

폴리칼본산계 고성능AE감수제의 개발과 현장 적용

The Development and Field Application of Polycarboxylic Superplasticizer

노 재 호* 이 재 철** 박 재 운*** 김 영 재****
Jae-Ho Noh Jae-Cheol Lee Jae-Woon Park Young-Jae Kim

ABSTRACT

Properties of concrete have been tested with Polycarboxylic superplasticizers based on Malein Anhydride Acid Polymer synthesized in a laboratory, to decide the proper formulation for concrete. Ready-mixed concrete has been placed at field with the chosen formulated Polycarboxylic superplasticizer. The superplasticizer showed quite a performance in workability retention and strength development of concrete at laboratory test and field application.

1. 서론

콘크리트에 고기능성을 부여하기 위해서는 화학혼화제의 사용이 필수적이며 특히 고성능 콘크리트의 제조를 위한 우수한 품질의 고성능감수제의 선택은 매우 중요하다.

본 연구에서는 콘크리트용 폴리칼본산계 고성능AE감수제의 개발을 위하여 일차적으로 폴리칼본산계 고성능감수제 원료를 실험실에서 합성하고 합성된 무수말레인산 주성분의 폴리칼본산계 원료를 주성분으로 제조된 고성능AE감수제를 사용한 콘크리트의 작업성 증진 및 시간 경과에 따른 유지 성능, 압축강도 등의 물성을 파악하였다.

또한 실험을 통하여 일차적으로 결정된 배합으로 제조된 폴리칼본산계 고성능AE감수제를 사용한 레미콘을 레미콘 배치 플랜트에서 제조하여 현장 시험 시공하고 그 물성을 측정하였다.

2. 고성능감수제 제조 및 물성

2.1. 폴리칼본산계 고성능감수제 제조

1차적으로 알코올계 화합물과 옥사이드계 화합물을 160℃의 고온에서 중합반응을 실시하여 폴리 알킬렌 글리콜계 화합물을 제조한다. 제조된 폴리 알킬렌 글리콜계 화합물과 디칼복실산계 화합물을 중합반응 촉매의 존재 하에 반응시키는 2단계 반응공정을 통하여 알릴 에테르 말레인산(Allyl Ether-Maleic Acid)을 제조하였다. (Figure 1 참조)

* 정회원, (주)진용화학, 이사

** 정회원, (주)진용화학 종합연구소, 상무/연구소장

*** 정회원, (주)진용화학 생산운영부, 부장

**** 정회원, (주)진용화학 고객지원팀, 과장

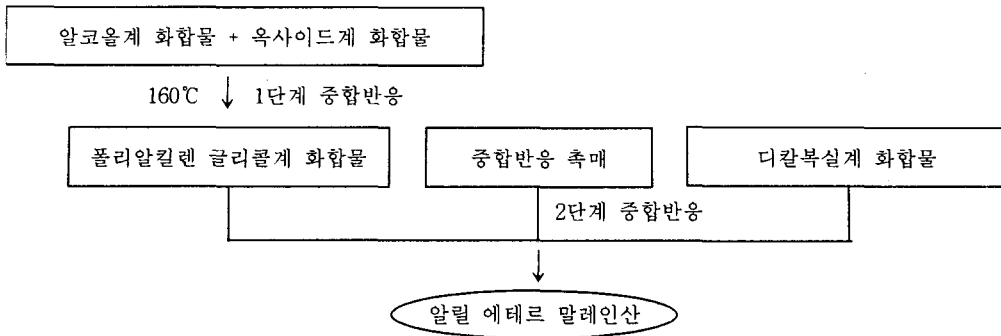


Figure 1 Flow Diagram for the Manufacturing Process of Polycarboxylic Concentrate

2.2. 화학적 구조 및 물성

제조된 폴리칼본산계 고성능감수제 원액의 화학적 구조 및 물성은 다음과 같다.

- (1) 화학적 구조 : 알릴 에테르 말레인 산
- (2) 외관 : 투명한 검은 황색 액체 (Transparent Dark Yellow Liquid)
- (3) 고형분 : $70 \pm 1\%$
- (4) 불순물 : 염화물(Chloride), 황화물(Sulfate) 및 기타 불순물 없음
- (5) pH : 2.2 ± 0.1
- (6) 비중 : 1.00 ± 0.01
- (7) 점도 : $1,500 \pm 100$ CPI (by Brook Field)

2.3. 분자량 분포

제조된 폴리칼본산계 혼화제 원액의 분자량 분포를 분자량 분포 측정기(Gel Permeation Chromatograph)를 사용하여 측정한 결과는 다음과 같다.

- (1) 중량평균분자량 : 20,000~25,000
- (2) 수평균분자량 : 8,000~10,000
- (3) 다분산도(Polydispersity) : 2.00~3.12

3. 콘크리트 실험 결과

3.1. 실험재료

- (1) 시멘트: 1종 보통 포틀랜드 시멘트, 비중 3.15, 비표면적 $3,208\text{cm}^2/\text{g}$ (화학성분 Table 1 참조)

Table 1 Chemical Composition of Cement

(Unit: Weight %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss	F-CaO
20.81	5.90	3.35	62.73	2.78	2.25	1.02	0.05	0.65	0.45

- (2) 고로 슬래그 미분말: 비중 2.92, 블레인값 $4,750\text{cm}^2/\text{g}$
- (3) 보령화력발전소산 유연탄 플라이 애쉬: 비중 2.22, 블레인값 $2,613\text{cm}^2/\text{g}$ 강열감량 3.75%

- (4) 굵은골재: 최대치수 25mm, 비중 2.63, 흡수율 1.12%, 단위용적중량 1,580kg/m³
- (5) 잔골재: 해사 세척사, 비중 2.58, 흡수율 0.80, 단위용적중량 1,586kg/m³
- (6) 혼화제: 원액을 물로 희석하고 첨가제(소포제, 공기연행제 등)를 혼합하여 20% 고형분의 고성능 AE감수제로 제조하였다. (물성 Table 2 참조)

Table 2 Properties of Polycarboxylic Air-Entraining Superplasticizer

No.	Items	Results	Remarks
1	Appearance	Transparent Light Yellow	
2	Solid Content (%)	20.0 ± 0.1%	
3	Impurities - Chloride Content - Sulfate Content - Others	None None None	
4	pH	2.2 ± 0.5	
5	Specific Gravity	1.00 ± 0.05	
6	Viscosity (CPI)	1,500 ± 100	by Brook Field

3.2. 사용량에 따른 콘크리트 물성 변화 실험

콘크리트의 배합범위는 다음과 같다.

- (1) 총 결합재 사용량: 360~500kg/m³,
- (2) 결합재 중의 플라이 애쉬 치환율: 0~20%,
- (3) 물결합재비: 30.8~45.0%
- (4) 세골재율: 41~45%
- (5) 고성능감수제 첨가량: Binder×0.8~1.5%

Table 3 Mix Design Table for Concrete

No.	W/C (%)	S/A (%)	Unit Weight (kg/m ³)					Admixture (Binder×%)	Type of Admixture
			Water	Cement	Fly Ash	Sand	Gravel		
1	45.0	45.0	162	324	36	788	982	0.8	Standard
2	43.6	45.0	157	324	36	794	989	1.0	"
3	41.7	45.0	150	324	36	802	999	1.2	"
4	43.9	45.0	158	324	36	793	988	1.3	Retarder
5	39.1	45.0	155	360	36	796	992	1.5	"
6	36.9	43.0	155	420	-	732	990	1.0	Standard
7	37.6	43.0	158	336	84	722	976	0.8	"
8	36.0	43.0	164	336	84	732	990	1.0	"
9	36.0	43.0	151	336	84	739	999	1.2	"
10	33.6	41.0	168	400	100	652	957	0.8	"
11	32.2	41.0	161	400	100	657	964	1.0	"
12	30.8	41.0	154	400	100	666	977	1.2	"

Table 3의 배합표에 따라 실험실에서 강제식 팬 타입 믹서로 제조된 콘크리트의 초기 슬럼프 및 시간 경과에 따른 슬럼프 변화를 90분까지 측정하였으며 또한 일부 콘크리트에 배합에 대하여 90분 후의 공기량을 측정하였다. 90분 후에 콘크리트 공시체(Ø10×20cm)를 제작하여 표준수중양생을 실시하고 3일, 7일 및 28일 압축강도를 측정하였다. (Table 4 참조)

Table 4 Test Results of Concrete

No.	Fresh Concrete*								Hardened Concrete		
	Initial		after 30min		after 60min		after 90min		Compressive Strength(kgf/cm ²)		
	Slump	Air	Slump	Air	Slump	Air	Slump	Air	3days	7days	28days
1	21.5	5.1	21.5	-	20.5	4.4	18.5	-	281	365	416
2	21.5	4.8	22.5	-	22.0	-	22.0	-	282	382	435
3	21.0	5.7	22.5	-	22.0	-	22.0	-	314	402	459
4	21.0	3.4	22.0	-	21.0	-	22.0	-	289	372	423
5	21.0	4.2	22.5	-	22.0	-	22.5	-	304	395	451
6	21.0	6.0	21.5	-	20.0	-	18.0	5.3	346	382	435
7	21.5	3.3	21.5	-	21.0	-	18.0	2.7	384	434	496
8	21.5	3.3	22.0	-	22.0	-	21.0	2.9	389	487	557
9	22.0	3.3	23.5	-	23.0	-	22.0	2.8	379	434	495
10	22.5	2.7	22.0	-	20.5	-	19.0	-	362	463	527
11	22.0	3.0	23.5	-	23.0	-	22.0	-	358	470	536
12	22.5	2.7	24.5	-	24.5	-	23.5	-	392	480	548

* Concrete Temperature: 25~30℃

폴리칼본산계 고성능AE감수제를 사용하여 제조된 콘크리트는 30분 경과 시에는 슬럼프 저하가 발생하지 않았으며 60분 경과 시에는 약 0.5~1.5cm 정도 슬럼프가 저하되었다. 90분 경과 시에는 표준형 고성능감수제를 사용한 콘크리트에서는 약 1.0~3.0cm 슬럼프 저하가 발생하였으나 지연형 고성능 AE감수제를 사용한 경우는 오히려 0.5~1.0cm 정도 슬럼프가 증가되었다. 90분 경과 시, 콘크리트의 공기량은 0.4~0.7% 정도 감소하였다. (표 5 참조)

Table 5 Test Result for the Slump and Air Content of Concrete

No.	Slump Loss (cm)			Air Loss (%)
	after 30min	after 60min	after 90min	after 90min
1	0.0	1.0	2.0	-
2	-1.0	0.5	0.0	-
3	-1.5	0.5	0.0	-
4	-1.0	1.0	-1.0	-
5	-1.5	0.5	-0.5	-
6	-0.5	1.5	2.0	0.7
7	0.0	0.5	3.0	0.6
8	-0.5	0.0	1.0	0.4
9	-1.5	0.5	1.0	0.5
10	0.5	1.5	1.5	-
11	-1.5	0.5	1.0	-
12	-2.0	0.0	1.0	-

3.3. 폴리칼본산계 고성능AE감수제 비교 실험

본 실험에서는 합성된 원료를 이용하여 제조된 폴리칼본산계 고성능AE감수제와 외국산 원료를 사용한 폴리칼본산계 고성능AE감수제의 물성을 동일 고흥분을 20%에서 비교하였다. 콘크리트 배합표 및 고성능감수제첨가량과 실험결과는 각각 Table 6 및 Table 7과 같다.

직접 제조한 폴리칼본산계 고성능감수제를 사용한 콘크리트는 동일 혼화제 첨가량에서 외국산 폴리칼본산계 분산제를 사용한 경우보다 초기 분산력이 높았으며 외국산 분산제와 유지제를 혼합하여 사

용하는 경우, 동일한 초기 슬럼프 값을 얻기 위하여 혼화제 사용량을 0.2~0.3% 증가시켜야 하는 것으로 나타났다.

합성된 폴리칼본산계와 외국산 분산제의 콘크리트 슬럼프 유지 성능은 30분 및 60분 경과 시, 거의 동일하게 나타났으며 분산제를 사용한 경우, 슬럼프 저하가 없었다. (Table 8 참조)

Table 6. Mix Design Table for Concrete

W/C (%)	S/a (%)	Unit Weight (kg/m ³)			
		Water	Cement	Sand	Gravel
34.9	45.0	157	450	711	1062

Table 7. Dosage of Superplasticizer and Test Results of Concrete

No.	Fresh Concrete						Hardened Concrete				Ad. Type	Dosage (C×%)
	Initial		After 30min		After 60min		Compressive Strength(kgf/cm ²)					
	Slump	Air	Slump	Air	Slump	Air	1day	3days	7days	28days		
1	21.0	5.6	21.0	-	21.0	4.8	130	369	481	554	PCR*	1.0
2	18.0	6.8	19.0	-	18.0	6.0	156	339	500	567	A20**	1.0
3	22.0	8.4	23.0	-	22.5	7.2	139	310	477	520	A20**	1.1
4	15.5	7.0	16.0	-	16.0	6.2	164	331	469	548	AE6040***	1.1
5	18.0	3.9	19.0	-	19.0	4.1	167	378	486	566	AE6040***	1.2

* Made of Synthesized Polycarboxylic Superplasticizer

** Made of Polycarboxylic Dispersing agent from Japan

*** Made of Polycarboxylic "60% of Dispersing agent" + "40% of Retaining Agent" from Japan

Table 8 Test Results for the Slump and Air Content of Concrete

No.	Slump Loss (cm)		Air Loss (%)
	After 30min	After 60min	After 60min
1	0.0	1.0	0.8
2	1.0	1.0	0.8
3	0.5	0.0	0.8
4	1.0	0.0	1.2
5	1.0	0.0	-0.2

4. 현장 적용 실험

4.1. 실험재료

합성된 70% 고흥분의 원액을 주성분으로 물성 개선제를 첨가하여 20% 고흥분으로 제조된 폴리칼본산계 고성능AE감수제를 사용하여 광주 지하철 현장을 대상으로 실내 확인실험을 거쳐 배합설계 된 25-270-15 레미콘 제품을 대상으로 기존의 슬럼프 로스 저감형 나프탈렌계 고성능AE감수제를 사용한 경우와 비교하여 동양개발의 실기 레미콘 배처 플랜트에서 콘크리트를 제조하여 작업성 및 공기량, 압축강도 발현성을 측정하였다.

콘크리트 배합표 및 물성 측정 결과는 각각 다음 Table 9 및 Table 10과 같다.

나프탈렌계의 슬럼프 로스 저감형 고성능AE감수제를 첨가하여 제조된 레미콘은 90분 경과 시, 약 6cm의 슬럼프 저하가 발생하였으나 폴리칼본산계 고성능AE감수제를 사용한 콘크리트는 90분 경과 시, 슬럼프가 약 1cm 정도 감소하여 시간 경과에 따른 작업성의 변화가 거의 없었다.

Table 9 Mix Design Table for Concrete

No.	W/C (%)	S/a (%)	Unit Weight (kg/m ³)						Main Components of Admixture
			Water	Cement	Fly Ash	Sand	Gravel	Admixture	
1	42.2	45	160	303	76	784	984	6.1	Naphthalene
2	42.2	45	160	303	76	784	984	3.4	Polycarboxylic

Table 10 Test Results of Ready-Mixed Concrete

No.	Fresh Concrete*								Hardened Concrete		
	Initial		after 30min		after 60min		after 90min		Compressive Strength(kgf/cm ²)		
	Slump	Air	Slump	Air	Slump	Air	Slump	Air	3days	7days	28days
1	18.5	4.5	16.5	4.2	15.0	4.0	12.0	4.1	185	258	332
2	18.0	4.4	19.0	4.1	17.5	4.1	17.0	4.0	212	281	357

* Concrete Temperature: 29.5°C

5. 결론

본 연구의 결과는 다음과 같다.

- (1) 본 연구에서 합성한 알릴 에테르 말레인산계 폴리칼본산계 고성능감수제의 주성분으로서 콘크리트의 작업성 및 슬럼프 유지성능, 강도 발현성 등에서 우수한 성능을 나타내었다.
- (2) 본 연구의 무수말레인산계 주성분의 고형분 20% 폴리칼본산계 고성능AE감수제는 콘크리트에서 감수성능 및 시간 경과에 따른 작업성 유지 성능이 매우 우수하여 단일 성분만으로도 90분까지 작업성능의 계속적 유지가 가능하였다.
- (3) 본 연구에서 합성된 폴리칼본산계 고성능AE감수제를 외국산의 폴리칼본산계 분산제 및 유지제를 이용하여 제조한 고성능AE감수제와 비교한 경우, 본 연구에서 합성된 폴리칼본산계의 경우가 외국산 제품을 사용한 경우에 비하여 초기 감수성능이 우수하였으며 분산제 간의 비교에서 슬럼프 유지 성능은 유사한 경향을 나타내었다.
- (4) 현장에서 기존의 슬럼프 로스 저감형의 나프탈렌계 고성능AE감수제와 합성된 폴리칼본산계 고성능AE감수제를 사용한 콘크리트의 물성을 레미콘으로 비교한 결과, 폴리칼본산계 고성능AE감수제가 나프탈렌계에 비해 동일 작업성을 얻기 위한 혼화제 사용량이 크게 절감되었으며 우수한 슬럼프 유지성능 및 압축강도 발현성을 나타내었다.

참고문헌

1. 박연동 외 다수, "장거리 운반 고강도 콘크리트 제조 및 품질관리", p.8~13, 한국콘크리트학회 1995년도 가을 학술발표회.
2. ASTM C 494: "Standard Specification for chemical admixtures for concrete", 1980.
3. Tatsuo Izumi et al., "Hydraulic Composition", Patent Number 5,674,316, United States Patent, Oct. 7, 1997.
4. Kinoshita et al., "Cement Dispersants", Patent Number 6,140,440, United States Patent, Oct. 31, 2000.