

폴리카복실레이트계 고유동화제의 분자구조가 시멘트 모르타르의 물성에 미치는 영향

송중택[†] · 류호석

단국대학교 신소재공학과

(2004년 1월 16일 접수; 2004년 3월 8일 승인)

Effects on the Properties of Cement Mortar with Various Molecular Structures of Polycarboxylate-Type Superplasticizers

Jong Taek Song[†] and Ho Seok Ryu

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received January 16, 2004; Accepted March 8, 2004)

초 록

메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMAA)와 메타크릴산(MAA)의 몰비와 MPEGMAA의 폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 길이를 변화시켜 합성한 폴리카복실레이트계 고유동화제(PCA)를 시멘트 모르타르에 첨가한 경우, 그 물성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. PEO의 길이가 긴 경우 [MPEGMAA]/[MAA] 몰비가 낮을수록 모르타르의 유동성은 향상되었다. PCA를 첨가했을 때 응결시간은 지연되며, PEO의 길이가 짧고 [MPEGMAA]/[MAA] 몰비가 낮을수록 응결은 더 지연되었다. 특히 MPEGMAA의 분자량이 475인 경우(에틸렌옥사이드 반복단위는 10이다) 응결시간의 지연이 가장 컸다. PCA 분자내 존재하는 PEO의 영향으로 표면장력은 크게 낮아지며, 몰탈의 기공크기분포를 크게 변화시켰다. PCA에 의해 생성되는 기공은 대부분 7~370 μm 범위의 거대 기공이며, 이 기공들에 의해 몰탈의 밀도와 압축강도가 낮아지게 되었다.

ABSTRACT

This paper presents the experimental results on the properties of the cement mortar with polycarboxylate-type superplasticizers (PCA) which were synthesized by different mole ratio of methoxypoly(ethyleneglycol)monomethacrylate (MPEGMAA) and methacrylic acid (MAA) and by different length of polyethyleneoxide (PEO). As the PEO chain was longer and mole ratio of [MPEGMAA]/[MAA] was lower, the fluidity of cement mortar was better. The setting time of mortar with PCA was retarded, and as PEO chain was shorter and [MPEGMAA]/[MAA] was lower, it was more retarded. Especially, when the molecular weight of MPEGMAA was 475(repeat unit of ethylene oxide=10), the degree of retardation was the highest of them. The surface tensions of PCA solutions were lower than that of water due to the effect of PEO chain, and also the pore size distribution of cement mortar was influenced by it. The pores in cement mortar with PCA at 28 days were macropores in the range of 7 to 370 μm , and accordingly, the densities and compressive strengths of mortar were lower than those of OPC mortar.

Key words : Polycarboxylate, Superplasticizer, Fluidity, Setting time, Pore size distribution

1. 서 론

최근 폴리카복실레이트계 고유동화제(PCA)가 콘크리트 용 혼화제로서 LNG 저장기지 및 주상복합건축물등에 널리 사용되고 있다. 또한 골재사정의 악화로 인해 골재의 품질이 좋지 않은 상황에서 콘크리트의 단위수량을 억제하기 위하여 PCA를 사용하려는 추세가 일반화되고 있다. PCA는 여러 가지 구성단위들로 이루어진 공중합체이기

때문에 기존의 나프탈렌계와 멜라민계 고유동화제에 비하여 그 종류가 다양하다. PCA가 갖고 있는 특징은 1) 낮은 첨가량에서 높은 분산성능을 발휘한다, 2) 유동성 유지가 우수하다, 3) 동일한 유동성에서 비교한 경우 응결 지연이 적다, 4) 화학구조를 자유롭게 개량할 수 있다는 점이다.¹⁾

PCA의 분자구조에 의한 메카니즘^{2,3)}과 그 특성에 관해 보고된 사례가 많이 있다.^{4,7)} 즉 Comb형 고유동화제는 시멘트 입자에 흡착되어 입체적 반발력에 의해 분산작용을 발휘한다. 그 입체적 반발력은 흡착된 고유동화제의 분자구조, 흡착형태 그리고 흡착층의 두께등에 따라 달라진다. 분자내 음이온기는 주로 시멘트 입자표면에 흡착하는 기

[†]Corresponding author : Jong Taek Song
E-mail : song8253@dankook.ac.kr
Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-550-3530

능을 하고, 그래프트 사슬중의 산소원자가 물분자와 수소 결합하여 그 사슬이 수용액속으로 확장하는 형태를 가지게 되므로 정전기적 반발력과 입체적 반발력에 의한 분산메카니즘중에서 입체적 반발력이 주로 분산 효과에 기여한다. 그러나 수용액중의 이온(특히 SO_4^{2-})에 의해 그래프트 사슬 확장을 억제시키거나 수축시키고, 시멘트 입자에 대한 경쟁 흡착을 일으켜 분산 효과를 감소시킨다. 그래프트화된 Comb형 고유동화제는 기존의 나프탈렌계 또는 멜라민계 고유동화제에 비하여 과도한 응결지연이 없으면서 유동성과 유동성 유지성능이 뛰어나다. 그러나 시판품의 PCA를 적용하여 연구한 결과는 많이 보고되어 있으나⁸⁻¹⁰⁾ PCA의 화학구조의 변화가 그 물성에 미치는 영향에 관해서는 연구 보고가 별로 없다.

본 연구에서는 기본적인 화학구조를 갖는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)가 그래프트화된 Comb형 공중합체의 몰비와 에틸렌옥사이드(EO)의 반복단위를 각각 4종별로 합성하였다. 이 공중합체가 보통포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하여 제조한 시멘트 모르타르의 물성에 미치는 영향에 대하여 검토하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 재료

사용된 PCA는 폴리에타크릴레이트계 Comb형 공중합체이다. 이 공중합체는 중합 온도 80~95°C, 모노머 농도 0.8~2.0 mol/l의 조건하에서 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMAA)/메타크릴산(MAA)의 몰비와 EO의 반복단위별로 합성하였다. 개시제는 암모늄퍼설페이트(APS)를 모노머 대비 0.015~0.019 범위의 몰비가 되도록 사용하였고, PCA의 평균분자량을 조정하기 위해 연쇄이동제로 2-머캅토에탄올(2-ME)을 모노머 대비 0.05의 몰비로 사용하여 질소 분위기에서 4시간동안 중합을 하였다. 중합 완료후 실온까지 냉각시키고, 40% 가성소다 수용액을 투입하여 완전 중화하였다. 합성된 PCA의 특성을 Table 1에 요약하였다. MPEGMAA와 MAA의 몰비가 각각 0.6, 0.5, 0.4와 0.3일 경우 A, B, C와 D type으로 구분하였고, 각 type별 공중합체를 MPEGMAA의 수평균 분자량이 300, 475, 1100과 2080인 경우로 구분하였다.

시멘트는 보통포틀랜드시멘트이며, 그 화학조성을 Table 2

Table 1. Characteristics of Comb-Type PCA

Type	[MPEGMAA]/[MAA]	MPEGMAA		Molecular weight of PCA ($M_w^{2)}$)	Polydispersity ³⁾ of PCA
		$M_n^{1)}$	Repeat units of EO		
A	0.6	300	6	56366	2.086
		475	10	45937	1.847
		1100	24	40182	1.817
		2080	46	63415	1.976
B	0.5	300	6	55118	2.172
		475	10	51538	1.933
		1100	24	38116	1.820
		2080	46	66658	2.032
C	0.4	300	6	45469	1.755
		475	10	48070	1.920
		1100	24	37629	1.781
		2080	46	62374	1.940
D	0.3	300	6	63499	2.243
		475	10	47123	1.813
		1100	24	35554	1.689
		2080	46	57182	1.928

¹⁾Number-average molecular weight.

²⁾Weight-average molecular weight.

³⁾ M_w/M_n : Molecular weight distribution.

Table 2. Chemical Compositions of Cement

Mass (%)								Blaine specific surfac area (cm ² /g)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	free CaO	Loss of ignition	
22.12	5.10	3.28	62.45	2.58	2.11	1.05	0.8	3230

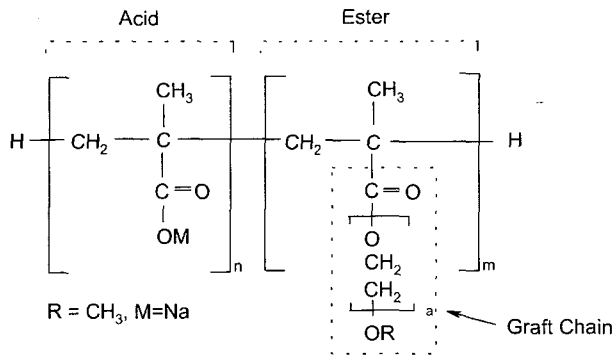


Fig. 1. Molecular structure of polycarboxylate type superplasticizer.

에 나타내었다. 모래는 주문진산 표준사(KS L 5100)로서 시멘트 모르타르 압축강도용을 사용하였다. 물은 증류수를 사용하였다.

2.2. PCA의 화학구조

PCA의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다. 메타크릴산이 주사슬로 중합되었으며 PEO가 그라프트사슬을 이루고 있다. 이러한 종류의 PCA는 분자구조중의 카복실산기(-COOH 또는 -COONa)가 시멘트 입자에 흡착할 수 있도록 하며, 그라프트화된 PEO는 시멘트 입자들을 분산시키는 역할을 한다.¹¹⁾

표면장력시험기(G-1, ERMA Inc. (Japan))로 Du Nouy Ring Method의 원리를 이용하여 20°C, 0.1% 수용액에서 측정된 각 type별 PCA의 표면장력을 Table 3에 나타내었다. 순수한 물에 PCA가 첨가되면 용액의 표면장력은 49~54 dyn/cm 범위까지 낮아진다. 그 이유는 PCA가 분자내 PEO 사슬을 가지고 있기 때문이다.⁹⁾

2.3. 실험방법

2.3.1. 시멘트 모르타르 배합

KS L 5105의 수경성 시멘트 모르타르(이하 모르타르라 함)의 압축강도 시험 방법에 따라 배합을 설정하였다. 1

배치에 사용된 시멘트는 510 g이며 표준사는 1250 g이었고, 시멘트와 표준사의 무게비는 1 : 2.45이었다. 혼합수는 물/시멘트비가 45%가 되도록 정하였으며, PCA에 포함되어 있는 물량만큼을 총혼합수량에서 뺐다. PCA는 시멘트 무게당 고형분 기준으로 0.32 wt% 첨가하였다. 혼합 방법은 KS L 5109의 수경성 시멘트 페이스트 및 모르타르의 기계적 혼합방법에 따라 혼합하였다. 혼합기는 흥진정밀사의 HJ-1150을 사용하였다. 혼합용기안에 물과 PCA를 계량하여 균일하게 혼합한 후 시멘트를 용기안에 넣고 혼합기로 제1속에서 30초동안 혼합하면서 모래를 서서히 가하고 나서 제2속에서 30초동안 혼합하였다. 혼합기를 30초동안 정지한 후 다시 제2속에서 60초동안 혼합하여 혼합을 완료하였다.

2.3.2. 모르타르 측정 방법

혼합된 모르타르를 하부내경 100 mm, 상부내경 70 mm 와 높이 50 mm의 정동제 플로우 테스트용 몰드에 넣고 상부를 평평하게 마무리한 다음 몰드를 들어올린 후 흐름이 정지한 상태에서 4번 직경을 재고 그 평균값을 모르타르의 플로우로 정하였다. 경시변화에 따른 모르타르의 플로우 측정은 혼합기로 60초간 재교반한 후 동일한 순서에 따라 측정하였다.

혼합된 모르타르를 300 ml의 철제 용기에 넣고 상부면을 평평하게 마무리한 다음 무게를 재어 밀도를 구하였다.

KS F 2436의 관입 저항침에 의한 콘크리트 응결 시간 시험 방법에 따라 모르타르의 응결시간을 측정하였다. 용기는 지름 15 cm, 깊이 15 cm인 스틸제 원통형 용기를 사용하였다. 관입 저항 시험용 기구는 흥진정밀사의 HJ-3170을 사용하였다. 초결시간은 관입저항이 35 kg/m²가 될 때까지의 소요되는 시간이며, 종결시간은 280 kg/m²가 될 때까지의 소요되는 시간이다.

KS L 5105의 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법에 따라 측정하였다. 모르타르를 50 mm입방 시험체의 몰드에 담아 규정된 방법에 따라 다짐을 한 후 실온에서 종결시간까지 양생하여 탈형하였고, 이들 시편을 20°C

Table 3. Surface Tensions of PCA

Type	Water	A				B				C				D			
		300	475	1100	2080	300	475	1100	2080	300	475	1100	2080	300	475	1100	2080
Surface tension (dyn/cm)	71.4	49.8	49.9	49.7	49.0	50.1	53.2	50.2	49.3	54.5	51.9	53.8	52.7	49.2	49.3	51.0	48.8

Table 4. Porosity of Cement Mortars with various PCA

Type	OPC	A				B				C				D			
		300	475	1100	2080	300	475	1100	2080	300	475	1100	2080	300	475	1100	2080
Porosity (%)	19.3	35.9	25.0	24.6	27.0	33.5	31.1	23.7	26.9	31.2	30.9	24.9	25.7	31.0	29.6	30.9	32.9

수조에서 3일, 7일과 28일동안 수중양생하였다. 압축강도 측정기는 월드윈 계측기사의 WW-0038을 사용하였다.

20°C에서 28일간 수중양생한 모르타르 시편을 직경 0.5~1 cm로 분쇄하고, 105~110°C의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시킨 다음 진공 데시케이터내에서 냉각시켰다. 이 모르타르 시편을 Mercury Intrusion Porosimetry (Micromeritics사의 Autopore IV 9520)를 이용하여 기공율 및 기공크기분포를 측정하였다.

3. 결 과

3.1. 모르타르의 유동성

Fig. 2에 MPEGMAA와 MAA의 몰비에 대한 각 PCA계 고유동화제를 시멘트 대하여 고품분 기준으로 0.32 wt%를 첨가한 경우의 모르타르 플로우 값을 나타내었다. PEO 사슬의 길이와 몰비의 변화에 따라 상반된 경향을 보이고 있다. 즉 PEO 사슬길이가 가장 짧은 300은 몰비가 감소할수록 모르타르 플로우 값이 작아지는 경향을 보이고 있다. 또한 475는 몰비가 0.5에서 약간 증가하다가 그 이하의 몰비에서는 점차 작아진다. 그러나 상대적으로 PEO 사슬길이가 긴 1100과 2080은 몰비가 감소할수록 거의 직선적인 플로우의 증가를 보이고 있다. 이것으로 보아 PEO

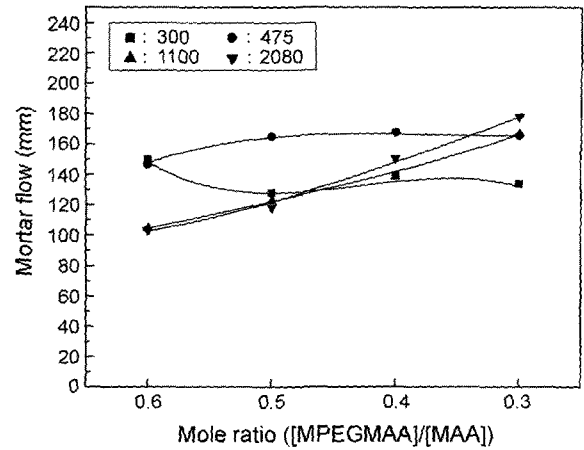


Fig. 2. Effect of PCA with various mole ratio on the cement mortar flow (Dosage of PCA : 0.32 solid wt% by weight of cement).

사슬길이가 [MPEGMAA]/[MAA]의 몰비 사이에 최적의 조건이 존재함을 알 수가 있다. 따라서 300의 경우 몰비가 0.6 이상, 475의 경우 몰비는 0.4~0.5, 1100과 2080의 경우는 0.3 이하에서 초기 플로우 값의 최대치를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 한편 Ohta¹⁰⁾는 EO의 수가 12인 부근에서 최대의 분산성을 나타낸다고 하였으나, 본 실험에

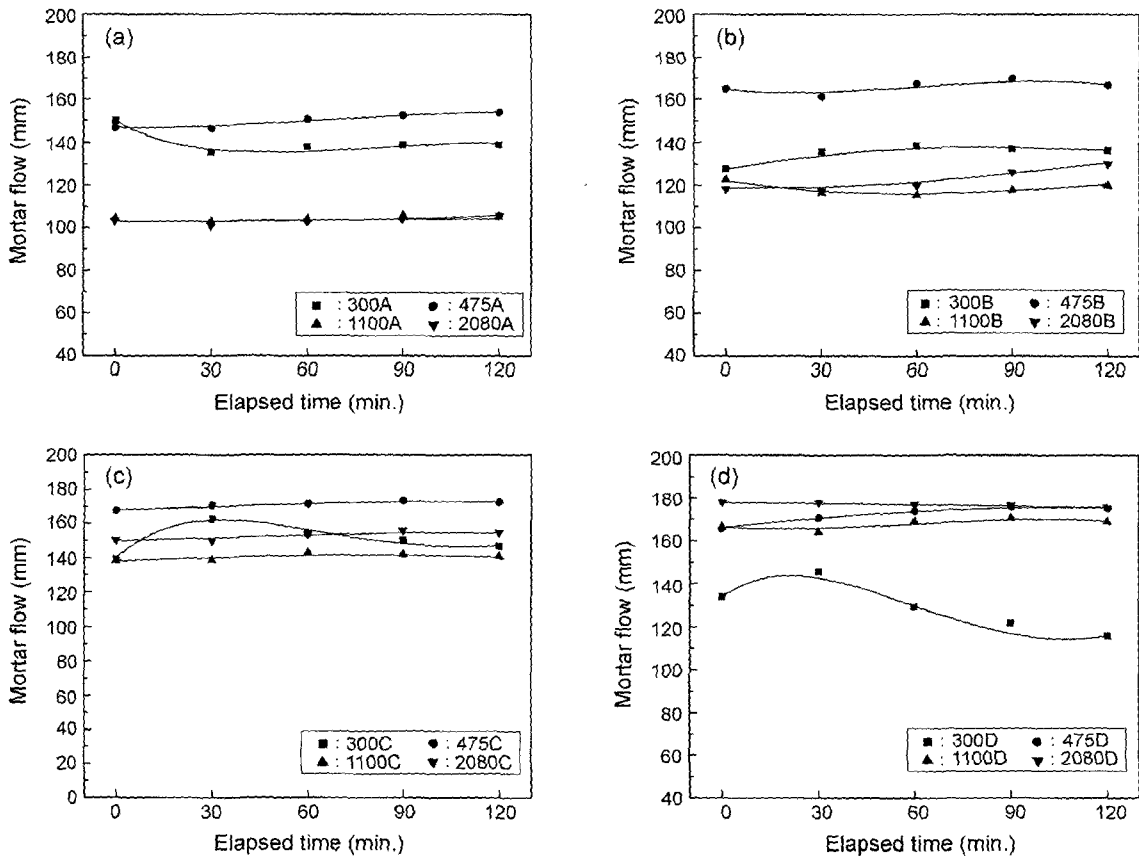


Fig. 3. Effects of various PCA on the cement mortar flow with elapsed time.

서는 물비 0.3 이하에서 EO의 수가 24 이상일 때 분산성(유동성)이 가장 좋게 나타났다.

Fig. 3은 각 type별 PCA의 모르타르 플로우 경시변화를 보여주고 있다. A type의 경우(Fig. 3(a)) MPEGMAA의 분자량이 475 이상에서는 안정적인 플로우 경시변화를 보여주는 반면 300에서는 30분까지 플로우 값이 감소하고 있다. 이것은 PEO 사슬이 분자내 밀집되어 있는 A type의 경우 PEO 사슬이 짧은 300이 이웃하는 다른 PEO 사슬의 간섭을 덜 받기 때문에 시멘트 입자에 용이하게 흡착하여 분산을 발휘하기 때문으로 생각된다. 그러나 PEO 사슬이 긴 경우 분자내 이웃하는 다른 PEO 사슬들의 간섭이 심해지기 때문에 시멘트 입자에 대한 흡착이 어려우며, 시간이 경과되어도 이러한 간섭효과에 의해 흡착이 용이하지 않아 분산성을 나타내지 못하는 것 같다. 초기 플로우 값이 양호한 물비 0.4~0.5 영역에서의 475는 역시 플로우 경시변화에서도 양호한 안정성을 보이고 있다(Fig. 3(b)와 (c)). 물비 0.3에서(Fig. 3(d))는 PEO 분자량이 475 이상인 경우 높은 플로우 값과 안정적인 경시변화를 보이고 있으나 300에서는 급격한 감소를 나타내고 있다. 즉 PEO의 분자량이 작은 PCA에서 분자내 PEO의 그래프트 사슬의 수가 적은 경우, 시멘트 수화물층에 의한 사슬의 함몰에 영향을 많이 받는다는 것을 알 수가 있다.¹²⁾

3.2. 모르타르의 밀도

Fig. 4에 각 물비별 모르타르의 밀도 변화를 나타내었다. PEO 사슬의 길이가 가장 짧은 300의 경우 분자내 PEO의 수가 많을수록 몰탈의 밀도는 낮아지며, 반대로 300을 제외한 다른 것들은 분자내 PEO의 수가 적을수록 모르타르의 밀도가 낮아지고 있다. 모르타르의 밀도는 결국 모르타르내에 발생하는 기포의 양과 관련이 있으므로 PEO

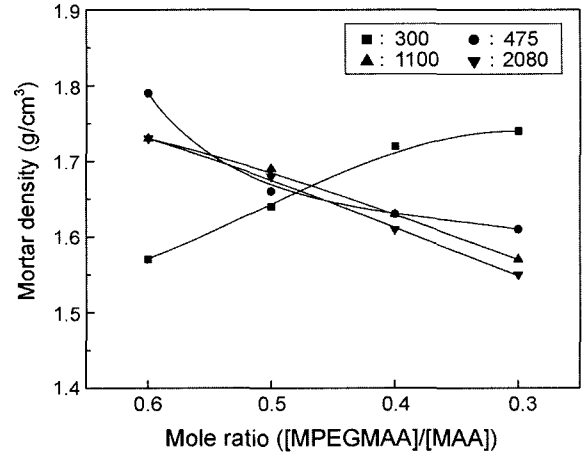


Fig. 4. Effects of various PCA on the fresh density of cement mortar.

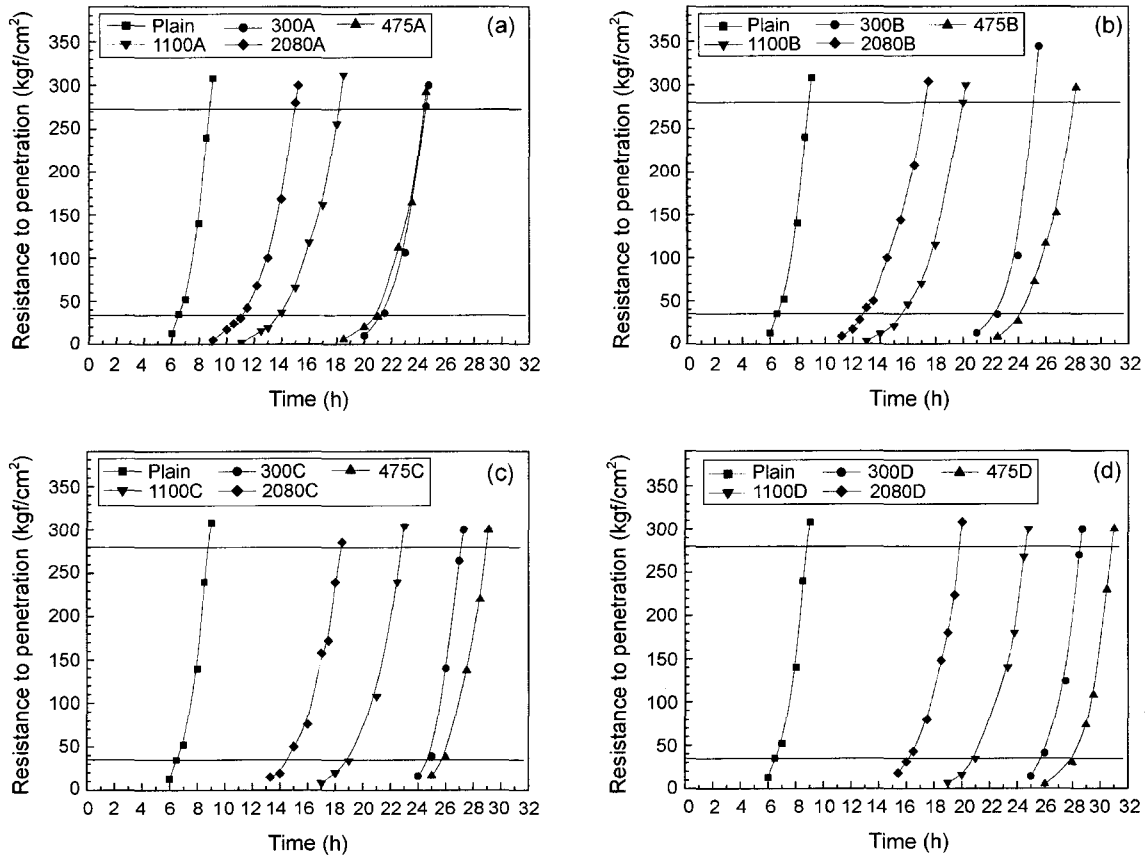


Fig. 5. Effects of various PCA addition on setting of cement mortar.

의 사슬길이와 분자내 PEO 수에 따라 모르타르의 기포 발생력에 차이가 있음을 알 수가 있다.

3.3. 모르타르의 응결시간

PCA를 첨가한 모르타르의 응결시간을 OPC 모르타르와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. PCA를 첨가한 경우 모르타르의 응결시간은 지연된다. 응결은 간극질(C3A, C4AF)과 Alite의 수화에 의해 시작된다. PCA를 첨가한 시멘트의 응결은 Alite의 수화와 상관관계가 있으며 초결에 영향을 미친다.¹³⁾ Alite가 수화를 시작한 후에는 PCA에 의해 영향을 받지 않는다.¹²⁾ PCA를 첨가한 경우 응결의 지연은 Fig. 1의 산성기(acidic group)의 농도와 관련이 있으며, PEO 사슬의 길이가 길수록 응결시간은 빨라진다.¹⁴⁾ 본 실험에서도 분자내 산성기로 존재하는 카복실기 함량이 높아질수록 응결시간은 길어짐을 알 수가 있다. 또한 PEO 사슬의 길이가 길수록 응결시간은 짧아지며 이러한 경향은 모든 type에서 유사하게 나타났다. 그러나 475에서는 상대적으로 PEO 사슬의 길이가 짧은 300 보다 응결시간이 더 지연되고 있다. 또한 주목할 만한 현상은 D type에서 PEO 사슬이 긴 1100과 2080은 모르타르 플로우값이 높으며 안정적인 경시변화를 보여주고 있음에도 불구하고(Fig. 3(d)) 모르타르의 응결시간은 300과 475에 비

해 빠르다는 것이다. 이것은 흡착량과 관계가 있다고 판단된다. 즉 PEO 사슬의 길이가 짧을수록 흡착량은 많아진다.¹⁴⁾ 역으로 PEO 사슬의 길이가 길면 흡착량은 상대적으로 적어진다. 그러나 PEO 사슬이 긴 PCA의 흡착량이 상대적으로 적다 할지라도 흡착량 당 분산력은 훨씬 더 높다. 그러므로 300과 475가 1100과 2080에 비해 응결시간이 지연되는 이유는 시멘트 입자에 대한 흡착량이 많기 때문으로 생각된다.

3.4. 압축강도와 기공율(기공크기분포)

PCA를 첨가한 모르타르와 OPC 모르타르의 3일, 7일과 28일 압축강도를 Fig. 6에 나타내었다. A~C type까지는 PEO사슬의 길이가 긴 경우 압축강도가 높게 나타난다. 그러나 D type에서는 오히려 PEO 사슬의 길이가 가장 짧은 PCA의 모르타르 압축강도가 전 재령에 걸쳐 높게 나타난다. Fig. 5(d)에서 응결시간은 475를 제외하고 PEO 사슬의 길이가 긴 쪽이 빠르다. 즉 D type에서 PEO 사슬의 길이가 긴 PCA(1100D와 2080D)의 응결시간이 빠름에도 불구하고 압축강도가 낮게 나타난 이유는 모르타르의 기공율과 기공크기분포에 관계가 있다고 생각된다.

PCA를 첨가하지 않은 재령 28일에서 OPC 모르타르의 기공크기분포를 Fig. 7에 나타내었다. 모르타르는 세골재

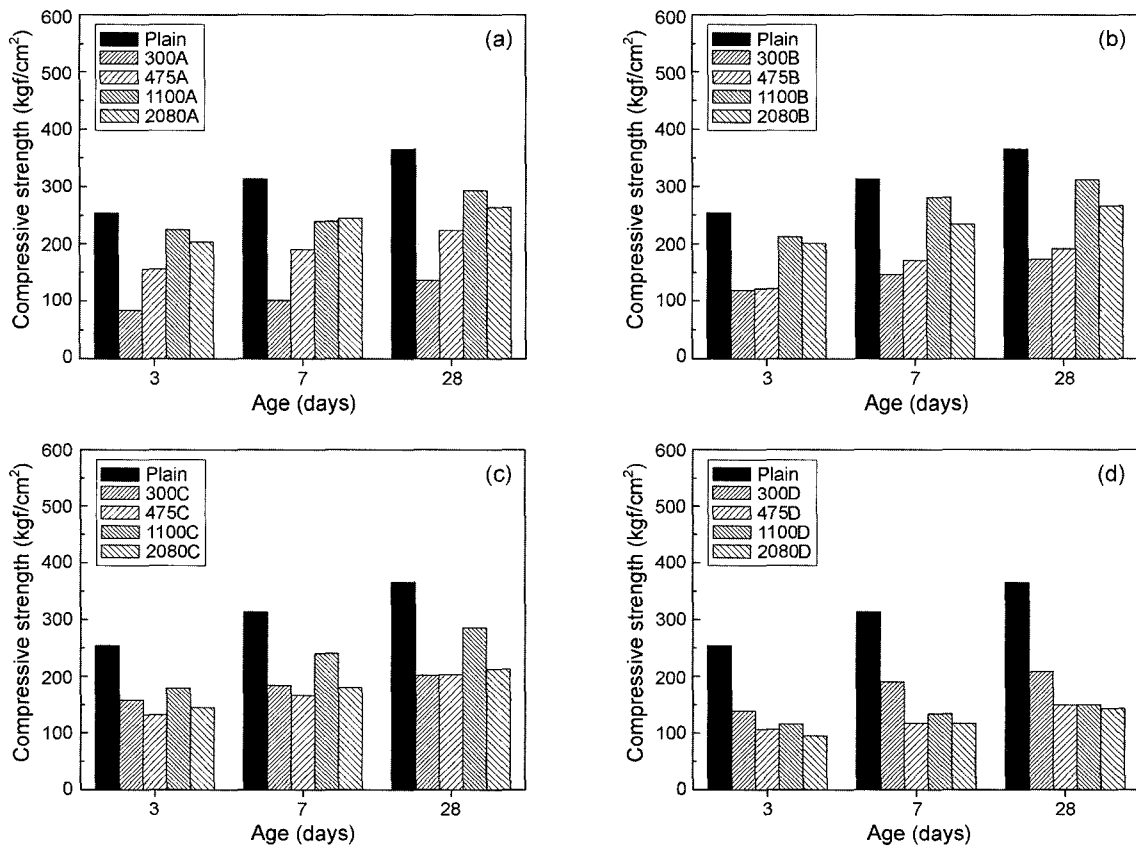


Fig. 6. Effects of various PCA addition on compressive strength of cement mortar.

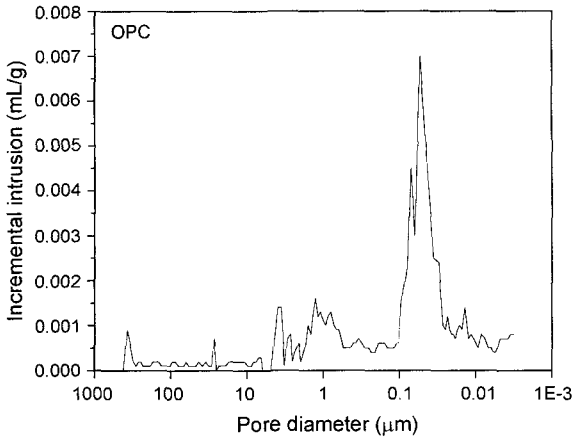


Fig. 7. Pore size distribution of OPC mortar at 28 days.

(모래)를 함유하기 때문에 시멘트 페이스트와 다르게 골재의 천이지역이 존재한다. 즉 시멘트 페이스트에서는 비교적 단일한 0.04~0.1 μm 범위의 미세기포가 포함되나 모르타르에서는 페이스트가 갖는 기공뿐만 아니라 골재의 천이지역내에서 형성되는 0.1~5 μm 범위의 중간크기의 기공을 함유하고 있다.¹⁵⁾ 본 실험에서도 OPC 모르타르(W/C=0.45)의 기공크기분포에서 0.03~0.1 μm 범위의 미세기공이 주로 함유되어 있으며, 0.6~4 μm 범위의 중간크기의

기공도 존재하고 있다(Fig. 7).

그러나 PCA를 첨가한 경우 모르타르의 기공구조는 크게 변화한다. Table 4에서처럼 OPC 모르타르의 기공율에 비해 PCA를 첨가한 모르타르의 기공율은 전반적으로 크게 나타났다. 또한 각 type별([MPEGMAA]/[MAA]의 몰비)과 그래프트화된 PEO 사슬의 길이에 따라 기공율은 다소 차이가 있다. PEO 사슬길이가 가장 짧은 300의 경우 분자내 PEO 사슬의 수가 가장 많은 A type에서 기공율이 가장 높게 나타났으며 분자내 PEO 사슬의 수가 적어질수록 기공율이 감소하고 있다. 475의 경우는 B type에서 기공율이 약간 높아지다가 그 후로 낮아진다. 1100과 2080의 경우에는 C type까지 큰 변화가 없으나 D type에서 기공율이 크게 나타나고 있다.

각 type별 기공크기분포를 Figs. 8, 9, 10, 11과 12에 나타내었다.

Table 4, Figs. 8과 12(a)에서 볼 수 있듯이 475A, 1100A와 2080A에 비해 300A는 기공율이 높고 기공크기분포에서 7~370 μm 범위에 존재하는 거대 기공이 많다. 300A를 제외한 다른 시료들에서는 0.6~4 μm 범위의 중간크기의 기공이 OPC 모르타르에 비해 다소 높게 나타나고 있으며, 1100A가 가장 낮은 기공율과 기공크기분포를 보이고 있다. 기공율, 기공크기분포와 기공형태는 포틀랜드시멘

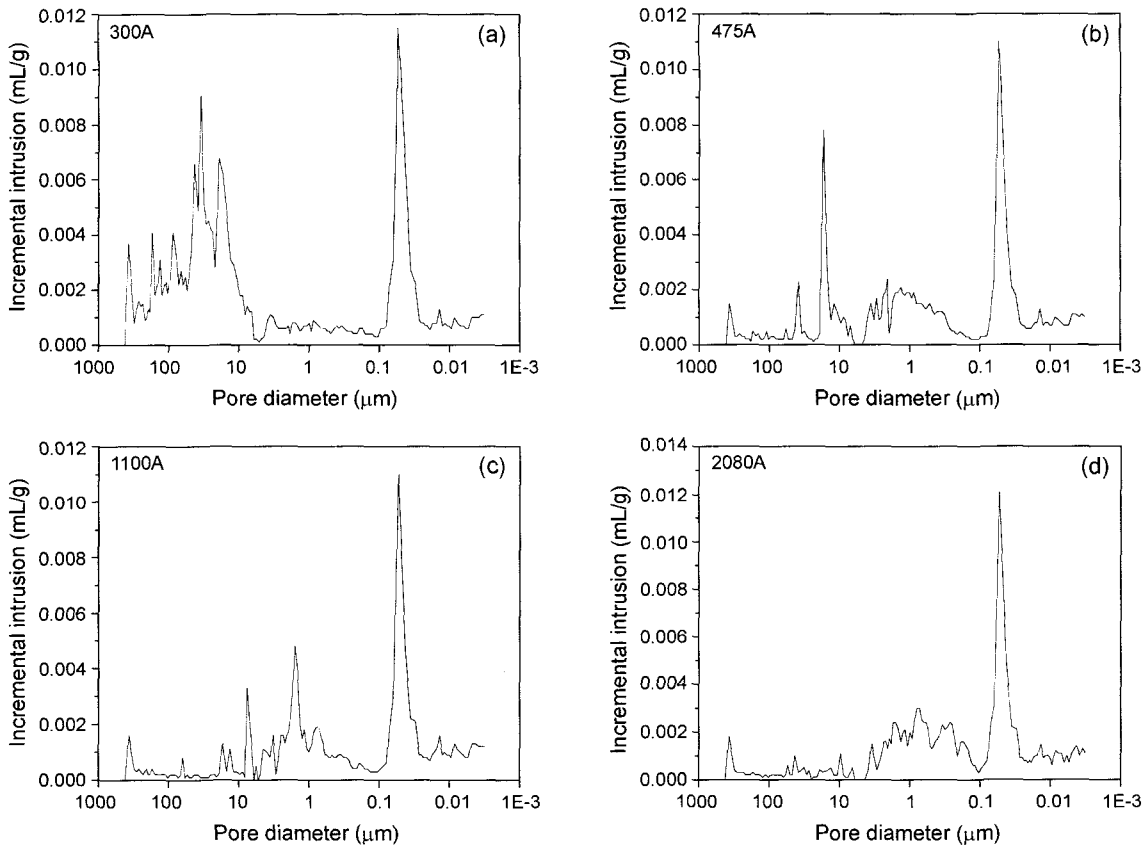


Fig. 8. Pore size distributions of cement mortars using A type PCA at 28 days.

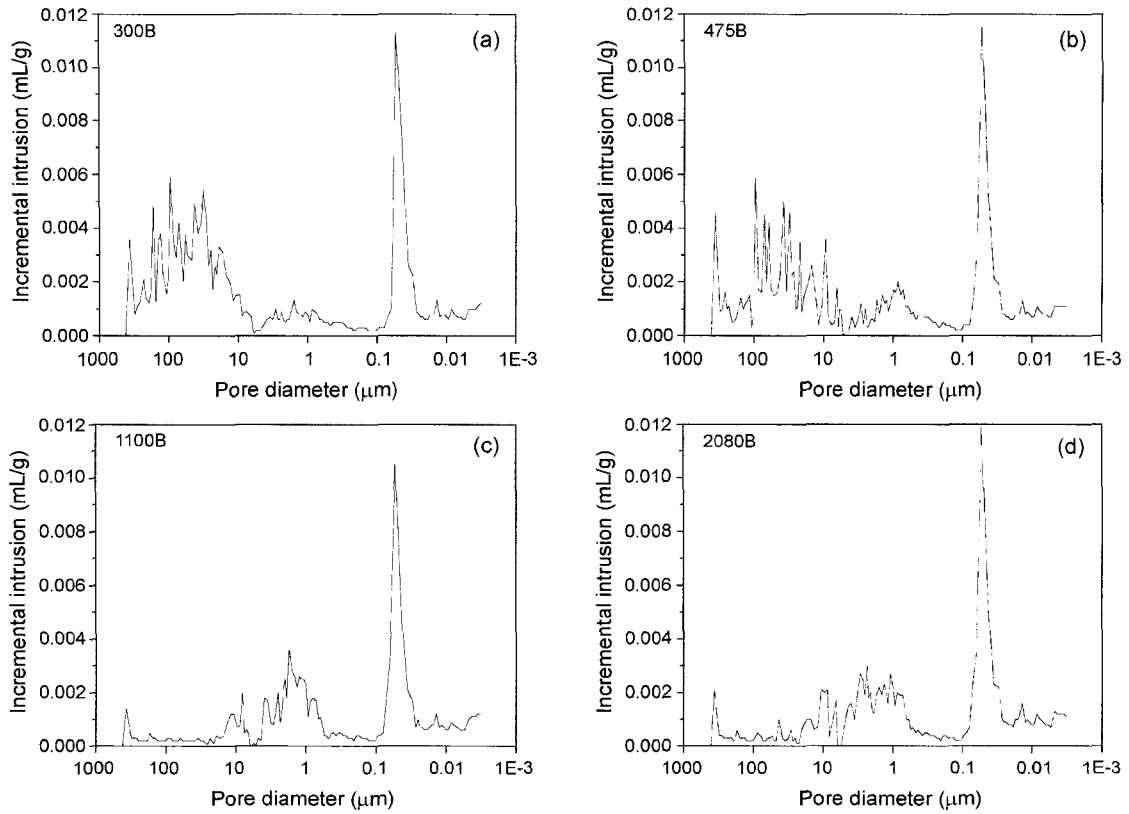


Fig. 9. Pore size distributions of cement mortars using B type PCA at 28 days.

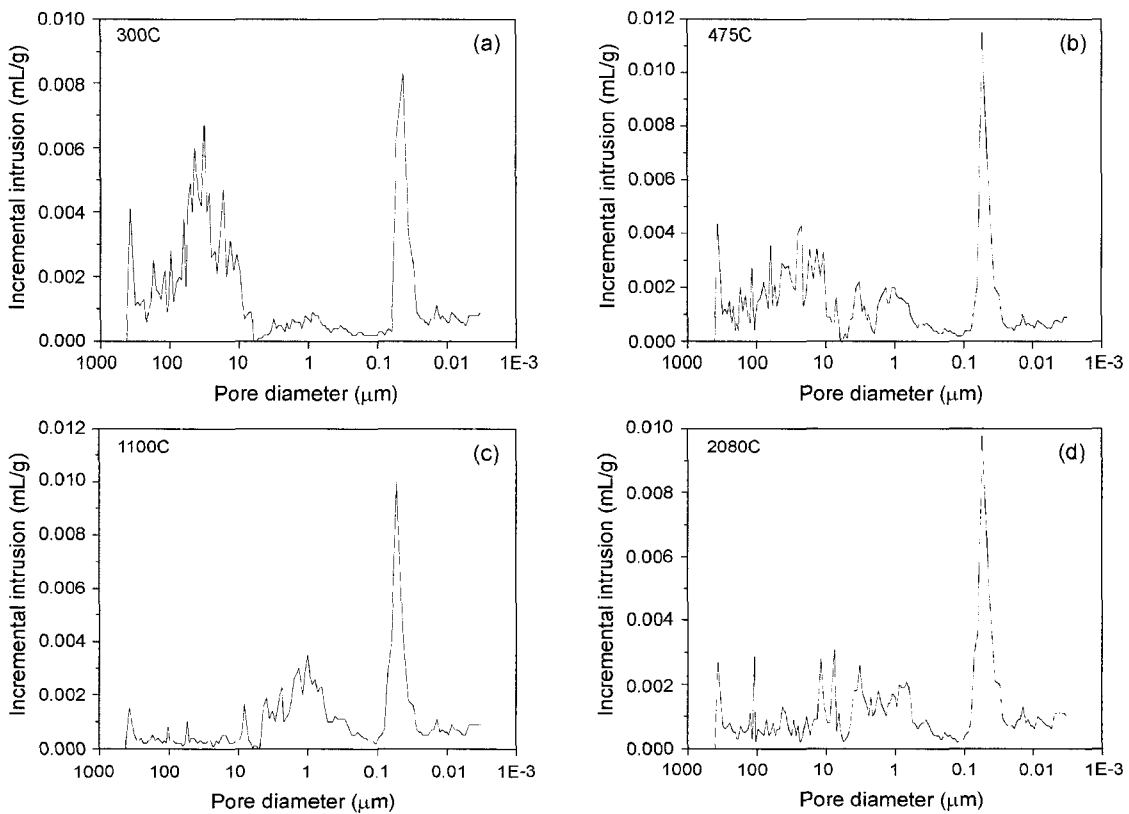


Fig. 10. Pore size distributions of cement mortars using C type PCA at 28 days.

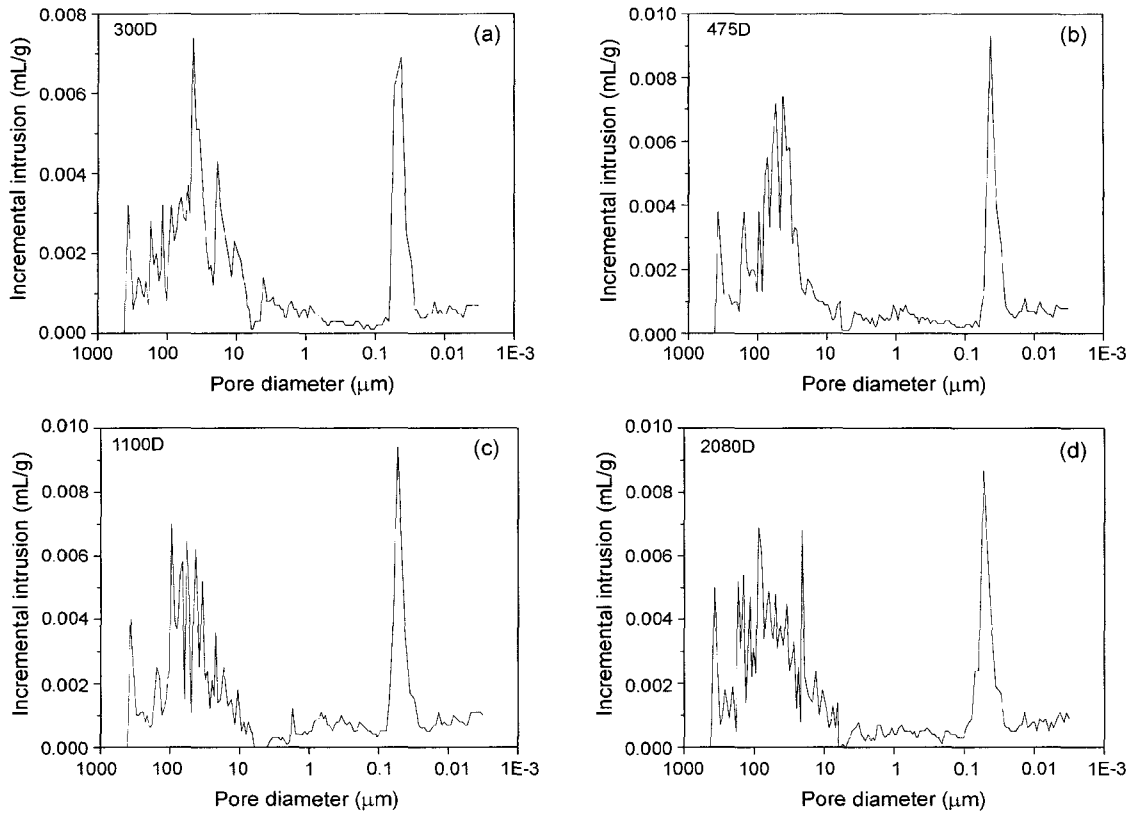


Fig. 11. Pore size distributions of cement mortars using D type PCA at 28 days.

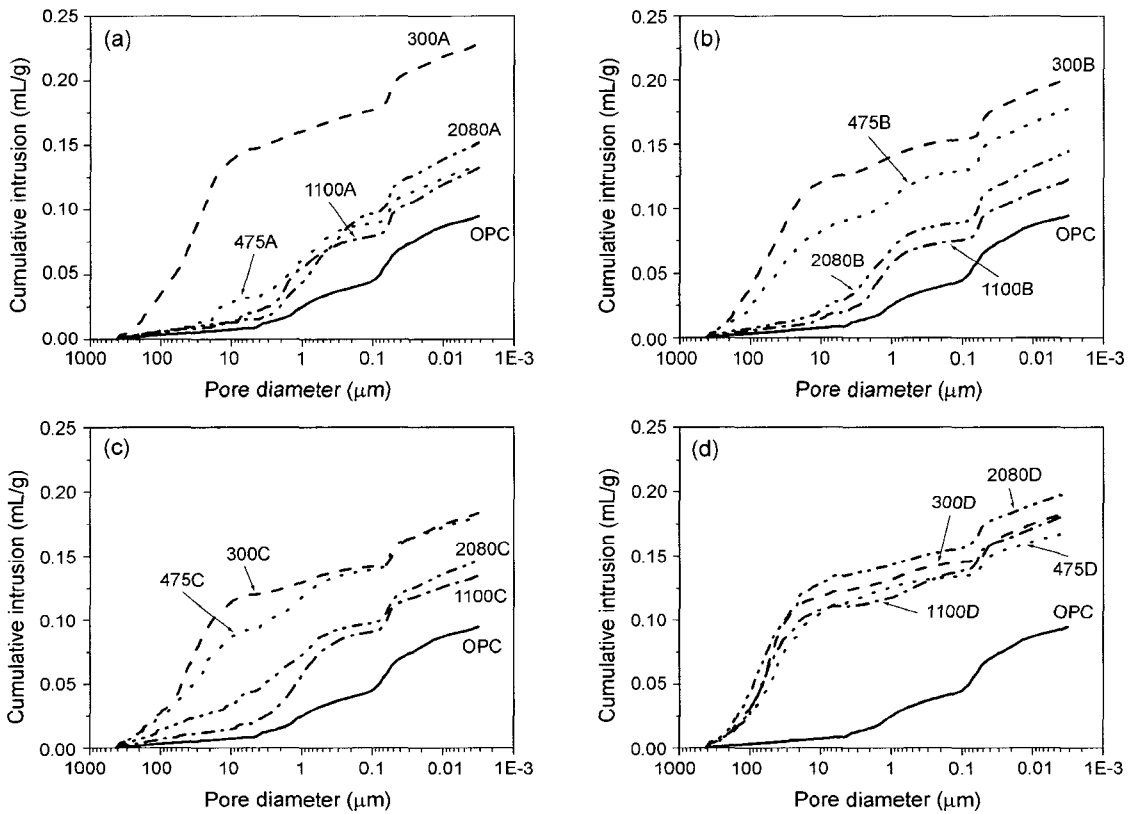


Fig. 12. Cumulative intrusion volumes of cement mortars using various PCA at 28 days.

트 페이스트의 강도에 영향을 미친다고 알려져 있다.^{16,17)} 따라서 Fig. 6(a)에서와 같이 300A의 몰탈 압축강도가 낮게 나타나는 것은 거대 기공이 다량으로 모르타르내에 존재하기 때문으로 생각된다.

Figs. 9와 12(b)에 B type의 PCA를 모르타르에 첨가한 경우 기공크기분포를 나타내었다. 475B에서 거대 기공이 나타나기 시작하였으며 1100B와 2080B는 거의 변화가 없었다. 이 경향은 C type에서도 2080C가 거대 기공이 약간 증가되었고, 300C와 475C는 거의 유사한 기공크기분포를 보이고 있다(Figs. 10과 12(c)). 그러나 D type에서 모든 type의 PCA가 모르타르에 첨가될 때 거대 기공이 다량으로 나타나며 그 분포도 거의 유사하였다(Figs. 11과 12(d)). 이것으로 보아 PEO 사슬이 긴 1100과 2080은 분자내 음이온인 카복실기가 많아지면 음이온간의 상호 반발력이 증대되어 PEO 사슬이 확장되어 PEO에 의해 발생하는 기공량이 증가하기 때문으로 생각된다. 이 때문에 Fig. 6(d)와 같이 모르타르 압축강도가 크게 저하된 것으로 보인다. 실제 현장에 적용할 경우 초기 혼합된 콘크리트 또는 모르타르에 발생하는 이러한 거대 기공은 매우 불안정하며 내구성을 저하시키는 원인이 되므로 이를 억제하거나 파괴하기 위하여 적절한 소포제를 사용할 필요가 있다.⁹⁾

4. 고 찰

상기 내용을 종합적으로 고찰하면 Comb형 PCA의 형태에 따라 모르타르의 유동성, 압축강도, 기공율과 기공크기분포 사이에는 서로 상관관계가 존재함을 알 수가 있다. 즉 PEO 사슬의 길이가 긴 1100과 2080에서는 C type을 경계로 하여 D type ($[MPEGMAA]/[MAA]=0.3$)이 모르타르에 첨가될 때 유동성이 가장 높게 나타난 반면, 압축강도는 크게 낮아지고 기공율은 높아지며 기공크기분포에서 큰 기공이 많이 보이고 있다. 그러나 A와 B type ($[MPEGMAA]/[MAA]=0.6, 0.5$)에서는 이와 반대의 경향을 보이고 있다. 이것은 PEO 사슬길이가 길고 시멘트 입자에 흡착할 수 있는 카복실기의 수가 적은 A와 B type에서 PCA가 시멘트 입자 표면에 흡착할 수 있는 기회가 적을 뿐만 아니라 긴 사슬의 PEO로 인해 분자내에 카복실기가 함몰될 확률이 높기 때문에 시멘트의 분산력에 미치는 영향은 적다고 판단된다. 또한 Table 3과 같이 각 type의 PCA의 표면장력은 거의 유사하나, 기공크기분포에서 OPC 모르타르와 유사한 기공크기분포를 보이는 이유는 PEO 사슬이 수축되어 고유의 표면장력의 저하가 나타나지 않기 때문이라고 생각된다. 그러나 D type으로 갈수록 분자내 카복실기의 수가 증가되어 시멘트 입자에 대한 흡착 기회가 많아지며 분자내 음이온의 증가는 상호 반발력을 증가시켜 분자를 확장시키고, PEO 사슬간의 장해도

덜 받기 때문에 시멘트에 대한 분산력을 향상시킬 수 있다. 이것은 Sakai 등이 발표한 높은 분산성을 얻기 위해서는 주사슬의 길이가 짧고 PEO 사슬의 길이가 길며 분자내 PEO 사슬의 수가 적어야 한다는 것과 일치한다.⁸⁾ 그러나 PEO 사슬의 길이가 짧고 PEO 사슬의 수가 많으면 분산성이 낮아진다고 하나 본 실험에서는 상대적으로 PEO 사슬의 길이가 긴 1100과 2080에서는 이와 일치하는 경향을 보였으나 300과 475와 같은 PEO 사슬의 길이가 짧은 경우에는 PEO 사슬의 수에 큰 영향을 받지 않았다(Fig. 2).

5. 결 론

메타크릴산(MAA)과 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMAA)의 몰비와 MPEGMAA의 폴리에틸렌옥사이드의 반복단위를 변화시켜 공중합시킨 comb형 폴리카복실레이트계 고유동화제(PCA)를 사용한 경우 시멘트 모르타르에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모르타르의 유동성은 PEO의 반복단위가 높은 경우 $[MPEGMAA]/[MAA]$ 의 몰비가 낮은 쪽이 유리하며, PEO의 반복단위가 낮은 경우에는 몰비가 높은 쪽이 유리하다.
2. 모르타르의 유동성 경시변화는 MPEGMAA의 수평균분자량이 300인 경우를 제외하고는 전반적으로 안정적이다.
3. 분자내 PEO 사슬의 길이가 길수록 응결시간은 빨라지나 MPEGMAA의 수평균분자량이 475인 경우 응결시간의 지연이 가장 크다.
4. PCA를 사용한 경우 모르타르내에 7~370 μm 범위의 거대 기공이 다량으로 생성된다. 이것은 PCA 분자내 존재하는 PEO의 영향에 의한 것이다. PEO의 사슬길이가 길수록 $[MPEGMAA]/[MAA]$ 의 몰비가 낮을수록 기공율이 높아지고 거대 기공이 많아진다. 이러한 거대 기공의 생성은 모르타르의 압축강도를 크게 저해하는 요인으로 작용한다.
5. Comb형 PCA의 분자구조에 따라 모르타르의 유동성, 압축강도, 기공율과 기공크기분포 사이에 상관관계가 존재한다.

REFERENCES

1. K. Yamada, "The International Development Situation of Superplasticizer (High-Range Water-Reducing AE Agent, High-Range Water-Reducing Agent)(in Jpn.)," *Conc. J.*, **36** [4] 20-3 (1998).
2. F. Massazza and U. Costa, "Effect of Superplasticizer on the C_3A Hydration," *Pro-Ceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, IV 529-34 (1980).
3. L. Coppola, R. Troli, P. Zaffaroni, and M. Collepardi,

- “Influence of the Sulfate Level in the Clinker Phase on the Performance of Superplasticized Concretes,” *4th International Symposium on Advance in Concrete Technology*, Tokushima, SP179 271-82 (1998).
4. H. Uchikawa, S. Hanehara, and D. Sawaki, “The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture,” *Cement and Conc. Res.*, **27** [1] 37-50 (1997).
 5. A. Ota, Y. Sugiyama, and Y. Tanaka, “Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylated-Based Superplasticizers,” *5th International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Rome*, SP173 359-78 (1997).
 6. K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, and A. Kitahara, “Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] 2667-71 (1997).
 7. M. Shonaka, K. Kitagawa, H. Satoh, T. Izumi, and T. Mizunuma, “Chemical Structures and Performance of New High-Range Water-Reducing and Air-Entraining Agents,” *5th International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Rome*, SP173 599-614 (1997).
 8. E. Sakai, K. Yamada, and A. Ohta, “Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan,” *J. of Adv. Conc. Tech.*, **1** [1] 16-25 (2003).
 9. M. Kinoshita, T. Yonezawa, and Y. Yuki, “Chemical Structure and Performance of a New Type High-Range Water-Reducing Agent for Ultra High Strength Concrete(in Jpn.),” *JCA Proceeding of Cement & Conc.*, **47** 196-201 (1993).
 10. A. Ohta, T. Furusawa, and T. Tsuchitani, “Hydrolysis Mechanism of Crosslinked Polymer Based Superplasticizer with Improved Dispersibility,” *JCA Proceeding of Cement & Conc.*, **47** 220-25 (1993).
 11. A. Ohta and T. Umoto, “Study on the Dispersing Mechanism of Polycarboxylate-Based Dispersant(in Jpn.),” *Cement Sci. and Conc. Tech.*, **52** 138-43 (1998).
 12. C. Jolicoeur and M. A. Simard, “Chemical Admixture-cement Interactions : Phenomenology and Physico-Chemical Concepts,” *Cement and Conc. Comp.*, **20** 87-101 (1998).
 13. H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, and S. Hanehara, “Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , and $\text{Middot}; 1/2\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker having Different Burning Degree,” *Cement and Conc. Res.*, **14** 645-56 (1984).
 14. K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, and M. Matsuhisa, “Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer,” *Cement and Conc. Res.*, **30** 197-207 (2000).
 15. B. Bourdette, E. Ringot, and J. P. Ollivier, “Modelling of the Transition Zone Porosity,” *Cement and Conc. Res.*, **25** [4] 741-51 (1995).
 16. I. Odler and M. Robler, “Investigation on the Relationship between Porosity, Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Paste. (II) Effect of Pore Structure and of Degree of Hydration,” *Cement and Conc. Res.*, **15** 401-10 (1985).
 17. M. Robler and I. Odler, “Investigation on the Relationship between Porosity, Structure, and Strength of Hydrated Portland Cement Pastes. (I) Effect of Porosity,” *Cement and Conc. Res.*, **15** 320-30 (1985).