

## Polycarboxylate계 콘크리트 유동화제의 합성에 있어서 공중합 조건에 따른 계면물성 변화 및 이의 시멘트 몰탈의 물성에 미치는 영향

김영호<sup>†</sup>

한경대학교 화학공학부  
(2010년 6월 15일 접수, 2010년 6월 25일 채택)

## The Effects of the Copolymerization Conditions in Synthesis of Polycarboxylic Type Superplasticizer on Interfacial Properties and on Cement Mortar Fluidity

Young-Ho Kim<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Hankyong National University, Ansong 456-749, Korea  
(Received June 15, 2010; Accepted June 25, 2010)

콘크리트 유동화제로 사용되는 polycarboxylate 계 콘크리트 유동화제를 합성하였다. 합성에 있어서 친수기인 polyethylene oxide 부가물 및 분자량에 따른 합성된 유동화제의 물성 및 이의 콘크리트 몰탈에 미치는 영향을 조사하였다. 합성원료로서 methoxy-polyethyleneglycol 및 methacrylic acid의 종류, methacrylic acid 부가량, 개시제 종류 및 양에 따른 graft 공중합 조건에 따라 얻어진 PC의 물성 및 이가 모르타르에 미치는 영향을 조사하였다. 물성으로는 PC 수용액의 계면물성, 시멘트 입자의 젖음성, 몰탈의 유동성 및 최종 콘크리트의 강도 등을 측정하였다. 합성된 PC는 수용액에 대한 표면장력 값이 작을수록 시멘트 입자에 대한 젖음성이 우수할수록 우수한 모르타르 유동성을 보였으며 콘크리트의 강도가 높았다. 본 연구 조건에서는 MPEG 대비 MA 함량이 1.3 정도일 경우 그리고 개시제가 KSP일 경우에 합성된 PC가 가장 적합하였다.

The polycarboxylic (PC) type concrete superplasticizer was synthesized. The effects of ethylene oxide group number and its molecular weight on the properties of the polycarboxylic type concrete superplasticizer and the concrete mortar properties were studied. To investigate the interfacial properties of the premixed-concrete with the superplasticizer, the type and the amount of polyethylene glycol, meta acrylate added, and type of the initialization agent were studied. Also the interfacial properties of the superplasticizer aqueous phase, the wettability on the cement particle, the fluidity of the cement mortar, and the strength properties of the concrete were measured. For a high fluidity of the cement mortar and a high strength of concrete, a low value of the surface tension and contact angle were required for PC. To have a good performance for PC, the reaction condition of 1.3 mol ratio of MA against to MPEG was suitable with KSP initiator.

**Keywords:** superplasticizer, polycarboxylic acid, cement, concrete

### 1. 서 론

콘크리트는 건축 재료로서 시멘트와 모래, 자갈에 물을 사용하여 결합시켜 고체화하는 것을 말한다. 콘크리트의 결합 재료로 사용되는 시멘트는 석회석과 점토 등을 출발물질로 소성에 의하여 제조하는 것으로 물과 반응하여 경화되는 수경반응에 의해 모래와 자갈을 결합시키게 된다. 이러한 시멘트는 입자크기에 비하여 표면적이 커 물의 사용이 강하게 응집하는 성질이 있어 응집된 시멘트의 분산을 위해서는 물의 사용량을 증가시켜야 한다.

그러나 콘크리트의 경우 단위체적당의 물의 사용량은 매우 중요하며, 구조상 입자에 구속되는 결정수 이외의 물이 증발하게 됨으로써 물이

차지하고 있던 공간은 모두 기공으로 남게 된다. 그러므로 많은 기공은 콘크리트의 밀도를 작게 하여 압축력에 대한 저항성을 작게 한다. 이러한 이유로 콘크리트에 사용되는 물의 사용량을 감소시키기 위한 많은 연구가 활발히 진행되었으며 화학첨가제를 사용하여 상당한 개선효과가 입증 되었다.

콘크리트 중의 화학첨가제들은 대부분 결합제인 시멘트 입자의 수용액상의 물리적 거동이나 물과의 반응성에 영향을 주게 되는데 수용액상에서 시멘트 입자의 물리적 거동에 크게 영향을 주는 것으로서 유동화를 들 수 있다[1].

유동화제의 주요 역할은 시멘트 입자의 표면에 흡착하여 시멘트 입자를 효과적으로 분산시켜 물의 사용량을 감소시킨다. 물의 사용량 감소는 단위체적당의 시멘트와 골재의 밀도를 높여 궁극적으로 압축력에 대한 저항성을 향상 시키는 것으로 물량의 감소를 콘크리트 공

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: ynhkim@hknu.ac.kr)

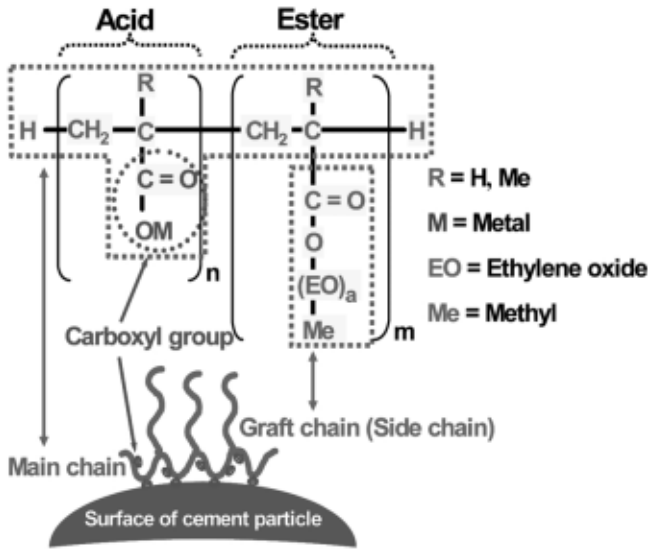


Figure 1. Schematic diagram of the adsorption of polycarboxylate type dispersant on cement particle.

학적 용어로서 “감수(water reduction)”라 하며 이러한 화학첨가제를 “감수제(water reducer)”라 하기도 한다[1].

감수제 또는 유동화제는 수용액 상에서 대부분 음이온성을 갖는 분산제가 주종을 이루고 있다. 지금까지 사용되는 대표적인 음이온계 유동화제는 리그닌계(ligno-sulfonate), 나프탈렌계(sulfonated naphthalene formaldehyde condensate salt), 멜라민계(sulfonated melamine form aldehyde condensate salt) 등이 있다[2].

유동화제는 시멘트 입자에 흡착하여 시멘트입자의 분산성을 유지하고 유동성을 향상시킨다. 또한 이들의 표면을 둘러싸기 때문에 콘크리트의 급속한 경화를 지연시키는 효과를 발휘하기도 한다[3]. 이러한 음이온계의 유동화제는 시멘트 입자분산의 지속성이 시간 및 온도의존성이 매우 커 사용 직후 분산성이 감소하여 콘크리트의 사용 시까지의 시간 증가에 따라 사용하기 어려운 단점이 있 있다[4].

이러한 이유로 비이온계인 polycarboxylate계 콘크리트 유동화제(PC)가 소개되었으며[4], PC의 경우 콘크리트 제조 시 시멘트의 분산성 유지가 장시간 가능하여 오랫동안 사용할 수 있는 장점뿐만 아니라 종래의 감수제와 비교하여 높은 감수율과 콘크리트의 유동성까지 개선할 수 있어 콘크리트에서의 사용이 급격히 증가하고 있다.

비이온성 분산제인 PC는 시멘트 입자 표면에 앵커(anchor)가 화학적 결합을 하고 분산기(tail)가 입체적 장애를 일으켜 안정화시킨다(Figure 1). Figure 1에 보인 바와 같이 PC는 구조에서 아크릴 골격은 시멘트 입자에 결합하고 나머지 친수성인 polyethylene oxide (EO : graft chain) 기는 표면에서 수용액으로 용해되려는 성질이 강하여 표면을 친수화 시키고 일부 carboxyl group (COO<sup>-</sup>)는 음전하를 띄게 되어 시멘트 입자를 분산시키고 서로간의 응집을 방해한다[5].

본 연구에서는 콘크리트 유동화제로서 PC를 합성하고 합성 시 중합 조건이 콘크리트 모르타르 유동성 및 최종 콘크리트의 강도에 미치는 영향을 연구하였다.

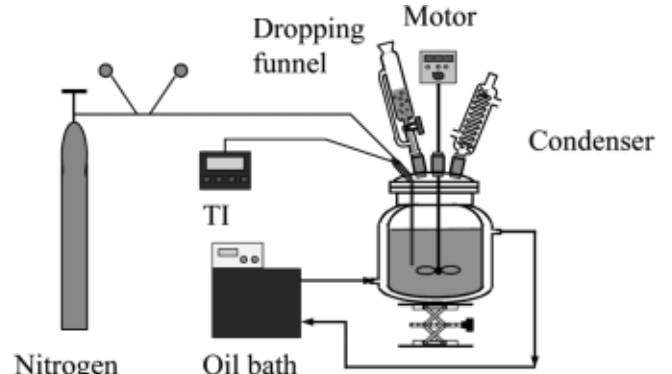


Figure 2. Experimental apparatus for synthesizing of the polycarboxylic polyether concrete superplasticizer.

## 2. 실험

### 2.1. Polycarboxylate계 콘크리트 유동화제(PC)의 합성

#### 2.1.1. 재료

실험에 사용된 원료로서 methoxy-polyethyleneglycol (MPEG) 단위 몰당 EO 부가몰수(Figure 1의 a값)가 각각 9, 15 및 23을 갖는 MPEG (Aldrich, EP grade)를 사용하였다. 이를 methacrylic acid (MA)와 esterification 반응을 거쳐 각각의 methoxy-polyethyleneglycol methacrylic acid (MPEGMA)를 주사슬(main Chain)로 하여 polyethylene oxide (EO) group 몰비가 각각 다른 종류의 PC를 합성하였다. 사용한 MA는 시약급 MA (Aldrich, EP grade)을 별도의 정제 없이 사용하였다.

합성실험에 사용한 물은 1차 증류수를 이온교환수지(모델 : Millipore-Q Labo, 미국 Millipore사)와 역삼투압수지(모델 : Mill-Q plus PF, 미국 Millipore사)를 계속해서 통과시켜 전도도 값이 18.2 MΩ.cm를 가진 초순수였다.

개시제의 영향을 조사하기 위한 중합 개시제는 potassium persulfate (KSP), ammonium persulfate (APS) 및 disuccinic peroxide (DSP) 등을 사용하였다.

실험에 이용한 모든 초자류는 유기성분의 물질을 제거하기 위해 매 실험마다 증크롬산칼륨 15 g을 진한 황산 500 mL에 녹인 크롬산 용액으로 세척을 한 후 사용하였다.

#### 2.1.2. PC의 합성

Figure 2에 본 실험에서 사용한 반응 시스템을 보였다. 반응 시스템은 4구 유리반응기 및 온도 조절기, 모노머를 연속적으로 적하하기 위해 사용한 적하 용기(dropping funnel), 증발되는 물을 순환시킬 수 있는 응축관(condenser) 등으로 구성하였다.

PC 합성은 먼저 반응기에 초순수와 중합억제제를 주입하고 교반속도를 400 rpm으로 일정하게 유지하면서 반응온도를 85 °C까지 올렸다. 온도에 도달하면 질소를 서서히 흘려주면서 반응기에 포함된 용존 산소 등을 완전히 제거시켰다. 각 모노머를 증류수로 용해시킨 반응액 (1)과 개시제 수용액 (2)를 각각 적하 튜브에 주입한 후 서서히 반응기로 적하시키면서 2 h 동안 중합반응을 실시하였다. 적하가 모두 완료되면 같은 반응온도에서 3 h 동안 더 유지시켜 중합반응을 완료하였다. 이어서 중합반응이 완료되면 NaOH를 투입하여 PC 에멀션 수지 용액의 pH를 중성으로 유지시켰으며, 최종 PC 폴리머의 수율은 반응 후 용액에서 재결정을 통하여 고형물을 얻어낸 후 투입된 모노머 양 대비 무게비로서 얻었다. Figure 3에 본 실험에서 행한 PC 제조 순서를 나타내었다.

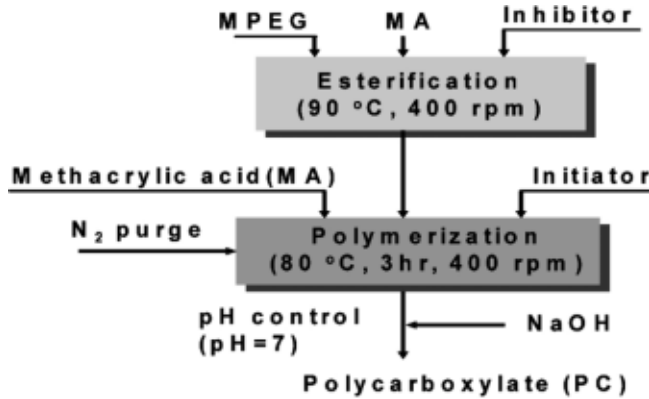


Figure 3. Manufacturing process for polycarboxylic polyether concrete superplasticizer.

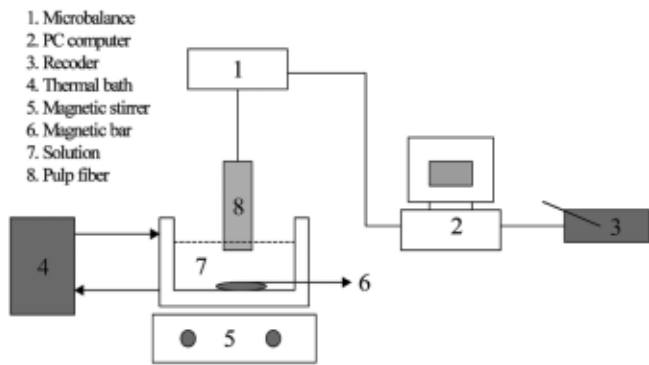


Figure 4. Schematics of devices for wettability test.

## 2.2. PC의 물성 실험

### 2.2.1. PC 표면장력

분산제가 분산에 미치는 영향 중 고체표면에너지는 액체의 표면에너지(표면장력)와 깊은 연관이 있다. 이러한 물성을 측정하기 위해 각 PC용액에 대한 표면에너지(표면장력)를 측정하였다.

표면장력 측정은 Wilhelmy 평판법[6]을 이용하였다. 측정시료 표면에 순수한 백금 평판을 접촉시켜서 이때 발생하는 표면의 힘을 미세 밸런스로 측정하여 표면에너지를 계산되었으며 측정기기로는 표면장력계(KSV Sigma-70, Finland)를 사용하였다. 매 실험 전 백금평판은 chromic 산으로 세척 후 알코올버너로 달구어 잔류 유기물을 제거 후 표면 접촉각이 0이 되는 조건에서 측정하였다.

### 2.2.2. 시멘트 입자에 대한 PC 수용액의 젖음성 평가

시멘트의 분산 원리 중 중요한 항목 하나로서 PC 첨가 시 시멘트 입자 표면의 친수화도를 측정하였다. 이를 위하여 시멘트입자와 각각 다양한 조건으로 제조된 PC를 첨가한 경우에 대해 액적의 젖음성을 평가하였다. 또한, 시멘트 입자에 대한 용액의 젖음성으로서 기/액/고 삼상 계면에 대한 접촉각을 Washburn sorption 방식[7]에 의해 측정하였다. 측정 시료는, 직경 0.80 cm 및 길이 5.5 cm의 피펫튜브에 정확히 3 g의 건조 시멘트입자를 공극률이 일정하도록 같은 높이로 유지하여 채운 후 Figure 4와 같은 마이크로 저울(KSV, Sigma-70)에 장착하여 매어단 후 하단 PC용액에 접촉시켜 시간에 따른 흡수되는 용액의 무게를 측정하였다. 측정 중에 용액의 농도 및 온도는 동일 조건이 유지 되도록 하였다.

흡수도 실험으로부터 시멘트 입자에 대한 접촉각은 다음의 식 (1)에 의해 가능하였다[7].

$$M^2 = \frac{c\rho^2\gamma\cos\theta}{\eta}t \quad (1)$$

M : 흡착 질량  
 ρ : 밀도  
 γ : 표면장력  
 θ : 접촉각  
 η : 점도

식 (1)로부터 접촉각을 계산하기 위해서 필요한 모세관 상수 c는 무기입자인 시멘트 등에 대하여 접촉각이 거의 0으로 알려져 있는 n-hexane에 대한 흡수도 실험(시간(t)에 따른 무게의 제곱(M<sup>2</sup>))을 그래프로 도식하여 기울기로부터 얻었으며 이를 기준으로 각각의 PC 첨가에 따른 시멘트 입자의 젖음성을 평가하였다. 시멘트 입자에 대한 각 용액의 접촉각은 다음 식 (2)에 따랐다. 즉 시간의 흡착량 질량의 제곱을 시간에 따라 도식하여 그 기울기(slope)를 계산하여 식 (2)에 대입하여 접촉각을 계산하였다.

$$slope = \frac{c\rho^2\cos\theta}{\eta}t \quad (2)$$

n-hexane은 시멘트와 같은 무기 입자에 대하여 젖음성이 매우 우수하여 접촉각이 거의 0에 가까운 물질로 알려져 있다. 따라서 식 (2)에 대한 n-hexane의 실험으로 얻어진 값을 넣어 c값을 계산 할 수 있다. n-hexane의 표면장력은 17.98 mN/m 밀도는 0.66 g/mL이고 점도는 0.32 mN · s/m<sup>2</sup>이다. 본 실험에 사용된 시멘트에 대한 c값은 1.29 × 10<sup>4</sup> 이었다. 이 c값을 식 (2)에 대입하고 각 PC에 대한 실험결과와 시간에 따른 수용액 흡수량 slope으로부터 시멘트의 접촉각을 계산하였다.

## 2.3. 콘크리트 물성 실험

### 2.3.1. 실험 재료

시멘트는 (주)쌍용양회의 포클랜드 시멘트 일반 상품을 이용하였고, 수용액에 사용된 물은 초순수(HUMAN POWER I+, 18.3 MΩ)를 제조 후 사용하였다.

### 2.3.2. 시멘트 몰타르 흐름성(consistency) 측정

시멘트와 모래의 1 : 1의 비율의 몰타르에 각 PC를 시멘트량의 1%를 사용하여 Figure 5(a)와 같은 시험도구를 사용하여 몰타르의 흐름성(consistency)을 시간을 두고 측정하였다.

시멘트 몰탈 배합은 시멘트 500 g, 모래(5호사) 500 g, 물 165 g으로 하였다. 모래 5호사는 16 mash을 통과하는 입자사이즈의 것을 이용하였다. 시험순서는 먼저 시멘트 몰탈(cement mortar)에 유동화제를 첨가하여 교반조에서 1 h 30 s 동안 교반 후 Figure 5(a)에 보인 측정도구에 주입하여 유리평판에 배출한 후 평판에 30 min 후, 60 min 후, 90 min 후 30 s 동안 퍼진 모르타르의 평균 직경을 측정하였다.

### 2.3.3. 몰타르 유동성 시험

굳지 않은 모르타르에 대한 유동성 실험은 보인 Figure 5(b) 형태의 mini slump 시험 기구를 이용하여 측정하였다. 유동성 모르타르 실험은 일반적으로 Figure 5(b)와 시편을 이용하여 유동성에 대해서 실험을

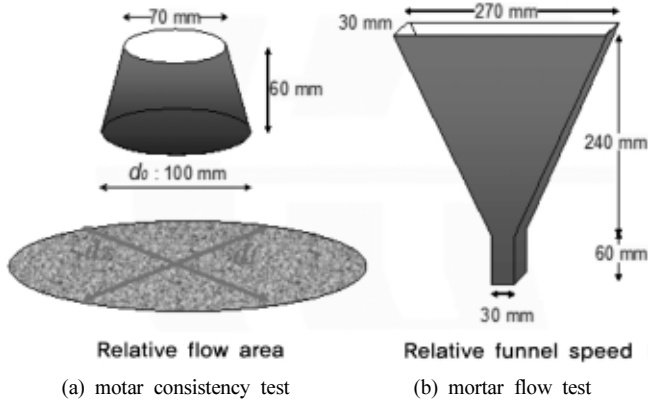


Figure 5. Devices used for mortar fluidity experiment.

하고 있으므로 이에 준하여 실험하였다. Figure 5(b)에 보인 V-lot는 콘크리트의 점성과 유동성을 동시에 체크할 수 있는 시험이다. Slump-flow 시험 방법은 일반 굳지 않은 콘크리트 slump 시험과 거의 동일하나 흐름성을 체크하기 위하여 가로 세로 85 cm의 평판 위에서 시험하였다. 시험기구 안에 콘크리트 몰타르를 채워 넣은 다음 아랫부분을 개폐하여 콘크리트가 다 떨어지는 시간을 체크하였다. 초유동성 콘크리트는 유동성의 지속성 또한 중요한 요인이므로 일정시간 동안 나타나는 유동성에 대하여 그 경시변화까지 측정하였다.

2.3.4. 콘크리트 내구성 측정

콘크리트의 내구성은 강도시험을 행하여 측정하였다. 콘크리트 배합은 상기 2-2-3 몰타르 구성과 같았으며 유동화제 PC는 시멘트 무게 대비 1.2%를 기준으로 혼합하였다. 본 연구에서는 Flow의 강도변화를 최소화하기 위하여 모든 시료에 소량의 소포제를 일정량으로 사용하였다. 강도시험은 공시체 투입하여 2일 후에 탈영하여 수조양생을 한 후 3일, 7일 및 28일 후에 측정하였다. 양생완료 후 콘크리트 강도시험은 만능시험기((주)우진정밀)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MA 투입량에 따른 PC의 수율

PC의 주사슬 성분인 MA의 투입양이 증가함에 따라서 반응 물 비가 달라질 수가 있다. 이에 대한 실험결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 반응에 의해 얻어지는 PC의 수율은 MPEG (a = 15) 1 mol에 대한 MPEG 몰량 대비 MA의 투입 물 비와 관계가 있음을 알 수가 있다. 또한 물 비에 따라서 최대점이 존재하는 것으로 보인다. 이는 PC 합성 시 MA와 MPEG 간 일정 반응 비율이 존재함을 의미한다고 볼 수 있다. 즉 MA의 양이 일정 이상 증가하더라도 반응할 수 있는 MPEG는 한정되어 있으므로 더 이상 반응에 참여하지 못한 MA는 과잉으로서만 존재하는 결과에 기인된다고 볼 수 있다. 따라서 MA의 양이 증가함에 따라서 반응할 수 있는 최대 양까지는 수율이 올라가나 그 이상에서는 미반응물 MA가 존재하게 되므로 오히려 그 수율이 낮아지는 것으로 보인다. Figure 6에 보인바 대로 본 연구 범위에서는 MPEG (a = 15) 1 mol에 대한 MA 첨가 물 비가 1.3인 경우 가장 높은 반응 수율을 나타내고 있다. 이는 EO number가 다른 MPEG에 대한 실험에서도 유사한 경향을 보였다.

중합반응에 있어서 개시제의 선택은 매우 중요하다. Figure 6은 이러한 결과를 보이고 있는데, 보인바 대로 개시제의 따라서 반응수율

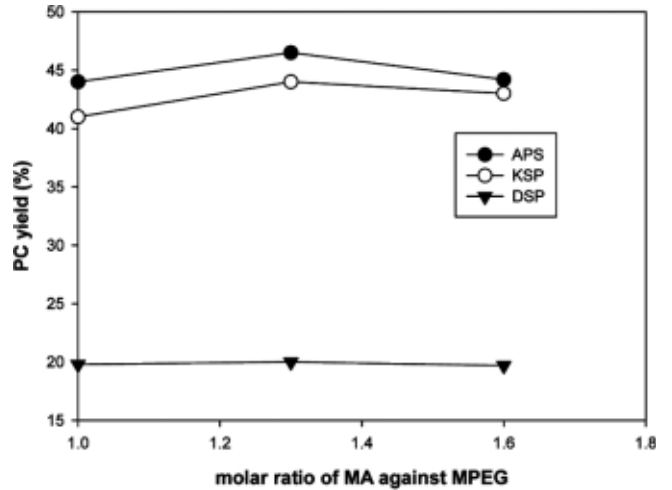


Figure 6. Effect of MA content on the yield of PC at various initiators.

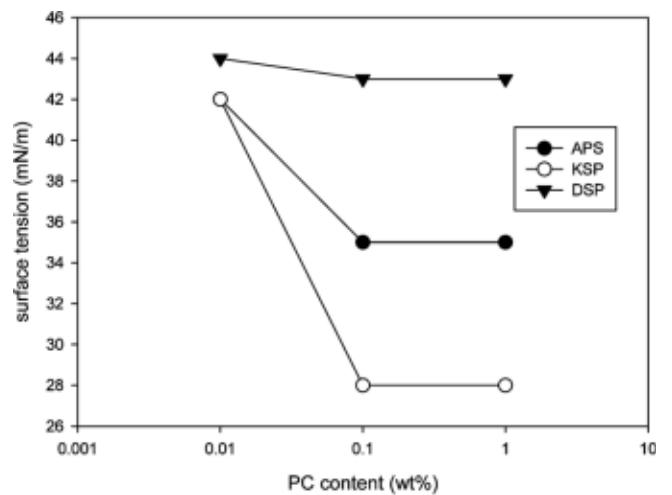


Figure 7. Surface tension trends of 1.0 wt% PC aqueous solutions for the various initiators.

에 많은 차이가 존재하고 있다. 본 연구 실험범위에서는 DSP보다는 KSP나 APS 개시제를 사용하였을 때 상대적으로 높은 수율이 관찰되며 APS인 경우에 가장 높은 반응수율을 보이고 있다. DSP를 개시제로 사용하였을 경우에는 전체적인 반응수율이 상대적으로 매우 낮아서 다른 개시제와는 달리 뚜렷한 최대 수율이 나타나지 않은 것으로 보인다.

따라서 본 연구범위에서는 MPEG (a = 15) 기준 MA 물 비 약 1.3 그리고 개시제를 APS를 사용하였을 경우에 가장 높은 반응수율을 나타낸다고 볼 수 있다.

3.2. 개시제 종류에 따라 합성된 PC의 표면장력

분산제에서 가장 중요한 물성은 고체에 대한 표면젖음성(wettability)이다. 그런데 이러한 표면 젖음성은 계면활성물질의 수용액상에 대한 표면장력 값과 관계가 있으며 일반적으로 표면장력이 작을수록 젖음성이 우수한 것으로 알려져 있다[6]. 따라서 본 연구에서는 합성된 PC에 대한 평형 표면장력 값을 측정하였다.

Figure 7에 본 연구에서 합성된 PC 중 대표적인 표면장력 측정결과를 보이고 있다. 즉, Figure 7은 PC의 수율이 가장 높은 조건인 MPEG

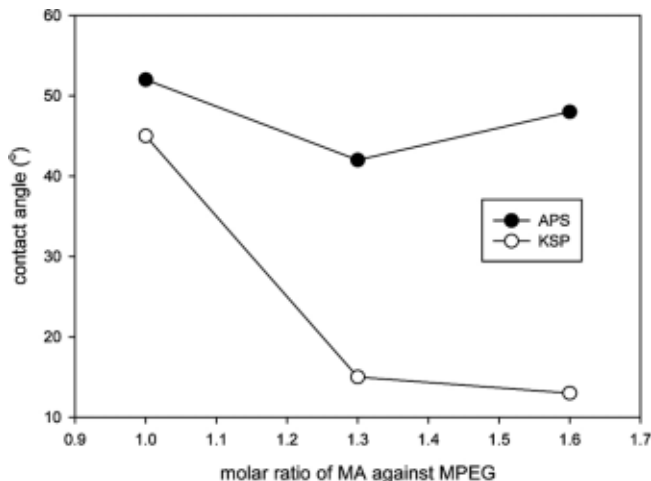


Figure 8. Contact angle as a function of MA content at various initiators.

(a = 15) 기준 MA 몰비가 1.3인 경우 개시제 종류에 따라 합성된 PC 따른 수용액에 대한 농도에 따른 표면장력 값을 보이고 있다. 일반적으로는 표면장력 값이 작을수록 고체표면(시멘트)에 대한 젖음성이 향상되어 시멘트 분산성을 높이고 골재의 표면에너지를 낮추어 몰타르의 흐름성 향상 등을 가져올 수 있다. Figure 7에서 보인 바와 같이 수용액의 표면장력 값은 개시제의 종류에는 상관없이 PC 농도가 약 0.1 wt% 이상부터 표면장력 값이 크게 변하지 않는 포화흡착 경향을 보이고 있다. 일반적으로 현장에서는 1.0 wt% 기준 수용액을 사용하고 있으므로, 이 1.0 wt% 기준 표면장력 값의 크기는 DSP > APS > KSP의 순이며 최저의 표면장력은 KSP 개시제를 사용하는 경우이다. 이러한 결과는 반응 후 PC 분자구조에 있어서 acryl 주사슬 길이와 graft chain인 친수기인 ethylene oxide의 부가 물수와 깊은 관계가 있는 것으로 보인다. 즉 개시제가 APS인 경우에는 합설 수율은 높으나 MA 몰비 1.3 조건에서 너무 많은 EO 기가 연결되어 유동화제의 HLB (hydrophilic-lyophilic balance)가 너무 친수성이 강하여 수용액 표면 흡착의 저하를 초래한 것으로 보이며 DSP의 경우에는 반응이 거의 진행이 안 되어 주사슬과 EO가 연결이 안 된 관계로 친수성이 강하고, 다만 APS의 경우에는 상대적으로 가장 적절한 친유-친수 비를 유지하여 상대적으로 높은 계면 흡착량과 아울러 낮은 표면장력을 초래하는 것으로 보인다. 실제 실험에 있어서도 APS의 경우에는 KSP를 개시제로 사용한 경우에 비하여 수용액에 대한 용해도가 너무 높으며 (친수성이 너무 큼) DSP의 경우에는 용해도가 너무 낮은 것을 관찰할 수 있었다.

### 3.3. 개시제 종류에 따라 합성된 PC 수용액의 시멘트입자에 대한 접촉각

콘크리트 몰타르의 높은 유동성과 강도를 이루기 위하여 사용되는 유동화제의 주요역할은 유동화제가 시멘트 입자 표면에 흡착하여 분산성을 높이는 것에 기인하는 것으로 알려져 있다[8]. 이러한 시멘트 분산시멘트 입자에 대한 수용액의 표면 젖음성에 의해 크게 영향을 받는다. 이의 평가를 위하여 시멘트 입자/용액 간 접촉각을 Washburn Sorption 방식[7]에 의해 측정하였으며 이를 Figure 8에 개시제 APS 및 KSP에 대해서 첨가된 MA 량에 변화에 의해 얻어진 PC 수용액에 대한 시멘트 입자 표면의 접촉각 측정결과를 보였다. 개시제의 종류에 따라 매우 다른 접촉각을 보였으며, KSP의 경우가 시멘트 입자에 대하여 가장 낮은 접촉각(가장 높은 젖음성)을 보이고 있다. 이는 KSP를

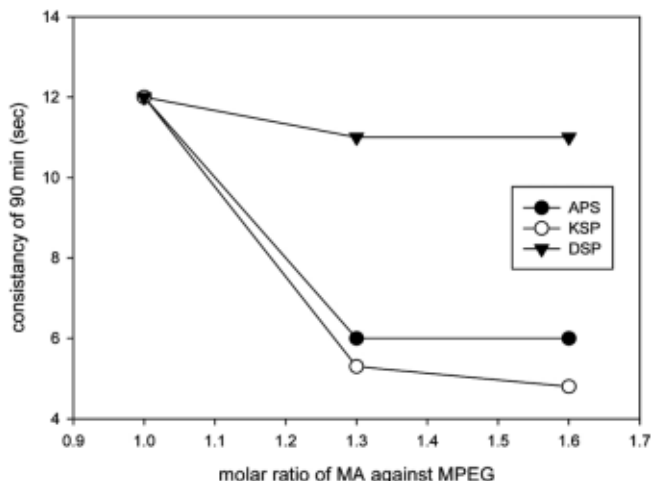


Figure 9. Time consistency of cement mortar as a function of MA ratio at different initiators.

개시제로 한 경우에 생성된 PC는 시멘트입자에 흡착 후 시멘트입자 표면을 효과적으로 친수화 시켜 안정화함을 의미한다. 또한 합성 시 MA 상대적 함량이 1.3 이상에서는 접촉각이 크게 변화하지는 않는 것으로 보아서 MA 첨가량은 MPEG 대비 1.3 몰 비가 거의 적절하다고 할 수 있다.

접촉각 실험 결과로 보아서 가장 적절한 개시제는 KSP로 보이며 MA 반응 몰 비는 반응 MPEG 대비 1.3 정도가 적합한 것으로 보인다.

### 3.4. 개시제 종류에 따라 합성된 PC 수용액의 시멘트 몰타르의 유동성

시멘트 입자 표면에 대한 접촉각결과는 시멘트 모르타르의 유동성에 크게 영향을 미친다. 이를 확인하기 위하여 개시제 종류별로 합성된 PC 1.0 wt% 수용액에 시멘트 몰타르 실험을 행하였다. Figure 9에 이의 결과를 나타내었으며 이는 각 PC 시료에 대한 시멘트 몰타르의 흐름성시험 결과를 보이고 있다(consistency test). 각 개시제에 따라서 흐름성에 큰 차이가 있는 것을 알 수가 있는데, 흐름성은 KSP일 경우가 가장 좋고 DSP인 경우에는 극히 저조한 것을 알 수 있다. 이 결과는 접촉각 측정 시험결과(Figure 8)와도 일치하며 또한 표면장력 측정결과(Figure 7)와도 깊은 관련이 있는 것으로 보인다. 즉 표면장력 값이 가장 작은 KSP인 경우가 접촉각이 가장 작고 흐름성이 가장 좋은 것으로 보이며 상대적으로 DSP인 경우에는 높은 표면장력과 접촉각으로 저조한 흐름성을 보이고 있다. 또한 MPEG 대비 MA 함량이 1.3 이상의 경우 유동성이 충분한 것으로 보인다. 이는 접촉각이 낮은 KSP인 경우 시멘트 입자들에 흡착된 PC 분자들이 시멘트 입자들의 표면 친수성이 증가시키고 분산성을 향상시켜 모르타르에서 흐름성이 높아지게 된다고 볼 수 있다.

### 3.5. 개시제 종류에 따라 합성된 PC 수용액의 시멘트 몰타르의 유동성

Figure 10은 KSP를 개시제로 한 경우 MA 중합도에 대한 PC의 분자량에 따른 시멘트입자에 대한 흡수도 시험결과를 나타낸 것이다. 분자량에 따라 흡수도에 차이가 있으며 분자량이 35000일 때까지 흡수 속도가 높아지다가 그 이상에서는 오히려 낮아짐을 알 수 있다. 일반적으로 흡수도는 일정 온도 압력 조건에서는 흡착력과 점도의 함수로 볼 수 있는데 분자량이 클수록 흡착력이 클 것이므로 흡수도가 높

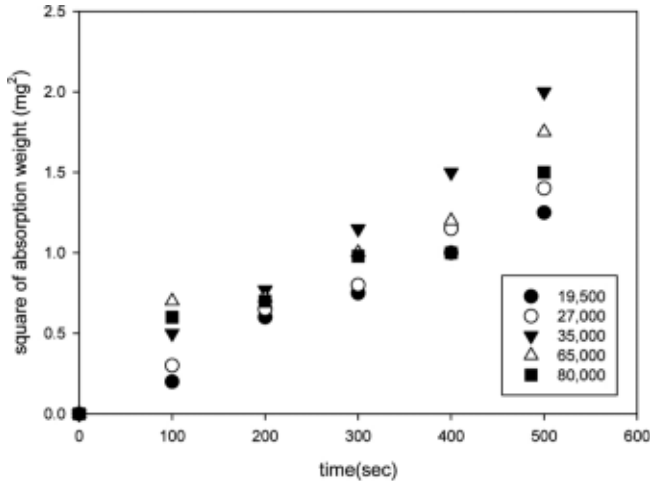


Figure 10. Absorption trend as a function of time for various molecular weight (initiator is KSP).

아진다고 할 수 있다. 그러나 본 실험과 같이 일정 용기(Weshburn tube, Figure 4)에서 pc 용액의 흡수도는 유체역학적으로 점도의 영향을 받는다고 할 수 있다. 이는 주 사슬인 acrylic acid의 분자량이 클수록 PC의 시멘트 표면에 대한 흡착력이 강해지나 시멘트 모르타르 계에 있어서 점성의 증가로 시멘트 혼합 시 흡수도가 낮아서 오히려 유동성을 낮출 것으로 판단된다. 따라서 본 연구 조건에서 PC의 적정 분자량은 약 35000정도인 것으로 추측된다.

3.6. PC가 첨가된 콘크리트의 유동성 및 강도

Table 1에 본 연구결과 최적 개시제인 KSP를 이용한 MA 물 첨가비 1.3 조건에서 합성된 PC가 1.0 wt% 첨가되었을 경우에 따른 콘크리트 모르타르에 대한 유동성 실험 결과 및 최종 경화 콘크리트 강도에 대한 실험 결과를 보였다. 앞서 시멘트 몰타르와 유동성 시험결과(Figure 10)와 같은 경향으로 PC의 분자량이 커질수록 콘크리트의 유동성이 점차적으로 늘어났다가 다시 줄어들었다. 이는 시멘트에 대한 흡수력이 우수할수록 콘크리트 몰타르의 유동성이 우수하며 최적 유동성은 평균분자량이 약 34000~35000정도 되는 것임을 알 수 있다. 반면에 분자량이 증가하면 콘크리트 자체 점성이 증가하여 유동성이 오히려 떨어짐을 알 수 있다.

콘크리트 경도에 있어서도 비슷한 경향을 보이고 있는데, 유동성이 가장 높은 분자량이 27000~35000경우에 최종 강도가 높음을 알 수 있다. 이의 결과는 앞서 얻어진 시멘트에 대한 젖음성 등의 경향과 유사하며 콘크리트에 대한 높은 유동성 및 강도 실현을 위한 PC의 최적 평균분자량은 약 27000~35000인 것으로 보인다.

4. 결 론

PC의 제조에 있어서 분자량이 동일한 조건에서는 반응수율은 APS > KPS > DSP순으로 나타났다. 개시제의 종류에 상관없이 최대의 수율을 나타내는 MA의 상대 물 비는 MPEG 대비 약 1.3이었다.

Table 1. Mortar Fluidity and the Concrete Strength for the PC Synthesized with 1.3 Molar Ratio of MAM/MPEG

Average molecular weight	Flow & slump (cm)		V-bot (sec)	Concrete strength (kgf/cm <sup>2</sup> )		
	0 min	60 min		3 days	7 days	28 days
19,529	57	15	13.9	399	467	560
27,165	74	42	24	396	492	628
34,032	80	50	20	363	469	612
35,208	37	9	14.5	302	382	504
59,835	10	-	-	-	-	-
65,825	13	-	-	354	435	551

합성된 PC는 수용액에 대한 표면장력 값이 작을수록 시멘트 입자에 대한 젖음성이 우수할수록(낮은 접촉각) 우수한 모르타르 유동성을 보였다. 개시제의 따라서 합성된 PC는 시멘트 입자계면에 대한 수용액의 젖음성이 달랐으며 KSP를 사용하는 경우에 가장 낮은 표면장력과 접촉각, 그리고 가장 높은 젖음성을 보였다. 즉, 이는 개시제가 KSP일 경우 MA양 물 비가 MPEG 대비 1.3일 경우 최고의 몰탈 흐름을 위한 최적의 조건임을 보였다.

개시제 KSP를 이용하여 합성된 PC의 경우 분자량이 증가함에 따라서 콘크리트 모르타르 혼합물의 유동성 및 consistency 물성이 변화하였으며 분자량이 너무 큰 경우(약 65000 이상)에는 PC 혼합용액의 점성이 증가하며 유동성(flow)이 크게 떨어졌다. 본 연구 조건에서는 콘크리트 몰타르 유동성 및 강도를 실현하기 위한 최적의 PC 분자량은 MPEG 물 대비 MA 상대 물 비가 1.3인 경우에 약 27000~35000 정도이었으며 이 경우 우수한 유동성 및 가장 높은 콘크리트 강도가 나타났다.

참 고 문 헌

1. J. J. Choi, *J. Korea concrete institute*, **13**, 32 (2001).
2. H. Y. Moon, Y. S. Lee, and J. S. Lee, *Proceed. the Korea Concrete Inst. in 2003 fall*, 265 (2003).
3. H. J. Kim, *J. the Korea Concrete Institute*, **3**, 31 (1991).
4. S. B. Park and B. S. Lee, *J. the Korean Society of Agricultural Engineers*, **26**, 68 (1984).
5. J. Y. Shin, Y. J. Choi, and J. S. Hong, *Proceed. of the Korea Concrete Inst. in 2006 spring*, 77 (2006).
6. S. Ross, *Colloidal Systems and Interfaces*, John & Wiley, NY, 229 (1988).
7. X. Pepina, S. Blanchona, and G. Couarraze, *Powder Technology*, **99**, 264 (1998).
8. F. Merlin, H. Guitouni, and H. Mouhoubi, *J. of Colloid and Interface Science*, **281**, 1 (2005).