

PC(Polycarboxylate)계 고유동화제가 시멘트 수화 반응에 미치는 영향

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

채은진* 신진용** 서정권*** 홍지숙** 김재영****
Chae, Eun Jin Shin, Jin Yong Suh, Jeong Kwon Hong, Ji Sook Kim, Jae Young

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. To investigate effects of PC-type co-polymers on the hydration of cement, experiments involving FT-IR, XRD, 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

1.서론

최근 산업구조의 고도화, 다양화에 따라 고강도-고유동-고내구성 등 다기능성을 겸비한 고성능 콘크리트 제조에 대한 관심이 고조되고 있다. 고유동화제, 감수제, AE감수제 등을 포함하는 유기혼화제는 고성능 콘크리트를 실현하기 위해서 필수 불가결한 재료로 인식되고 있다. 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/유지 성능을 발휘하므로 콘크리트의 고유동화 및 고강도화를 실현시킬 수 있게 되었다. 이들 대부분은 시멘트 입자에 흡착하는 기능을 갖는 주쇄(main chain)인 카복시산 그룹과 시멘트 입자의 분산/유지 기능을 갖는 측쇄(graft chain)로 이루어진 Comb형이다 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 공중합체가 AA의 물리 변화에 따라 시멘트 수화 반응에 미치는 영향성을 수화 재령에 따라 종합적으로 검토하였다.

2.실험 방법

2.1 시멘트 페이스트의 제조

*정회원, 한국화학연구원 신화학연구단, 연구생

**정회원, 한국화학연구원 신화학연구단, 선임 연구원

***정회원, 한국화학연구원 신화학연구단, 책임 연구원

****정회원, (주)대한아이엠 기술연구소, 연구실장

중류수와 본 연구에서 합성된 PC-계 고유동화제를 혼합한 다음 시멘트를 투입하고 2분간 교반해 얻은 시멘트 페이스트를 사용하였다. 물/시멘트 비는 0.3으로 했고, PC계 고유동화제를 고품분 기준으로 시멘트 무게당 0.20wt% 첨가하여 시멘트 페이스트를 제조하였다. 혼화제를 사용하지 않은 기준 시편(이하 Plain으로 표기)과 합성된 PC계 고유동화제를 적용한 시편을 동시에 제작하여 이후 비교/분석하였다.

2.2 분석용 시편 제조

제작된 페이스트 시편을 일정 기간(1일, 3일, 28일)동안 항온 항습기(20±2℃, 상대습도 90%)에서 양생하였다. 양생이 완료된 시편을 수 mm 크기로 분쇄한 다음 아세톤을 사용하여 수화정지 시켰고, 55±2℃로 유지된 건조기에서 24시간 동안 완전 건조하였다.

2.3 FT-IR 분석

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

2.4 XRD 분석

건조가 완료된 시편을 200mesh체를 모두 통과할 크기로 분쇄한 다음, SHIMADZU사의 X-ray 회절 분석기(XD-R1)를 사용하여 45KV와 40mA에서 Cu radiation으로 분석하였다. 스캔속도는 5°/min이고, 범위는 5~60°이었다.

2.5 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

3.1 FT-IR 결과

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 3645cm⁻¹부근의 Ca(OH)₂(수산화칼슘)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. 3645cm⁻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 재 흡착으로 전기 이중층을 형성하면서 유도기에 도달된다. 유도기에 도달해도 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 시멘트 페이스트에서는 (-)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.

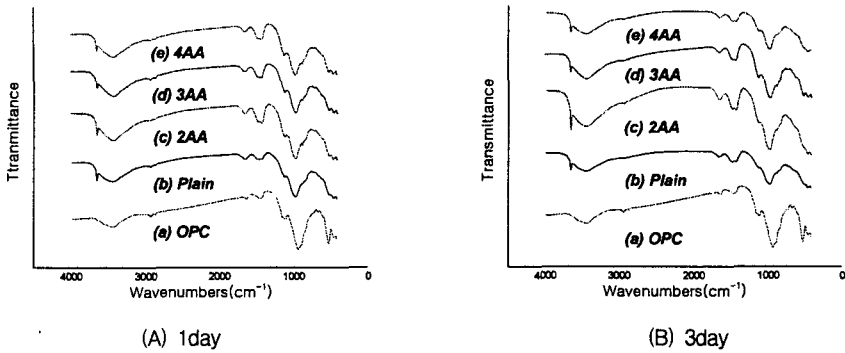


Fig. 1 FT-IR patterns with time in plain and superplasticized cement pastes.
 [(a)OPC, (b)Plain, (c)AA2, (d)AA3, (e)AA4]

3.2 XRD 결과

Fig. 2은 AA계 PC 공중합체를 적용한 시멘트 페이스트를 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 C₃S, C₂S 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 시멘트 페이스트 상에 존재하는 Ca²⁺ 이온이 물속에 분산되어 있는 PC계 고유동화제의 카복실레이트와 결합하는 “비수화” 반응 때문이라 판단된다.

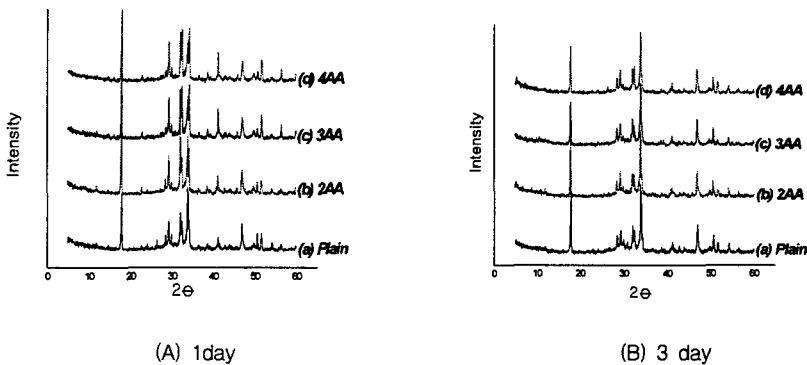


Fig. 2 XRD patterns with time in plain and superplasticized cement pastes
 [(a)Plain, (b)2AA, (c)3AA, (d)4AA]

3.3. SEM 관찰 결과

Plain 1일 양생 시편에서는 침상의 에트링자이트가 잘 발달되어 초기 C-S-H 젤, 그리고 판상의 수산화칼슘이 관찰되었고, 재령28일이 경과된 시편에서는 후기 C-S-H 젤의 수화 후기 생성물들이 관찰되고 있고, 아직 수화되지 않는 생성물들과 주상형태의 수산화칼슘이 관찰되고 있다. 반면, PC계 고유동

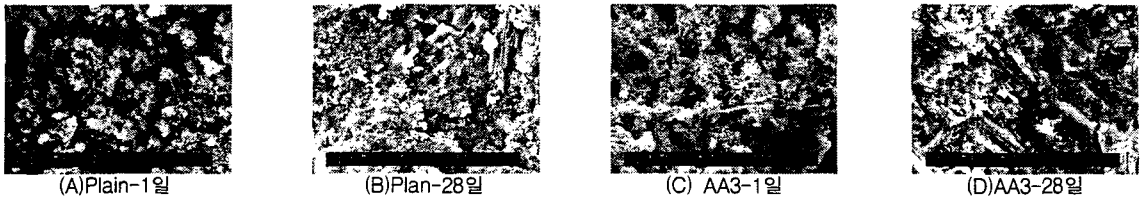


Fig.3 SEM morphologies of Plain and cement pastes hydrated with PC-type superplasticizer for 1, 28 day

화제를 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 판단된다. 이는, 초기 Plain은 수화 시 장주상의 에트링자이트가 주로 생성되나 고유동화제가 혼입되면 섬유성 또는 미세한 에트링자이트가 주로 생성된다는 이전 연구결과와 일치한다.

Plain 시편과 MPEG를 사용한 공중합체의 시편들을 SEM사진을 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 판단된다.

4. 결론

2원 PC계 고유동화제가 시멘트 페이스트의 수화에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

- (1) PC계 고유동화제 사용에 따른 칼슘실리케이트의 수화지연성은 1일에서 3일 재령으로 경과함에 따라 크게 완화되는 경향을 나타내었다.
- (2) 2원 PC계 공중합체는 AA의 몰비 증가에 따라 수화가 지연되는 경향을 나타내었는데, 이는 분자구조 내 (-)전하를 띤 카복실기의 함량 증가와 Ca^{2+} 와 이온결합으로 인한 $Ca(OH)_2$ 의 생성량이 감소하기 때문이다.
- (3) PC계 고유동화제를 사용하는 경우 Plain과 비교해 유동 특성 개선으로 초기 수화 생성물의 크기가 감소하고 균일한 분포를 나타냄으로써, 수화 후기로 진행될수록 밀실한 형태의 morphology를 갖는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 박승범, 전상진, "혼화제의 사용현황 및 전망", 한국콘크리트학회지 제8권 2호, 1996, pp.5-12
2. 김화중, 강인규, "카르보산계 고성능감수제의 제조 및 그들의 시멘트 흡착성", 한국콘크리트학회지, 제7권 2호, 1995, pp.175-182
3. 김상철, 유호석, "수중 불 분리성 콘크리트용 혼화제의 특성과 영향", 한국콘크리트학회지 제 13권 2호, 2001, pp.30-37.
4. 김원기, 황재현, "카르보산계 고성능감수제의 제조 및 그들의 시멘트 분산특성(Ⅲ)", 한국콘크리트학회지, 1996, pp.161-169