 대한 DSC 분석 결과로 약 100까지 온도상승에 의한 흡열 피크는 시멘트페이스트 구조 중 증발성 수분(evaporative water)인 모세관 수(capillary water)와 겔 수(gel water), 그리고 초기 C-S-H겔에 의해 기인된 것이다. 약 100~130°C부근에서 발견되는 흡열 피크는 C-S-H겔에 의한 피크로 재령이 장기화됨에 따라 피크 세기가 증가되는데 이것은 결정화도의 개선, 모세관수의 탈착과 관련이 있다. 425~500°C의 흡열 피크는 수산화칼슘 생성에 의한 피크로 역시 재령증가에 따라 피크 세기가 증가되는 경향성을 나타내고 있다. 수산화칼슘에 의한 흡열 피크가 재령이 증가함에 따라 고온 쪽으로 이동되는 현상 역시 결정성과 관련이 있다⁹⁾.

Fig. 6은 측쇄 평균 분자량이 2080인 AA계 PC 공중합체를 적용한 시멘트페이스트에 대한 재령별 DSC 분석 결과이다. Plain과 비교해 AA계 공중합체가 적용된 시멘트페이스트의 C-S-H겔, 수산화칼슘과 같은 수화 생성물은 [주쇄]/[측쇄] 몰비 변화 및 재령별 DSC curve 상으로는 큰 차이점이 발견되지 않았다. 이와 같은 원인은 AA의 측쇄에 대한 몰비가 낮아질수록, 카복실기의 함량이 낮아지기 때문에 시멘트 입자 상 흡착 비율이 낮아지게 되고, 따라서 시멘트 입자 표면에 빈 공간이 존재하게 된다. 이 부분에서 through solution 반응으로 에트리징자이트 핵이 형성되고 침적된 후 성장하며 동시에 초기 C-S-H겔이 생성되는 일련의 초기 수화 메커니즘에 충실할 수 있기 때문에, Plain 페이스트보다는 다소 느릴 수는 있지만 지연 현상은 크지 않다.

3.3.2 [MPEG:3AA]에 di-carboxylic acid(ITA, MAL)의 혼합에 따른 영향

3AA-MAL, 3AA-ITA계 3원 공중합체를 적용한 시멘트

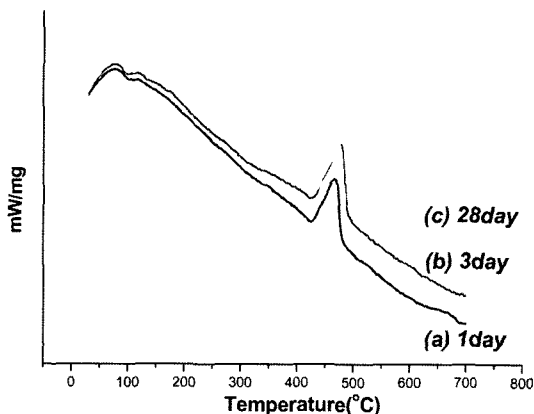


Fig. 5 DSC curves of Plain pastes with age

페이스트의 3일 DSC결과로 Plain 및 AA계 2원 공중합체의 1일 정도에 해당하는 수화 반응도를 나타내고 있으며, 디카복실기 종류에 따라서는 차이가 없었다. 이와 같은 현상은 앞서 설명된 바와 같이 AA계 2원 공중합체가 주로 페이스트계로 확장된 측쇄에 의한 분산 성능을 갖는 것에 비해 3원 공중합체는 디카복실기에 의한 다중 흡착층을 추가적으로 형성함으로써 시멘트 입자들 상에서 진행되는 수화물의 생성 방해와 시멘트 입자들의 flocculation이 되지 않는 안정적인 거리 확보가 동시에 가능하기 때문에 분산 및 슬럼프 유지 안정화 측면에서는 가장 효과적일 수 있으나, 정상적인 수화 반응보다 지연되는 경향성을 나타내고 있다.

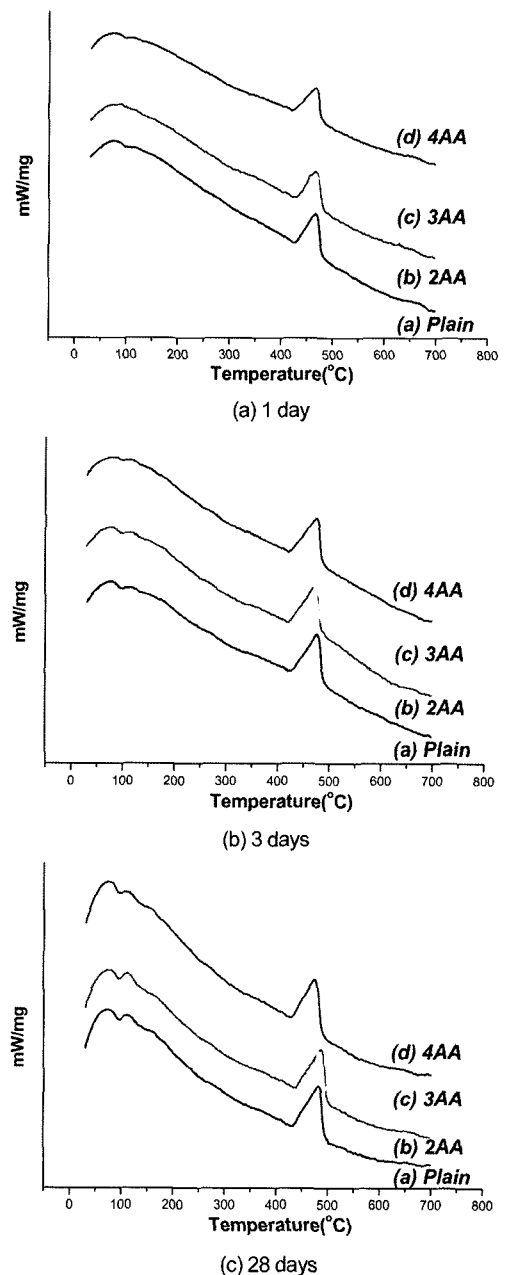


Fig. 6 DSC curves of Plain and cement pastes hydrated with AA type superplasticizers

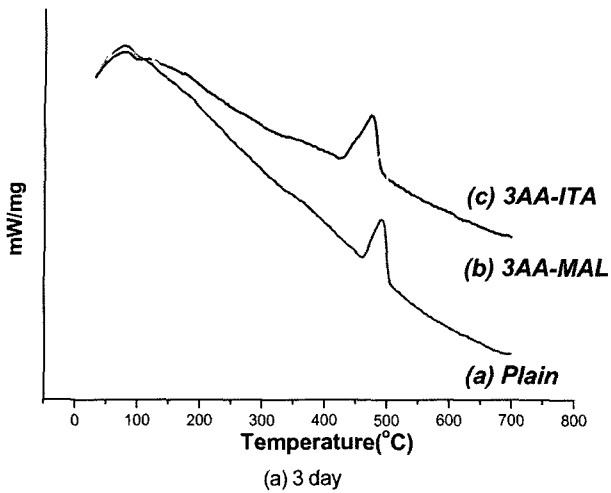


Fig. 7 DSC curves of Plain and cement pastes hydrated with ter-polymerized superplasticizers

3.3.3 재령경과에 따른 수화반응도 분석

Fig. 8은 수산화칼슘 분해 열량에 대한 결과로서 Plain은 재령 1, 3, 28일에서 각각 37.0, 49.0, 49.8 J/g으로 3일까지 급격한 수화 반응이후 수화 반응이 매우 완만히 진행되는 것을 알 수 있었다. AA계 PC를 유동화한 공중합체를 적용한 시멘트페이스트들의 수화 반응도는 거의 유사했다. 1일에서 31.6~35.6 J/g으로 Plain 대비 85.4%~95%, 3일에서는 37.2~50.0 J/g으로 76.0~102%, 그리고 28일에서 43.2~54.1 J/g으로 86.7~108.6% 수준으로 PC구조 내 카복실기 밀도가 높을수록 초기 수화반응도는 그대로 유지되었으나, 카복실기 밀도가 낮은 2AA는 우수한 분산성에 기인한 시멘트 광물의 고른 분포 때문에 수화 재령이 증가될수록 수화 반응도가 개선되는 경향성을 나타내었다. AA계 3원 공중합체의 경우 디카복시산의 종류에 관계없이 Plain 대비 재령 1, 3, 28일에서 각각 82, 76, 85% 수준으로 2원 PC계 공중합체를 적용한 시편보다 낮은 수화 반응도를 나타냈다.

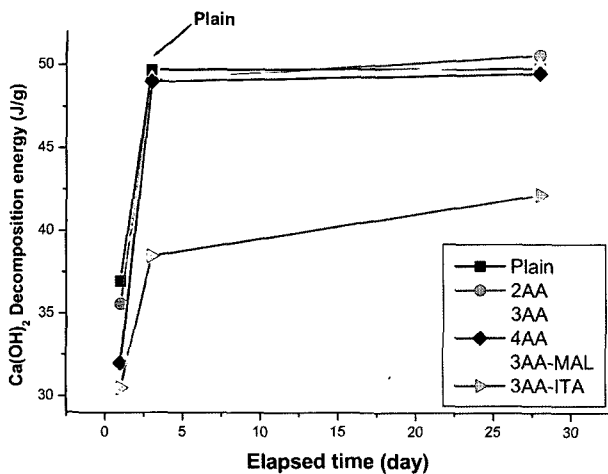


Fig. 8 Heat energy calculated from endotherm peaks of calcium hydroxide

3.4 SEM 관찰 결과

Plain 1일 양생 시편에서는 침상의 에트링자이트가 잘 발달되어 초기 C-S-H 겔, 그리고 판상의 수산화칼슘이 관찰되었고, 재령28일이 경과된 시편에서는 후기 C-S-H 겔의 수화 후기 생성물들이 관찰되고 있고, 아직 수화되지 않는 생성물들과 주상형태의 수산화칼슘이 관찰되고 있다. 반면, PC계 고유동화제를 적용한 재령1일 시편의 경우 수화 생성물의 크기가 감소하고 Plain의 에트링자이트 결정과 비교해 나머지 결정들은 전체적으로 균일한 분포를 나타내고 있다. 이와 같은 현상이 일어나는 이유는 고유동화제에 의하여 시멘트 입자의 분포가 보다 균일해지기 때문에 수화생성물이 생성될 수 있는 한 시멘트 입자와 물과의 접촉면이 증가하기 때문으로 판단된다¹¹⁾. 즉, 초기 수화생성물이 생성될 수 있는 hydrating site들이 증가하여 생성물의 크기가 감소하고 균일해지는 것으로 판단된다. Massazza¹²⁾, Shrkar¹³⁾ 등에 의해 설명된 바와 같이 초기 Plain은 수화 시 장주상의 에트링자이트가 주로 생성되나 고유동화제가 혼입되면 섬유성 또는 미세한 에트린

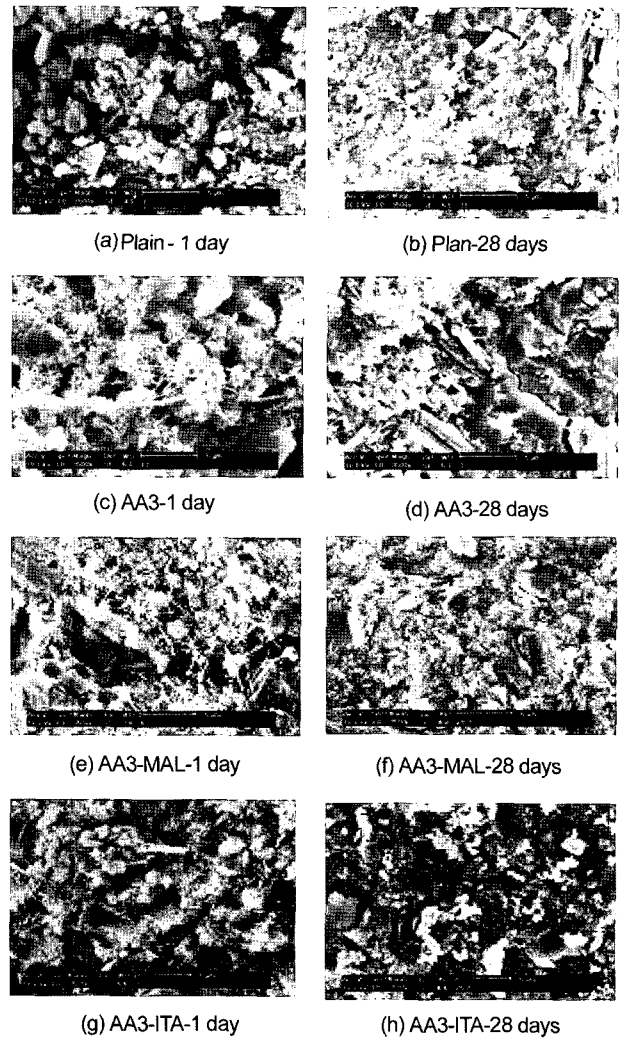


Fig. 9 SEM morphologies of Plain and cement pastes hydrated with PC-type superplasticizer for 1, 28 days

자이트가 주로 생성된다는 이전 연구 결과와 일치한다¹³⁾. 이러한 경향성은 분산성이 우수할수록 높아졌다. 그러나, PC계 고유동화제는 동일량 첨가하였더라도, 그 구조와 분산성의 차이로 인해 에트린자이트의 결정형태가 달라질 수 있다¹⁴⁾.

재령28일 시편에서는 Plain과 다른 재령28일 시편과 비교해 수화 생성물에 큰 차이는 없었지만, 조직의 치밀성에서 차이를 발견할 수 있었다. 재령28일에서 Plain과 비교해, PC계 고유동화제를 사용한 시편에서는 전체적으로 매우 치밀한 morphology를 나타내고 있다. 고유동화제를 적용한 시편의 경우 초기 수화생성물의 크기가 작고 균일하게 분포하기 때문에 공극 크기가 작고 지속적으로 생성되는 C-S-H겔이 충분히 공극을 감소시키지만, 생성물의 크기가 큰 Plain의 경우 공극량 및 크기가 상대적으로 크기 때문에 추가로 생성되는 C-S-H겔로는 공극 충전이 불충분하기 때문인 것으로 판단된다^{15,16)}.

Plain 시편과 MPEG를 사용한 공중합체의 시편들을 SEM 사진을 통해서 관찰한 결과 형태의 차이는 있으나, 정성적인 차이는 없는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 PC계 고유동화제를 사용하더라도 시멘트 수화 반응에는 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, 다만 PC계 고유동화제를 사용하였을 경우, 시멘트 입자의 분산성이 향상되기 때문에 경화초기에는 수화생성물의 크기가 감소하고 고른 분포를 나타내며, 경화후기에는 보다 치밀한 구조를 형성하는 차이점을 나타내기 때문에 시멘트 구조의 강도 및 내구성 증진에 크게 유리할 것으로 판단된다¹⁷⁾.

4. 결 론

2원, 3원 PC계 고유동화제가 시멘트페이스트의 수화에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

- 1) PC계 고유동화제 사용에 따른 칼슘실리케이트의 수화 지연성은 1일에서 3일 재령으로 경과함에 따라 크게 완화되는 경향을 나타내었다.
- 2) 2원 PC계 공중합체는 AA의 몰비 증가에 따라 수화가 지연되는 경향을 나타내었는데, 이는 분자 구조 내-전하를 띤 카복실기의 함량 증가와 Ca²⁺와 이온 결합으로 인한 Ca(OH)₂의 생성량이 감소하기 때문이다.
- 3) 3원 PC계 공중합체는 2원 공중합체 보다 수화가 지연되어 있는데 이 또한 분자구조 내 카복실기 함량 증가로 인한 결과로 판단되어지며, 재령이 경과됨에 따라 Plain과 유사한 경향성을 나타냄으로서 미세구조 확인 결과 재령 3일 이후 PC-계 고유동화제의 수화 반응에 미치는 영향성은 재령 1일에 비해 상대적으로 크지 않음을 확인 할 수 있었다.
- 4) PC계 고유동화제를 사용하는 경우 Plain과 비교해 유동 특성 개선으로 초기 수화 생성물의 크기가 감소

하고 균일한 분포를 나타냄으로써, 수화 후기로 진행될수록 밀실한 형태의 morphology를 갖는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 박승범, 전상진, “혼화제의 사용현황 및 전망”, 콘크리트학회지, Vol.8, No.2, 1996, pp.5~12.
2. 김화중, 강인규, “카르본산계 고성능감수제의 제조 및 그들의 시멘트 흡착성”, 콘크리트학회지, Vol.7, No.2, 1995, pp.175~182.
3. 김상철, 유호석, “수중 불 분리성 콘크리트용 혼화제의 특성과 영향”, 콘크리트학회지, Vol.13, No.2, 2001, pp.30~37.
4. 김원기, 황재현, “카르본산계 고성능감수제의 제조 및 그들의 시멘트 분산특성(III)”, 콘크리트학회지, Vol.8, No.4, 1996, pp.161~169.
5. Taylor, H. F. W., *Cement chemistry*, ACADEMIC PRESS, London, 1990, pp.543~550.
6. Grudeno, Åke., “The crypto-crystalline structure of C-S-H gel in cement pastes in ferences from X-ray diffraction and dielectric capacity data”, *Cement and Concrete Research*, Vol.22, 1987, pp.673~680.
7. M. Yousuf A. et al., “Chemical and Physical Effects of Sodium Lingsulfonate Superplasticizer on the hydration of Portland Cement and Solidification/Stabilization Consequence”, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, 1995, pp.671~682.
8. Grierson, L. H., “The role of calcium ions and lignosulfonate plasticizer in the hydration of cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol.22, 2005, pp.631~636.
9. Larbi, J. A., et al., “Interaction of Polymers with Portland Cement during Hydration: A study of the Chemistry of the Pore Solution of Polymer-Modified Cement Systems”, *Cement and Concrete Research*, Vol.20, pp.139~147.
10. Sha, W. E. A. Z. and Guo, O'Neill., “Differential scanning calorimetry study of ordinary portland”, *Cement & Concrete Research*, Vol.29, 1999, pp.1487~1489.
11. Termkhajomkit, P., and Nawa, T., “The fluidity of fly ash cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer”, *Cement & Concrete Research*, Vol.23 2004, pp.1017~1024.
12. F. Massazza, et al. “Effect of superplasticizers on the C₃A hydration,” *Proceeding of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris. 1980, pp.529~534.
13. Sarkar, S. L., et al., “Preliminary study of very early hydration of superplasticized C₃A+ gypsum by environmental SEM”, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, 1992, pp.605~608.
14. Uchikawa, H., Hanehara, S., Shirasaka, T., and Sawaki, D., “Effect of admixture in hydration of cement, adsorptive behavior of admixture, and fluidity and setting of fresh cement paste”, *Cement & Concrete Research*, Vol.22, 1992, pp.1115~1129.
15. Nakajima, Y. and Yamada, K. “The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β-naphthalene sulfonate condensate superplasticizer”, *Cement & Concrete Research*, Vol.34, 2004, pp.839~844.
16. Uchikawa, H., Uchida, S., Hanehara, S. “Influence of

CaSO₄·2H₂O, CaSO₄·1/2H₂O, and CaSO₄ on the initial hydration of clinker with different burning temp.”, *Cement & Concrete Research*, Vol.14, 1984, pp.645~656.

17. Grierson, L. H., Maharaj, J. C. R., “The role of calcium ions and lignosulphonate plasticiser in the hydration of cement”, *Cement & Concrete Research*, Vol.35, 2005, pp.631~636

요 약 PC계 2원 공중합체를 분자량이 2080인 MPEG와 (polyethylene glycol methyl ether methacrylate, Mn=2080) 폴 비가 2, 3, 4인 mono-carboxylic acid(AA : acrylic acid)를 사용하여 합성하고, MPEG와 mono-carboxylic acid에 di-carboxylic acid(ITA, MAL)를 추가하여 3원공중합체를 합성하였다. PC계 2, 3원 공중합체가 시멘트페이스트 수화 반응에 미치는 영향성을 평가하고, 분석하기 위해 각각의 시편을 만들어 재령(1일, 3일, 28일)별로 적외선 분광법(FT-IR), X-선 회절분석(XRD), 시차주사열계량법(DSC), 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 분석을 실시하였다. 2, 3원 공중합체 모두 재령 1일에서는 다소 수화 반응 속도가 지연되었으나, 시간 경과에 따라 수화 지연은 완화되었으며 3원공중합체보다 2원공중합체가 수화가 더 활발히 진행되었는데 이는 3원공중합체에 비해 상대적으로 2원 공중합체가 가진 낮은 카복실기 함량 때문이다. 2AA계를 적용한 PC계 2원 공중합체의 경우 재령 3일에서 수화반응이 가장 활발하게 일어났고, AA의 몰비가 증가할수록 2원 공중합체의 수화 지연성은 커지는 경향을 나타내었다.

핵심용어 PC계 고유동화제, 시차주사열계량법, 적외선 분광법, X-선 회절분석, 주사전자현미경