

# 고성능 AE감수제

이 승 현 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

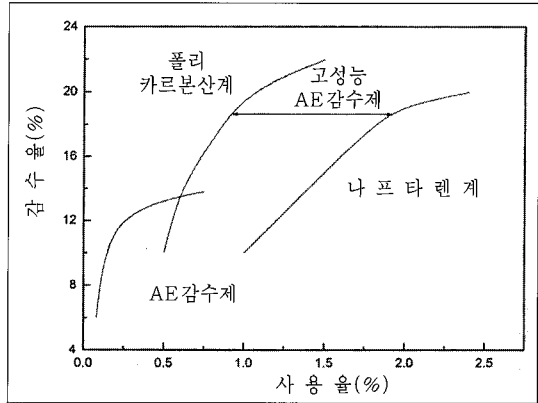
콘크리트의 고성능화는 혼화재료의 활용에 의해서 발휘되는 감수효과, 잠재수경성, 포졸란반응, 고밀도화, 체적변화제어 및 유동성 향상 등에 의해 가능하고, 각각을 조건에 따라 잘 사용하는 것에 의해 고성능화를 달성할 수 있다. 유동성을 확보하면서 물/시멘트 비를 저하시키는 감수효과에 의한 콘크리트의 고성능화나 고내구화에는 화학혼화제가 필수적이다. 화학혼화제는 1938년에 이미 ASTM에 규정하고 있으며, 이 당시 벌써 혼화제를 촉진제, AE제, 지연제, 감수제로 분류하였다. 화학혼화제도 벌써 70년 정도의 역사를 가지고 있고 그동안 장족의 발전을 거듭해 왔으며, 콘크리트의 발전과도 밀접한 연관이 있다. 이러한 가운데 최근에 개발되었고, 거의 완벽하게 보이는 혼화제가 고성능 AE감수제이다. 본고에서는 제4세대 혼화제라 불리우며, 콘크리트의 고성능화에 필수불가결한 고성능 AE감수제에 대해서 알아보도록 한다.

## 1. 고성능 AE감수제의 정의

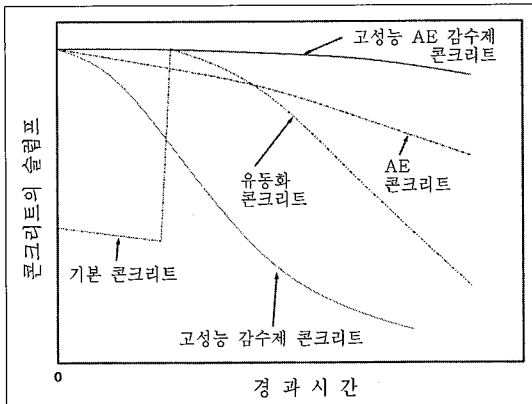
고성능 AE감수제(Air Entraining High-Range Water-Reducing Agent)는 공기연행성을 갖고 AE감수제보다 높은 감수성과 고성능 감수제(유동화제)가 갖지 못하는 슬럼프 손실 억제성능을 갖게 하는 혼화제다. “AE제”, “감수제·AE감수제”, “고성능 감수제”에 이어서 출현하여 제4세대 혼화제라고도 불리운다. 고성능 AE감수제는 한국산업규격

KSF 2560, “콘크리트용 화학혼화제”에 규정되어 있다. 고성능 AE감수제는 감수율이 18% 이상이고 물과 혼련 후 60분 이상에서도 소요의 슬럼프를 유지할 수 있는 성능을 가지고 있어야 한다. 이러한 성능을 가지고 있기 때문에 고강도, 고내구성, 고유동 등의 콘크리트 고품질화 및 고성능화의 흐름을 타고 유럽, 일본, 미국 등에서 급속하게 실용화되고 있으며 우리나라에서 조만간 사용이 확대될 전망이다.

〈그림-1〉에 AE감수제, 나프탈렌계 고성능 AE감수제 및 폴리카르본산계 고성능 AE감수제의 사용량과 감수율과의 관계를 나타냈다. AE감수제와 비교하여 높은 감수율을 나타내고 있으며, 사용량이 증가할수록 감수율은 증가하여 20% 이상의 감수율을 얻을 수 있다. 고성능 AE감수제도 여러 종류가 있는데, 예로서 나프탈렌계보다는 폴리카르본산계가



〈그림-1〉 각종 화학혼화제의 첨가량과 감수율



〈그림-2〉 각종 혼화제를 첨가한 콘크리트의 시간변화에 따른 슬럼프 변화

동일한 감수율을 얻기 위한 첨가량이 적다. 그림에서 고성능 AE감수제의 사용량이 AE감수제보다 많게 보이는 것은 AE감수제가 분말환산으로 표시한 것에 비해 고성능 AE감수제는 비교적 사용하기 쉬운 액상형태로 표시하였기 때문이다.

〈그림-2〉에 각종 혼화제를 사용했을 때 콘크리트 슬럼프의 경시변화를 나타낸 것이다. 고성능 AE감수제가 개발된 시기에는 슬럼프 유지 시간은 AE감수제와 같은 정도이었지만, 차츰 기술이 발달되어 90분 내지는 120분까지 슬럼프를 유지할 수 있는 고성능 AE감수제가 개발되었다. 그림에서 보듯이 고성능 감수제를 첨가한 콘크리트는 시간이 지남에 따라 급격하게 슬럼프의 감소가 나타났지만 고성능 AE감수제를 첨가한 콘크리트는 경시변화에 대해 일정한 슬럼프를 갖는다.

## 2. 고성능 AE감수제의 종류

1985년 반응성 고분자가 발표되어 이것을 이용한 나프타렌계 고성능 AE감수제가 개발되었다. 이 시기의 고성능 AE감수제는 유동화공법에 의한 단위수량의 저감이나 시공성 등의 개선 대책으로 사용되었다. 그러나 그후 고성능 감수제에 슬럼프 손실 억제 성능을 부여한 고성능 AE감수제가 개발되어, 기

존의 레미콘에서는 불가능했던 높은 감수성을 가지며 슬럼프 유지가 양호한 콘크리트를 제조할 수 있게 되었다. 같은 시기에 폴리카르본산계, 메라민계, 아미노술폰산계의 고성능 AE감수제가 순차적으로 개발되었다. 고성능 AE감수제의 발전은 1980년대 후반부터 선진국에서 시작한 철근콘크리트 구조물의 경량화, 초고층화 기술 등의 기술개발에 의한 영향이 매우 크다. 이때에 압축강도 60-100N/mm<sup>2</sup>의 고강도 콘크리트 또는 초고강도 콘크리트가 개발되면서, 거기에 적합한 건설재료가 검토되기 시작하였다. 고성능 AE감수제도 이 기간에 많은 발전을 초래하여 물/시멘트 비가 25%의 초고강도 콘크리트가 제조되었다. 지금은 혼화제 첨가량이 적고 혼련 시간도 짧으며 응결시간을 지연시키지 않는 고성능 AE감수제가 개발되었다.

현재, 고성능 AE감수제는 〈표-1〉에서 보듯이 주성분에 의해 나프타렌(Naphthalene)계, 폴리카르본산(Polycarboxylic acid)계, 아미노술폰산(Aminosulfonic Acid)계, 메라민(Melamine)계로 나눌 수 있으며, 슬럼프 저하 억제 기능에 의해 더 세분화할 수 있다. 주성분의 대표적인 화학구조를 〈그림-3〉에 나타냈다. 또한 최근에는 폴리카르본산계로 분류되지만 Polyethylene Oxide를 Graft Chain으로 하는 것이 많이 개발되고 있으며 용도도 일반 강도용, 고강도용, 초고강도용 및 고유동용으로 강도별, 콘크리트 종류별로 다양화 되고 있다. 제품의 추이를 보면 고성능 AE감수제가 사용하기 시작할 당시에는 나프타렌계 고성능 AE감수제가 주류이었지만, 1995년 이후에는 폴리카르본산계 고성능 AE감수제가 주를 이루고 있다. 이렇게 폴리카르본산계 고성능 AE감수제의 사용량이 증가한 것은 낮은 물/시멘트 비에서 다른 고성능 AE감수제보다 첨가량이 적고 응결지연 등의 영향이 거의 없기 때문이다.

## 3. 감수기구

시멘트 페이스트나 콘크리트와 같이 액체중에 진

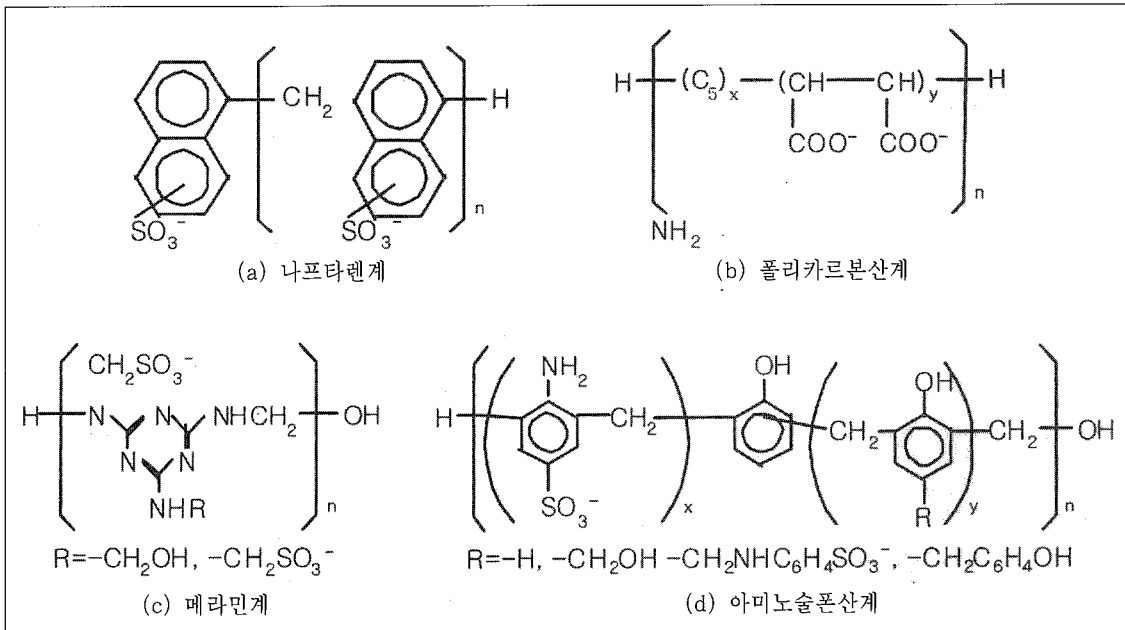
<표-1> 고성능 AE감수제의 성분에 의한 분류

분 류	성 분
나프탈렌계	나프탈린 술폰산 포르말린 축합물과 특수 계면활성제(변성리그린 술폰산 등)
	나프탈린 술폰산 포르말린 축합물과 반응성 고분자
폴리카르본산계	폴리카르본산 고분자
	폴리카르본산 고분자화합물과 가교고분자
	술폰산기가 있는 폴리카르본산기 함유 다원고분자
멜라민계	멜라민술폰산과 변성리그린
	변형메틸멜라민 축합물과 수용성 특수고분자
아미노술폰산계	방향족 아미노술폰산계 고분자

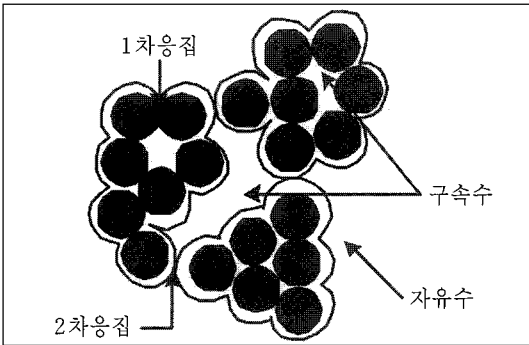
하게 현탁시킨 현탁액의 유동성은 입자의 분산과 응집에 크게 의존한다. 즉 콘크리트 중의 시멘트 입자 간에는 강한 인력이 생겨서 강하게 응집한 1차 응집체가 생성되거나 약한 인력에 의한 2차 응집체가 <그림-4>와 같이 형성된다. 1차 응집체나 2차 응집체가 형성되면 그중에 물이 구속되어 유동성에 관여하는 자유수는 감소하게 되므로 유동성은 저하한다. 1차 입자나 2차 입자가 형성되지 않게 입자에 강한

척력을 주면 입자는 분산하게 되고 구속수는 해방되어 자유수가 되므로 유동성은 향상하게 된다. 유동화제, 고성능 감수제, 고성능 AE감수제 등 분산제로 불리우는 화학혼화제는 시멘트 입자를 분산시키는 것에 의해 감수효과를 주는 계면활성제이다.

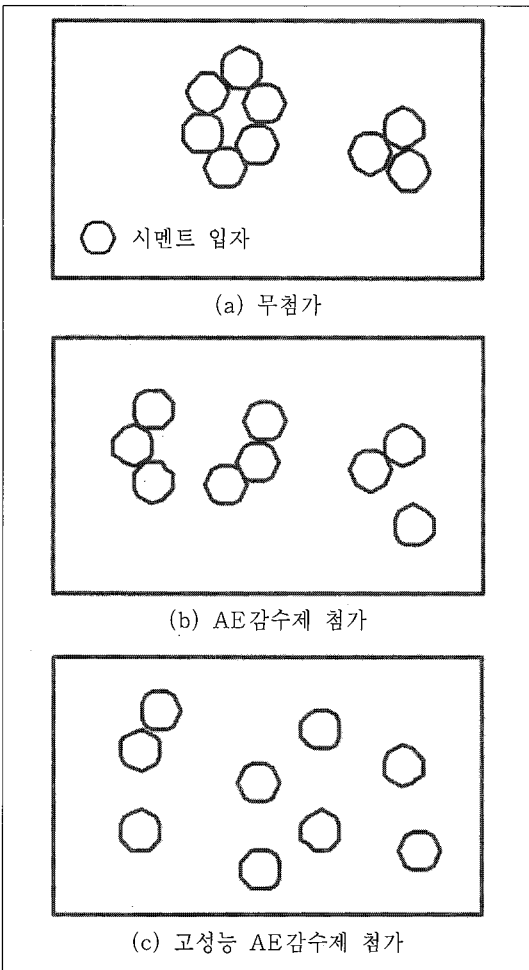
고성능 AE감수제의 높은 감수효과는 기존의 혼화제와 비교하여 <그림-5>와 같이 시멘트 입자를 고도로 분산시키는 것에 의해 얻어진다. 분산작용은



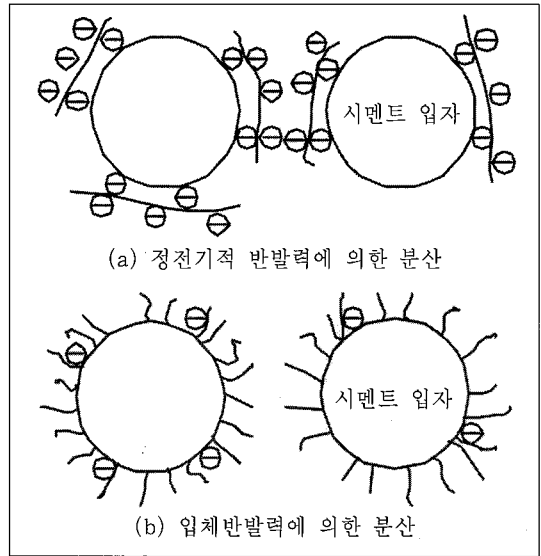
<그림-3> 고성능 AE감수제 주성분의 화학구조의 대표적인 예



〈그림-4〉 현탁액 중의 입자 응집상태



〈그림-5〉 화학혼화제 종류에 따른 수중에서 시멘트 입자의 분산 모델



〈그림-6〉 분산기구

정전기적 반발력을 이용한 것과 입체반발력을 이용한 것으로 나눌 수 있다. 정전기적인 반발력에 의한 분산은 음의 전하를 띤 고성능 AE감수제가 시멘트 입자에 흡착하여 표면이 음의 전하를 갖게 되므로 입자끼리 반발한다. 입체반발력은 시멘트 입자 표면에 흡착한 고성능 AE감수제가 두꺼운 막으로 작용하여 시멘트 입자끼리의 응집을 방해한다. 이러한 상태를 〈그림-6〉에 나타냈다. 실제 고성능 AE감수제는 두가지의 반발력이 혼재한 형태로 분산성능을 발휘하며, 두가지 반발력의 정도는 분자중의 극성기의 종류, 입체구조, Graft Chain의 길이 및 흡착강도 등에 의존한다.

정전기적 반발력에 의한 분산효과는 DLVO이론에 의한 두 시멘트 입자 사이의 포텐셜에너지곡선으로부터 설명된다. 분산제 분자의 흡착은 시멘트 입자 표면에 이온분위기(전기이중층)를 형성시켜 근접하는 두 입자 사이에는 정전기적 반발력이 생겨서 입자의 응집을 방해한다. 나프타렌계, 메라민계, 아미노술폰산계의 고성능 AE감수제는 주로 정전기적 반발력에 의해 콘크리트를 유동화시킨다. 이러한 분자는 술폰산기를 가지고 있으며, 술폰산기는 카르복

실기보다 이온의 해리성이 강하기 때문에 콘크리트와 같이 이온 농도가 매우 높은 분산계에서도 시멘트 입자에 전하를 부여할 수 있다. 정전기적 반발력에 의해 분산성을 크게 하기 위해서는 시멘트 입자 표면에 극성기의 흡착량을 증대시키는 것이 유효하다. 그렇기 때문에 고성능 AE감수제로 사용되는 나프탈렌 술폰산 포르마린 고축합물이나 고분자량의 리그닌은 흡착량이 기존의 저분자량의 리그닌계 AE감수제와 비교하여 시멘트 입자 표면에 다량으로 흡착한다.

폴리카르본산계 및 폴리에테르계의 고성능 AE감수제는 주로 입체반발력에 의해 유동화시킨다. 어느 것이나 Ethylene Oxide Chain을 Graft화한 빗살모양의 고분자이다. 폴리카르본산계 및 폴리에테르계의 고성능 AE감수제는 입자 표면에 카르복실기를 갖는 Main Chain이 흡착하고 Ethylene Oxide Chain은 <그림-7>과 같이 용액쪽으로 뻗어나가 입체반발력을 발생시킨다.

시멘트 입자 표면에 형성된 흡착층의 형태는 고성능 AE감수제의 종류에 따라 다르다. 그래서 흡착층의 형태로부터 고성능 AE감수제의 분산작용을 분류할 수도 있다. 나프탈렌 술폰산염계 혼화제는 시멘트 입자 표면에 평판형태로 흡착하므로, 형성된 흡착층은 치밀하고 술폰산기가 갖는 음의 전하 때문에 정전기적 반발력이 매우 크다. 반면에 아미노술폰산계는 <그림-8>과 같이 Train, Loop, Tail 형태로 흡착하여 술폰산기에 의한 정전기적 반발력과 입체반발력에 의해 시멘트 입자를 분산시킨다. 그래서 유동화에 필요한 혼화제 첨가량은 폴리카르본산계

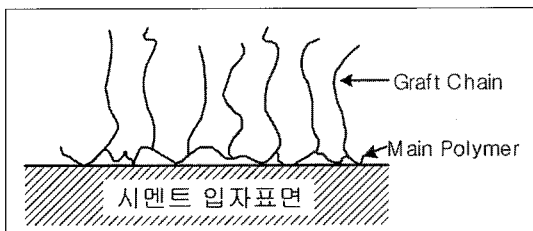
와 나프탈렌 술폰산계의 중간 정도이다.

폴리카르본산계 혼화제의 흡착형태는 그 화학조성에 의해서 다르다. Olefin-Maleic Acid계 혼화제는 아미노술폰산계와 마찬가지로 Train, Loop, Tail 형태로 흡착한다. 한편 Acrylic Acid-Acrylic Ester 공중합체는 <그림-7>과 같이 빗살모양으로 흡착하여 높은 입체반발력이 생기므로 적은 첨가량에서도 분산효과가 크다.

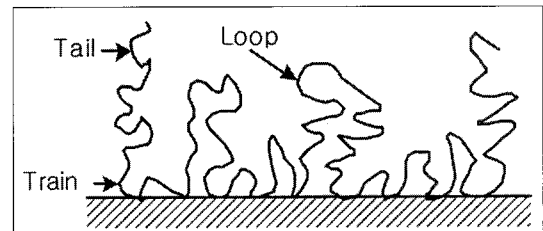
#### 4. 슬럼프 유지기구

시멘트 입자 표면은 시간이 지남에 따라 이온의 용해나 수화물의 석출 등의 현상이 발생한다. 시멘트 입자 표면에 흡착한 분산제의 분산작용은 시멘트 입자 표면의 화학적, 물리적 변화에 영향을 받게 된다. 흡착된 분산제는 시멘트의 수화반응에 의해 생성된 수화물에 둘러싸이게 되어 정전기적 반발력은 감소한다. 따라서 콘크리트의 유동성은 떨어지게 된다. 이것이 슬럼프 로스이다. 고성능 AE감수제의 특징은 높은 감수성과 동시에 슬럼프 로스를 억제하여 유동성을 유지시키는 것이다. 현재 시판되는 고성능 AE감수제의 슬럼프 손실 억제기구는 다음과 같이 두 종류로 나눌 수 있다.

- ① 분산성분 외에 슬럼프 유지성분을 혼합하는 방법
  - ② 분산성분의 분자 골격에 시멘트의 분산작용과 슬럼프 유지 작용을 부여시키는 방법
- 전자는 슬럼프 유지 성분으로서 시멘트 용액중의 수산이온이나 알카리 이온에 의한 가수분해에 의해



<그림-7> Graft 공중합체의 빗살모양 흡착모델



<그림-8> 아미노산 술폰산계 폴리머의 흡착모델

분산제로부터 서서히 생성되는 반응성 고분자나 가교 폴리머를 이용하는 것이다. 예를 들어서 가교 폴리머의 에스테르결합(-CO-O-)이 시멘트 페이스트 중의 알칼리 분위기에서 가수분해하여 분산성을 갖는 폴리카르본산 폴리머로 변화하는 것이다.

한편 폴리카르본산염이나 리그닌술폰산염은 시멘트 입자 표면으로부터 액상으로 향해서 Graft Chain이나 실 모양의 고분자가 입체적으로 흡착하는 형태를 하고 있기 때문에 수화물이 석출하여도 높은 분산성을 갖는다. 즉 입체반발력은 흡착한 폴리머의 제일 바깥쪽에서 작용하므로 수화생성물 층의 형성은 입체반발력에 크게 영향을 주지 못한다.

## 5. 맺은 말

고성능 AE감수제는 가격이 비싸기 때문에 현재

우리나라에서는 특별한 구조물에만 사용되고 있다. 그러나 우수한 감수성능 및 슬럼프 유지성능을 가지고 있기 때문에 앞으로 우리나라에서도 일반 콘크리트, 고강도 콘크리트, 초고강도 콘크리트, 고유동 콘크리트 및 메스콘크리트까지 폭넓게 다양한 용도로 사용될 것이다. 앞으로 고성능 AE감수제에 자기수축 저감성이나 경화촉진 성능을 부여한 새로운 차세대 고성능 AE혼화제가 출현하게 될 날도 멀지 않았다. 본고를 계기로 화학혼화제에 대해 다시 한번 생각할 수 있는 계기가 됐으면 한다.

본고는 한국콘크리트학회의 “콘크리트 혼화재료”, 일본콘크리트공학협회의 “Concrete Journal(Vol. 37, No. 6)”, S. Nagataki의 “콘크리트의 고성능화”, V. S. Ramachandran의 “Concrete Admixtures Hand Book”을 참고로 하였다. ▲

## 시사 용어 해설

### ▶ 프리보드(FreeBoard)

프리보드(FreeBoard)는 유가증권시장 및 코스닥시장에 상장되지 않은 비상장주권의 매매거래를 위해 한국증권업협회가 증권거래법에 의해 개설·운영하는 제도화된 시장이다. 프리보드의 전신은 지난 2000년 비상장기업의 자금조달을 지원하기 위해 개설된 흔히 ‘제3시장’으로 불리는 ‘장외호가증개시장’이다. 정부는 지속적으로 벤처활성화 정책을 추진하고 있지만 일부 상장기업을 제외한 대다수의 벤처기업이 증권시장을 통한 자금조달이 매우 어렵게 현실이라는 지적이다. 프리보드는 성장단계에 있는 비상장 벤처기업의 자금조달과 벤처투자자금의 환금성을 제고해 벤처자금의 선순환을 위한 장으로 육성한다는 취지로 벤처기업 소액주주의 양도소득세 비과세, 시장제도 개선 등 ‘제3시장’을 개편해 지난 2005년 7월 13일 ‘프리보드’란 이름으로 새롭게 출발한 것이다. 프리보드는 주권유통에 필요한 최소의 형식적 요건만 갖추면 진입이 가능하며 재무요건 등 질적 요건은 심사대상에서 제외된다. 유가증권시장 및 코스닥시장에 상장되는 경우 자동으로 지정이 해제되며 자진해 지정을 해제하고자 할 경우 기업의 신청에 의해 가능하다. 매매방식은 ‘상대매매’로 유가증권시장 및 코스닥시장의 ‘경쟁매매’와 다르다. 고위험 고수익을 원하는 투자자에게는 새로운 투자수단이 되지만 규제를 최소화한 시장이라는 점에서 철저한 투자자의 자기판단과 책임이 중요하다는 지적도 있다.