

서방성고분자에 의한 시멘트페이스트의 경시변화 개선에 관한 연구

(A Study on the Improvement for Elapsed Time of Cement
Paste using by Slump-Retention Polymer)

김도수* · 김은영 · 노재성 성길모 · 이재환

(충남대학교 정밀공업화학과)

(한일시멘트(주))

1. 서 론

지금까지 나프탈렌계의 고성능감수제(NSF)는 유동성이 우수하여 현장시공에서 작업성 개선으로 폭넓게 사용되어 왔으나 시간 경과에 따른 현저한 유동성 손실의 문제점을 야기하여 그 사용폭이 차차 제한되고 있는 실정이다. 따라서 최근에 유동성을 일정시간 유지하기 위한 여러 방법이 제안되어 이 문제점을 해결하려는 연구가 활발히 진행중에있으며, 이 중 가장 효과적으로 이용되는 것이 초기 유동성이 발현된 상태에서 반응성(서방성)고분자에 의한 서방효과에 의해 시멘트 및 콘크리트의 유동성(분산성)을 유지하거나 유동성 손실을 억제하는 방법이 유력하게 채택되고 있다.

반응성고분자는 분자내 에스테르, 산업화물, 산아미드, 산무수물 등의 관능기를 가지며 이의 유동성유지 mechanism은 시멘트상에 고분자가 첨가됐을 경우 시멘트로부터 용출되는 알칼리성분에 의해서 가수분해되어 새로운 분산성분이 용액중에 서서히 공급되는 서방효과에 의해 경시적으로 시멘트 입자의 제타전위를 높이거나 고분자 사슬측쇄의 관능기에 의한 흡착형태에 따른 입체장애 작용 등으로 분산 안정성이 유지되는 것으로 알려졌으며 일본에서는 이미 이를 실용화하여 그 우수성이 확인되고 있으나 아직 국내에서는 그 수준이 미흡한 단계에 머물고 있다.

본 연구에서는 위와 같은 서방효과를 지닌 고분자를 시멘트페이스트상에 첨가한 상태에서 Mini-

slump, 경시에 따른 유동성의 변화(slump loss) 및 Rheological behavior 등의 실험을 통하여 시멘트페이스트의 유동성 및 경시변화성을 개선하는 동시에 고유동성을 발현하는 첨가량 영역에서의 몰탈의 압축강도를 측정하여 감수효과 및 반응성 silica, fly ash 등의 혼합제 혼합에 따른 콘크리트의 고강도화를 꾀하여 고성능 콘크리트로의 활용을 위한 기초적인 자료를 확보하고자 한다

2. Slump loss의 메카니즘

고성능감수제의 사용에 따른 시멘트 및 콘크리트의 slump loss는 유동성분이 경시적으로 소실됨에 따른 시멘트페이스트부분의 consistency저하와 함께 페이스트의 항복치가 급격히 증대하기 때문⁽¹⁾이며, 服部는 slump loss를 시멘트 입자의 물리적응집과정으로 설명하였는데, 즉 시멘트입자상호간의 충돌로 응집이 발생하여 2차 입자를 형성하며 또다른 입자의 충돌로 인하여 3차입자로되는 현상이 계속되어 3차원의 망목구조를 형성하게 된다고 하였다. 즉, 콘크리트 혼합직후에 n_0 개/cm³의 시멘트입자가 입자간의 상호작용 potential, V_{max} 를 넘어서면 충돌에 의하여 2분자반응처럼 수가 줄어들며 시간 t 후에 n 개/cm³으로 되는 것을 아래식으로 나타내었다.

$$1/n-1/n_0=2\kappa k_{at} \exp(-V_{max}/\kappa T) \dots\dots(1)$$

입자가 반감하는 시간을 $t_{1/2}(n=n_0/2)$ 로 하면

$$t_{1/2}=2\pi a^2/3\kappa k(1+\rho_c W/C) \exp(V_{max}/\kappa T) \dots\dots(2)$$

ρ_c : 시멘트입자의 평균밀도, W/C : 물시멘트 비,

κ : boltzmann 상수, a : 입자반경

3. 반응성(서방성)고분자의 slump loss 억제 메카니즘

유동성 유지를 위한 반응성고분자에 의한 서방효과는 2종류의 기술이 알려졌는데, 첫번째는 나프탈렌술포산과 알칼리반응성의 서방제와 같은 특수한 무수카르본산염의 병용⁽²⁾으로 무수말레인산염은 분자내에 封鎖결합부를 지니고 있어 알칼리 환경하에서 서서히 가수분해하여 카르복실기(RCOO⁻)로 변하게 되어 계면활성작용을 발휘하게 됨으로써 서방특성을 부여하여 유동성이 유지된다.

두번째 기술로는 폴리카르본산계에 응용되는 것으로 2개이상의 폴리카르본산을 상호 에스테르 결합(-COO-)으로 가교시켜, 계면활성에 필요한 관능기를 封鎖시켜 부분가교 polymer를 병용하는 방법으로 에스테르결합부는 무수카르본산염과 동일하게 알칼리환경하에서 서서히 절단되어 카르복실기를 지닌 감수성분으로 전환하여 콘크리트의 slump loss를 억제하게 된다.

또한 폴리카르본산계는 입체장애효과에 의하여 유동성이 유지되는 것이 알려지고 있는데, 에틸렌옥사이드아크릴산 복합체 등에 의해 분자내에 에틸렌옥사이드를 공중합시킨 graft사슬을 지니고 있는 특징을 가지고 있다. 이로 인해 3차원적인 입체분자구조를 형성하여 graft사슬의 수와 길이를 콘트롤하는 것에 의해 시멘트입자에 흡착되어 강한 분산력을 나타내며 시멘트수화물에 흡착분자가 피복되는 과정에서 수화층의 외측에 graft사슬이 입체적으로 펼쳐져 시멘트입자끼리의 2차 응집을 방지하게 된다⁽³⁾.

분자내 에스테르, 산염화물, 산아미드, 산무수물 등의 관능기를 갖는 서방성고분자는 콘크리트중의 알칼리 성분에 의하여 서서히 가수분해하여 경시적으로 시멘트입자의 제타전위를 높이는 역할을 하며, polymer의 입체구조 등을 고려하여 주로 Olefin/Maleic anhydride 공중합물을 합성한 후, 이를 분쇄기로 미립화하여 사용한다.

불수용성의 서방성고분자가 시멘트분산제의 전구체로서 콘크리트중에서 가수분해하여 서서히 수용성의 polymer로 전환되어 분산성을 발휘하는 메카니즘은 Fig-1과 같다.

4. 실험

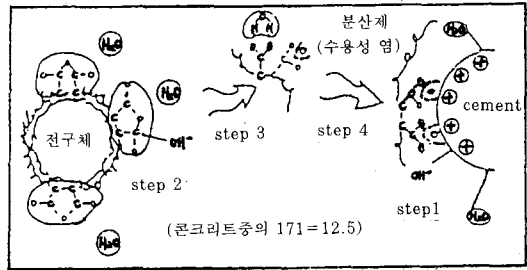


Fig-1 Slump-retention mechanism of polycarboxylic acid polymer

- Step1 : 시멘트와 물이 수화반응에 의하여 hydroxyl 음이온 (-OH)이 발생한다.
- Step2 : Hydroxyl음이온(-OH)이 서방성고분자 표면에 무수 물 부분을 공격한다.
- Step3 : 무수물 부분이 가수분해되어 카르본산형 분산제로서 용해한다.
- Step4 : 시멘트입자표면에 흡착되어 음전하를 부여하여 분산에 기여한다.

4.1 실험재료

시멘트는 국내 H사의 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 그 화학조성 및 물리적 성질은 아래의 Table. 1, 2와 같다.

모래는 주문진산 표준사를 사용하였으며, 시료는 lignin계의 NLG 및 나프탈렌계 고유동화제로 NSF(Naphthalene sulfonated formaline condensate, H사제품)와 시멘트의 slump loss억제 기능을 지닌 폴리카르본산계의 polymer-1, 2를 일정 비율 혼합하여 사용하였으며 그 혼합비율 및 명칭은 Table. 3과 같다.

4.2 실험방법

W/C=0.35에서 분산성능을 바탕으로 각 시료의 첨가량(시멘트 대비wt%)을 결정하였으며, 교반속도 250rpm에서 2-3-2혼합(2분간 혼합, 3분 정치, 2분

Table. 1 Chemical composition of cement

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Ig. Loss
61.83	21.44	5.39	3.66	2.48	2.12	1.23

Table. 2 Physical properties of cement

Specific surface area (cm ² /g)	Fineness (%)		Setting time(hr:min)		Compressive strength (kgf/cm ²)		
	44 μ m	88 μ m	Initial	Final	3days	7days	28days
3218	7.5	0.8	3:52	5:40	210	264	355

Table. 3 Name and mixing ratio of admixture

Name of sample	Mixing ratio (Wt%)			
	β -NSF	NLG*	Polymer-1	Polymer-2
NSF	100	-	-	-
NLG	-	100	-	-
NT-1	90	-	10	-
NT-2	80	-	20	-
NT-3	70	-	30	-
NM-2	80	-	-	20

*NLG : Lignin series of AE water reducing agents

재혼합)방법으로 측정된 시멘트페이스트(pat)의 면적(cm²)을 mini-slump로 하여 각 시료의 첨가농도별 분산성능을 비교하였다.

첨가량 1.0, 1.5, 2.0%에서 접수 후 2시간까지 30분 간격으로 mini-slump값을 측정하여 경시에 따른 유동성 유지성능을 정량적으로 비교하였으며 시료별 slump loss를 백분율화시켜 상대적인 서방효과를 살펴보았다.

Rheolab UM, MC 20(Physica사)실린더형의 점도계와 Z3 DIN(bob radius 12.5mm, cup radius

13.56mm, maximum shear stress 1441Pa)를 이용하여 접수 후, 일정시간별 shear rate의 증감에 따른 shear stress를 측정하여 시멘트페이스트의 경시변화특성을 유변학적 측면에서 관찰하였다.

KS L 5103에 준하여 시멘트:모래=1:2.45의 배합비로 시멘트모탈 공시체를 성형한후 재령 3, 7, 21일에 대한 압축강도를 측정하여 시료의 첨가에 따른 압축강도에 미치는 영향을 조사하였다. 공시체의 양생은 수증양생(수온:23±2℃)을 실시하였다.

5. 결과 및 고찰

5.1 유동 특성

나프탈렌계 고유동화제인 NSF가 첨가량 0.5%이상에서는 급격하게 시멘트페이스트의 유동성이 향상되나 2.0%이상 고농도영역에서는 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며 폴리카르본산계의 고분자물질을 첨가하여 제조한 NT-1, NT-2도 역시 1.0%이상에서 현저한 유동성증가를 나타내어 NSF를 상회하는 유동성을 보이는 것이 확인되었으며 특히, polymer-1을

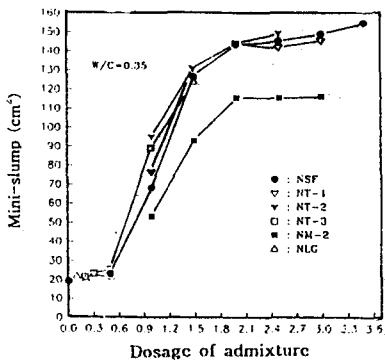


Fig-2. Change of mini-slump according to dosage of various admixtures

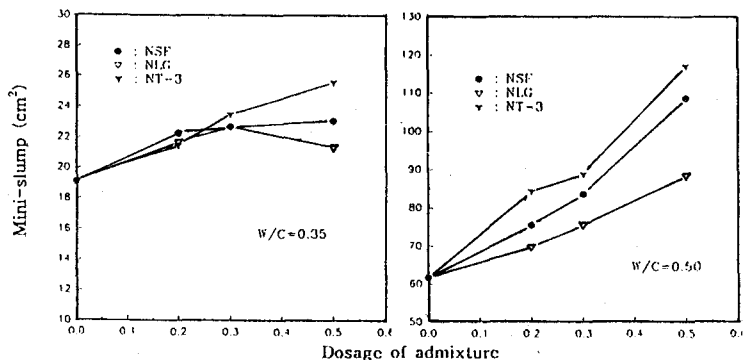


Fig-3. Change of mini-slump according to dosage of NSF, NLG, NT-3 in W/C=0.35 and 0.50

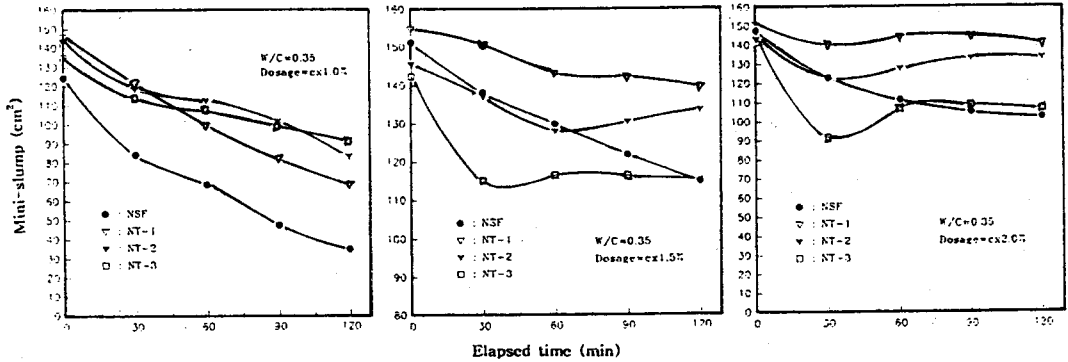


Fig-4. Change of mini-slump for elapsed time according to dosage of admixture

20%혼용한 NT-2의 경우 다소 두드러지게 나타났다. 또한 1.0~1.5%의 첨가영역에서는 NT-1, 2, 3 모두 NSF보다 큰 값을 나타내는데, 이러한 현상은 NSF가 술폰산기(-SO₃H)의 정전기적 반발력에 의해 시멘트의 유동성이 발휘되는 것에 반해 폴리카르본산계 유동특성은 카르복실기에 의한 전기적반발력 이외에도 입자사이의 윤활성을 부여하는 ball-bearing 및 graft쇄의 입체장애에 의한 흡착보호층의 안정화작용⁽⁴⁾등의 영향을 받기때문인 것으로 생각된다.

한편 NT-3의 경우에는 0.5%미만의 낮은 첨가영역에서 workability 및 동결융해에 대한 저항성을 향상시키기 위한 lignin계 AE(Air entrained)감수제로 이용되는 NLG를 대체하기 위하여 상호유동특성을 각기 다른 W/C하에서 NLG 및 NSF와 비교하여본 결과, 0.35이하의 낮은 W/C에서는 큰 차이를 보이지 않

나 0.50의 높은 W/C에서는 약 20~40%의 유동성의 향상을 보여 workability의 개선을 위해 lignin제를 과잉첨가함에 따른 과도한 공기연행, 응결지연등의 문제점을 해결할 수 있는 가능성을 나타냈다. 그러나 측정시 W/C=0.50의 높은 물시멘트비 하에서는 재료분리에 따른 bleeding이 발생하여 lignin의 유동성이 저하하는 결과를 초래하기도 한다.

5.2 경시변화 특성

Fig-4, 5는 NSF단독과 폴리카르본산계의 polymer를 혼합한 시료의 첨가량을 cx1.0, 1.5, 2.0%로 하여 접수 후 120분까지 유동성 변화를 살펴본 것이다. NSF단독의 경우 경시적으로 급격한 유동성 손실을 보이며 120분경과시까지 약 70%의 slump loss을

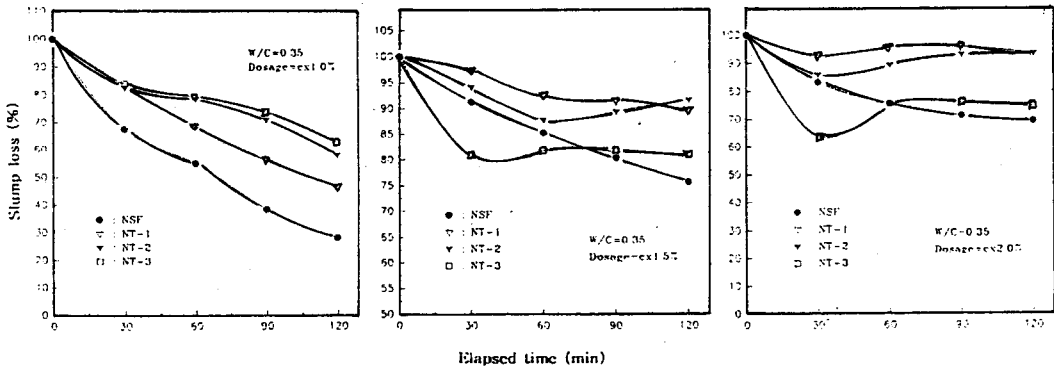


Fig-5. Change of slump loss for elapsed time according to dosage of admixture

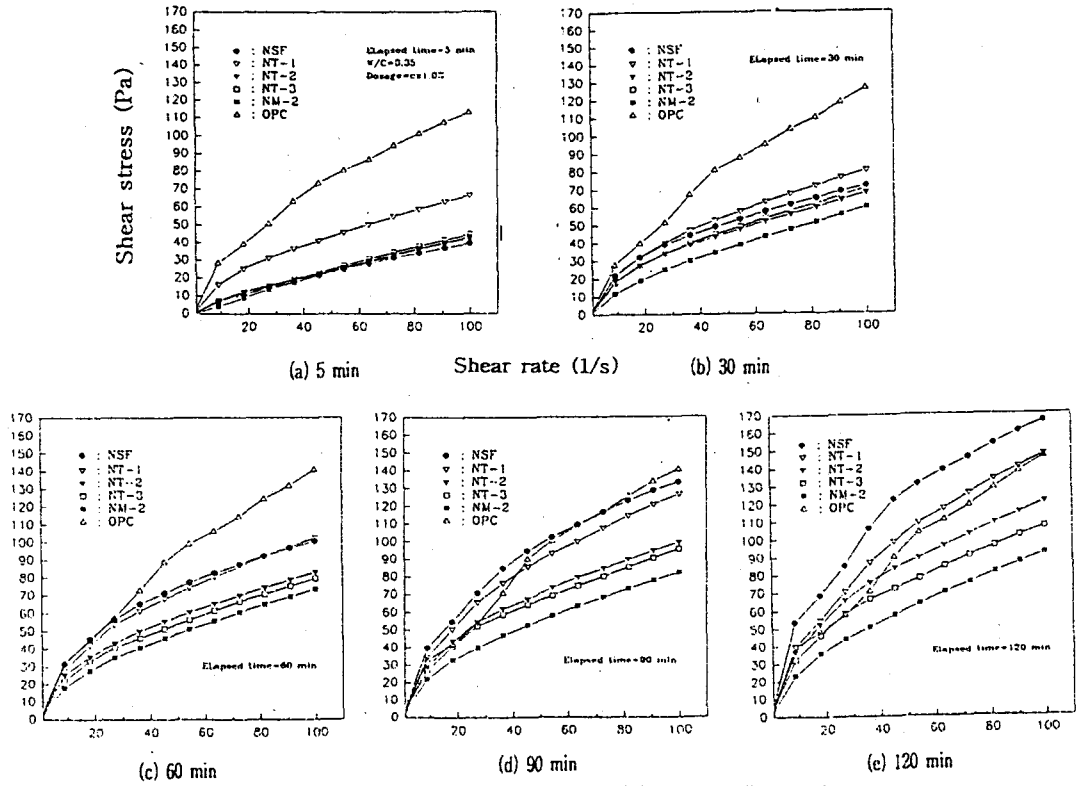


Fig-6 Change of shear stress for elapsed time according to shear

나타낸다. 이는 나프탈렌계의 고성능감수제는 시멘트 수화반응의 진행됨에 따라 유동성분이 소실되며 전기적으로 중성기되어 입자사이의 정전기적반발력의 저하를 초래하여 급격한 slump loss를 나타내게 되기 때문이다⁽⁶⁾.

반면에 polymer-1을 혼합한 시료의 경우 알칼리환경 하에서의 가수분해에 의하여 유동성분이 시멘트페이스트내에 서서히 공급되는 서방효과로 slump loss가 상당히 억제되고 있으며 이러한 경향은 시료의 첨가량증가에 따라 더욱 뚜렷함을 확인할 수 있다. 또한 첨가량 1.0%에서는 NT-2, NT-3가 우수한 유동성 유지효과를 보이며 1.5%이상에서는 NT-1이 뛰어난 것으로 보아 polymer의 혼합비율에 따른 최적의 첨가량이 존재하리라 생각된다.

5.3 경시에 따른 유변학적 특성

Fig-6은 각 시료의 첨가량을 cx1.0%로 고정하고

시멘트페이스트내의 shear rate 증가에 따라 점수 후 경시적으로 shear stress변화를 나타낸 것이다. 시료를 첨가하지 않은 OPC는 초기에 큰 shear stress 및 apparent viscosity을 보이나 시간이 경과해도 큰 차이를 보이지 않으며 NSF단독첨가시 점수 초기에는 우수한 유동효과로 낮은 shear stress를 나타내나 시간이 지남에 따라 높은 shear stress를 보여 페이스트의 점도상승($\tau = \eta \dot{\gamma}$ 에서 shear stress, τ 의 증가에 따라 점도 η 값의 상승)과 함께 급격한 slump loss가 발생됨을 알 수 있다.

반면에 polymer-1과 2를 첨가한 시료는 30분 이후부터 NSF의 큰 slump loss를 완화시켜 시멘트페이스트의 slump안정성을 유지하려하며 특히, polymer-2를 20%혼합하여 제조한 NM-2의 경우 polymer-1에 의한 작용보다 우수한 유동성유지특성을 부여함을 확인하였다. Table. 4은 shear rate = 100 s⁻¹에서의 경과시간별 시멘트페이스트의 shear rate를 나타낸 것이다.

Table. 4 Shear stress values of cement paste at shear rate = 100 s⁻¹

Name of sample	Elapsed time (min)				
	5	30	60	90	120
OPC	112.83	126.36	140.84	140.36	146.17
NSF	39.45	71.70	100.71	133.17	166.04
NT-1	66.53	80.04	102.60	126.42	147.28
NT-2	42.71	67.71	83.23	99.30	126.68
NT-3	44.73	70.25	79.63	95.41	106.86
NM-2	43.13	59.70	73.57	81.97	91.97

5.4 몰탈의 플로우 특성

각 시료의 첨가에 따른 시멘트페이스트의 유동특성을 바탕으로 시료별 첨가영역을 결정한 상태에서 측정된 시멘트몰탈의 플로우값을 Fig-7에 나타내었다. W/C=0.50에서 NT-3의 플로우가 cx1.0%미만의 낮은 첨가영역에서 거의 직선적으로 수직상승하였고, 특이한 것은 W/C=0.25, 0.35에서 NSF와 NT-1이 상이한 플로우값을 보이고 있는데, 이는 0.40미만의 낮은 몰시멘트 비의 경우 시멘트입자가 불력상태로 존재하게되어 미수화된 시멘트입자를 많이 함유하여 불균일한 결합상태로 되어있기때문에 보이는 현상⁽⁶⁾으로 추정된다.

5.5 몰탈의 압축강도 특성

시멘트:모래:혼합수=1:2.45:0.35의 배합조건에

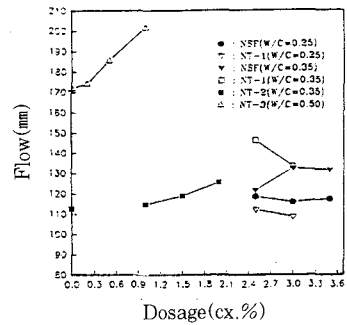


Fig-7 Change of mortar flow according to various dosage of admixture

서 NSF 및 폴리카르본산계 polymer가 몰탈의 압축강도에 미치는 영향은 Fig-8과 같다. 고강도콘크리트의 제조를 위하여 시멘트의 수화를 저해하지 않는 W/C(26.7%)하에서 시료를 첨가하지않은 OPC의 경우 낮은 W/C에서는 불균일한 결합상태로 시멘트-모래간의 결합도가 저하하여 재령이 지나도 강도의 증가가 거의 없으며 우수한 workability를 기대하기도 어려운 것으로 알려졌다⁽⁷⁾.

그러나 시료를 첨가한 경우 높은 분산성능을 발휘하여 시멘트입자가 충분히 분산되기 때문에 시멘트의 수화반응 촉진(포로시티의 감소)와 함께 재료간 결합력이 증가하여 높은 강도를 발현⁽⁸⁾함을 알 수 있으며 NSF단독첨가에 비해 polymer-1을 일정비율 혼합하여도 강도에는 큰 차이가 없음을 확인하였다. Fig-9는 NT-3를 cx1.0%미만의 첨가영역에서 이론적 강도

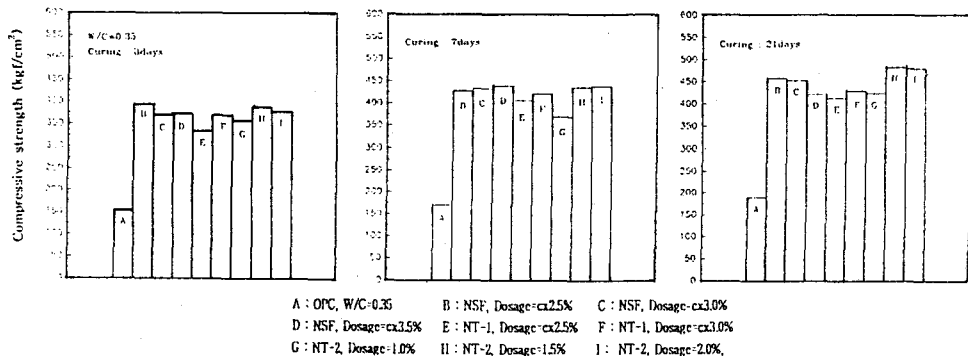


Fig-8 Compressive strength of mortar according to dosage of admixture in W/C=0.35

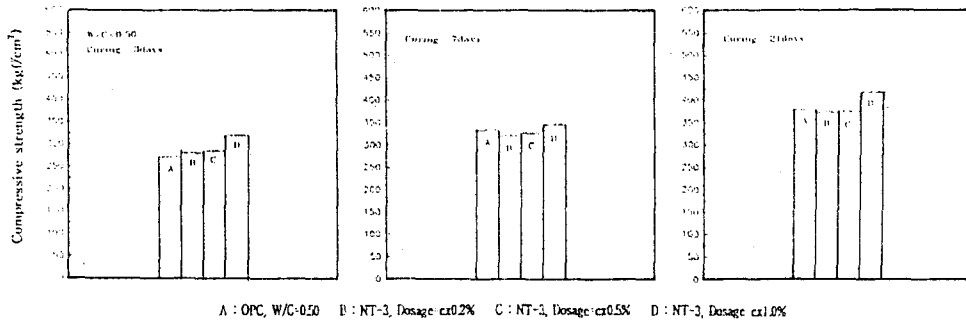


Fig-9 Compressive strength of mortar according to dosage of admixture in W/C=0.50

를 나타내는 W/C=0.50의 OPC강도와 비교한 것으로 0.5%미만에서는 강도증진현상이 보이지 않았으나 1.0%에서는 재령 3, 21일에서의 강도가 약 20% 증가하였다. 본 실험을 통하여 시료의 첨가로 분산력을 크게 향상시켜 단위수량을 낮추는 동시에 반응성 실리카, fly ash 등의 포졸란계의 혼합재를 이용하게 되면 물리 화학적으로 매우 높은 강도상승을 꾀할수 있으리라 생각된다.

6. 결 론

나프탈렌계의 급격한 slump loss의 단점을 보완하고자 폴리카본산계 polymer를 시멘트페이스트에 적용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) NSF에 polymer-1, 2를 혼합시 NSF단독에 의한 값을 상회하는 우수한 유동성을 보이는 동시에 polymer의 서방효과로 경시에 따른 급격한 slump loss를 상당한 억제효과를 보였으나 polymer의 혼합비율 및 첨가량에 따라 유동성 유지성능에 차이가 있으므로 우수한 경시변화특성을 부여하기 위해서는 polymer의 최적혼합비율 및 첨가량을 결정하는 것이 중요하다.

(2)유변학적 특성에서는 polymer-1에 비해 Polymer-2를 혼합한 시료가 경시적으로 shear stress의 차이가 적음으로부터 slump loss억제능이 다소 우수함을 확인 할 수 있었다.

(3) 시멘트몰탈의 압축강도증진에 미치는 polymer의 영향이 혼합율 및 첨가영역별로 다소 차이가 있음을 확인하였으며 시멘트콘크리트의 고강도화를

위해서는 본 첨가제 이외에 반응성 실리카, fly ash 등의 포졸란계 혼합재의 병용이 요구됨을 알 수 있었다.

(참 고 문 헌)

1. 服部健一, 材料 29 (318), pp. 240, 1980
2. 田中義夫ほか, “高性能AE減水劑の化學構造と作用機構”, エタエムビ-研究報告, No.9, pp.5~11, 1992
3. 吉岡一弘ほか, “セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水劑の立體障害效果”, 콘크리트工學年次論文告集, Vol. 16, No. 1, pp. 335~340, 1994
4. 日本建築學會, “高性能AE減水劑콘크리트의調査·製造および 施工指針(案), 同解説”, 付3, pp. 125~129, 1992
5. 石田誠, “混和材料”, 콘크리트工學, Vol. 31, No. 3, pp. 30, 1993
6. 飛坂基夫, “高性能AE減水劑を用いた‘高強度·高品質콘크리트’の諸性質”, セメント·콘크리트, No. 548, pp. 10, Oct, 1992
7. 노재성, “고강도콘크리트 제조를 위한 국내의 혼화제 제조현황 및 특성, 혼화제의 기구”, KCI, International Workshop on the Production Properties and Application of High Strength Concrete using Superplasticizer”, Oct, 21, 1993, Seoul, Korea
8. 윤재환, “Portland Cement Paste and Concrete”, Vol. 2, pp. 109~115, 1994