

보통포틀랜드시멘트의 수화 반응에 미치는 폴리카복실레이트계 고유동화제의 영향

류호석 · 송종택[†]

단국대학교 신소재공학과

(2004년 4월 17일 접수; 2004년 5월 19일 승인)

Effects of Polycarboxylate Type Superplasticizer on the Hydration of Ordinary Portland Cement

Ho Seok Ryu and Jong Taek Song[†]

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

(Received April 17, 2004; Accepted May 19, 2004)

초 록

메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMAA)와 메타크릴산(MAA)을 공중합시킨 폴리카복실레이트계 고유동화제(PCA)의 그라프트 사슬인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 길이가 다를 경우, 보통포틀랜드시멘트(OPC)의 수화 반응에 미치는 영향을 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR), X-Ray Diffraction(XRD)과 Differential Scanning Calorimetry(DSC)를 이용하여 조사하였다. PCA의 그라프트 사슬의 길이에 따라 초기 재령에서 수화 반응에 미치는 영향은 달라지나, 장기 재령에서는 큰 차이가 없었다. 또한 PCA가 첨가된 경우의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 상대 피크 강도의 비($I[001]/I[101]$)는 OPC에 비해 감소하였다.

ABSTRACT

Polycarboxylate type superplasticizers (PCA) with different graft chain (Polyethylene oxide) length were synthesized by Methoxypoly (ethyleneglycol)monomethacrylate (MPEGMAA) and methacrylic acid (MAA). The effects of PCA on the hydration of Ordinary Portland Cement (OPC) were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques. The effect of graft chain length of PCA on the hydration of OPC was different at early age, but, at long age, was similar. The ratio of relative peak intensity, ($I[001]/I[101]$), of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ compared with OPC also was reduced by PCA addition.

Key words : Superplasticizer, Cement hydration, FT-IR, XRD, DSC

1. 서 론

폴리카복실레이트계 고유동화제(polycarboxylate type superplasticizer, PCA)는 시멘트에 대한 뛰어난 분산력과 분산 유지력을 갖고 있어 고유동/고강도 콘크리트용 혼화제로서 LNG 저장기지 및 주상복합건축물 등에 널리 사용되고 있다. PCA가 갖고 있는 특징은 다음과 같다. 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⁾ PCA는 여러 가지 구성단위들로 이루어진 공중합체이기 때문에 기존의 나프탈렌계와 멜라민계 고유동

화제에 비하여 그 종류가 다양하다. 그러나 최근 시판되고 있는 PCA의 대부분은 시멘트 입자에 흡착하는 기능을 갖는 카복실산기와 시멘트 입자의 분산 기능을 갖는 그라프트 사슬로 이루어진 Comb형이다. 그라프트 사슬은 물과 친화성이 좋은 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide, PEO)가 주로 이용되고 있다.

PCA의 분자구조에 의한 메카니즘^{2,3)}과 그 특성에 관해 보고된 사례가 많이 있다.^{4,7)} 즉 Comb형 PCA는 시멘트 입자에 흡착되어 입체적 반발력에 의해 분산작용을 발휘한다. 그 입체적 반발력은 PCA 분자중의 그라프트 사슬의 길이와 수 그리고 주사슬의 중합도 등에 따라 흡착형태와 흡착층의 두께등이 달라지므로 큰 영향을 받는다. 분자내 음이온기는 주로 시멘트 입자표면에 흡착하는 기능을 하고, 그라프트 사슬을 이루는 폴리에틸렌옥사이드의 산소원자가 물분자와 수소결합하여 그 사슬이 수용액 속으로 확장하는 형태를 가지게 되므로 입체적 반발력에

[†]Corresponding author : Jong Taek Song

E-mail : song8253@dankook.ac.kr

Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-550-3530

Table 1. Chemical Compositions of Ordinary Portland Cement

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

의해 분산 효과를 발휘한다. 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 시멘트의 수화 반응에 미치는 영향에 관한 상세한 연구 보고는 별로 없다.

본 연구에서는 4가지의 에틸렌옥사이드(ethyleneoxide, EO) 반복단위를 가지는 PEO가 그래프트화된 Comb형 PCA를 보통포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement, OPC)에 첨가한 경우 시멘트의 수화 반응에 미치는 영향에 대하여 초기재령(재령 24시간)과 장기재령(재령 28일)에서 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD)와 Differential Scanning Calorimetry (DSC)를 이용하여 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에 사용된 시멘트는 보통포틀랜드시멘트(OPC)이며 그 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. 고유동화제는 폴리카복실레이트계 Comb형 공중합체이다. 이 공중합체는 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(methoxy-poly(ethyleneglycol)monomethacrylate, MPEGMAA)/메타크릴산(methacrylic acid, MAA)의 몰비가 0.3이고, EO의 반복단위가 다른 4종류의 MPEGMAA가 사용되었다. MPEGMAA의 수평균분자량은 각각 300(EO의 수=6), 475(EO의 수=10), 1100(EO의 수=24)과 2080(EO의 수=46)이었다. 이 PCA의 구조식과 특성을 Fig. 1과 Table 2에 나타내었으며, PCA를 각각 MPEGMAA의 수평균분자량으로 구분하였다.

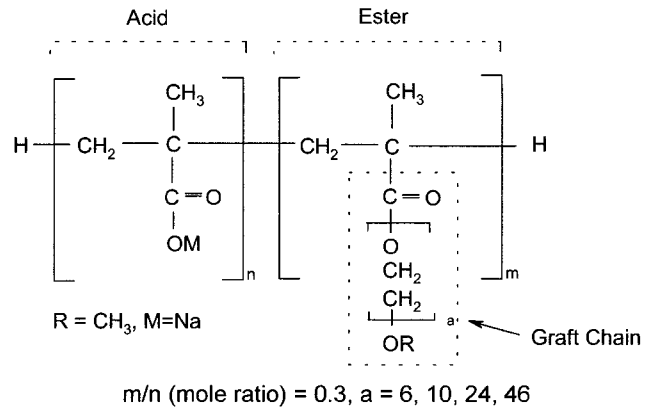
2.2. 실험방법

2.2.1. 시료 제조

물/시멘트비는 0.35이고, PCA를 고흡분 기준으로 시멘트 무게당 0.32 wt% 첨가하여 시멘트 페이스트를 제조하였다. 물은 증류수를 사용하였다. 소정의 기간별로 시멘트 페이스트를 채취하고 아세톤을 사용하여 수화를 정지시킨 후 50~60°C 사이의 온도에서 완전 건조시켜 분쇄하여 시료를 제조하였다.

2.2.2. FT-R 분석

약 10 mg의 시료를 FT-IR용 KBr과 혼합하고 압축하여

**Fig. 1.** Molecular structure of polycarboxylate type superplasticizer.**Table 2.** Characteristics of Comb-Type PCA

[MPEGMAA] /[MAA]	MPEGMAA		Molecular weight of PCA (M _w)	PD
	M _n	Repeat units of EO		
0.3	300	6	63499	2.243
	475	10	47123	1.813
	1100	24	35554	1.689
	2080	46	57182	1.928

M_n: Number-average molecular weight, M_w: Weight-average molecular weight, PD: Polydispersity (M_w/M_n).

디스크 형태로 가공하였다. 이 시편을 주파수 4,000에서 400 cm⁻¹까지의 범위에서 8 cm⁻¹의 resolution 조건으로 FT-IR Spectrometer FTS 175C(Galactic Industries Corp., USA)를 사용하여 측정하였다. 스캔의 배율은 16배이었다. 또한 측정전에 순수한 KBr로 보정하였다.

2.2.3. XRD 분석

SHIMADZU DX-D1(SHIMADZU Corp., Japan)을 사용하여 30 kV와 30 mA에서 CuKα radiation으로 분석하였다. 스캔 속도는 4°/min이고 범위는 5~60°이었다.

2.2.4. DSC 분석

SHIMADZU DSC-50 Calorimeter(SHIMADZU Corp., Japan)를 사용하여 enclosed heating chamber를 통해 50 ml/min 유속의 질소 분위기에서 10°C/min의 가열속도로 측정하였다. 덮개가 달린 두 개의 백금제 crucible을 사용하였는데, 하나는 샘플을 다른 하나는 표준 물질을 담는데 사용되었다. DSC 측정에서 표준 물질은 α-알루미나 분말을 사용하였다. 측정에 사용된 시료와 알루미나 분말의 무게는 각각 20 mg이었다.

2.2.5. 흡착 실험

시멘트 50 g, 증류수 150 g과 PCA를 고행분 기준으로 시멘트 무게당 0.32 wt% 첨가하고 자석교반기로 혼합하여 시멘트 현탁액을 제조하였다. 물/시멘트비는 3.0이었다. 이 현탁액을 소정의 시간별로 흡입여과하고, 그 여액에 잔존하는 PCA의 양을 TOC-5000A(SHIMADZU Corp., Japan)를 이용하여 측정하였다. 시멘트에 흡착된 PCA의 양은 시멘트와 혼합되기 전과 후에 액체속에 있는 PCA 양의 차이로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

Fig. 2(A)에 수화되지 않은 시멘트(이하 건조 시멘트라고 함)와 재령 24시간에서 OPC와 PCA를 첨가한 시멘트의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 건조 시멘트와 OPC에 대해 확인된 주요 밴드들은 다음과 같다. 주파수 925, 522

와 452 cm^{-1} 에서의 밴드들은 각각 실리케이트(SiO_4^{4-})의 Si-O 비대칭 신축 진동(ν_3), Si-O 면외 굽힘 진동(ν_4)과 Si-O 면내 굽힘 진동(ν_2)을 나타낸다. 주파수 1100~1165 cm^{-1} 사이에서 나타나는 밴드는 설페이트(SO_4^{2-})의 S-O 비대칭 신축 진동(ν_3)에 의한 것이다. 1650 cm^{-1} 에서의 밴드는 흡착된 물 분자의 H-O-H 굽힘 진동(ν_2)을 나타내며, 3100~3400 cm^{-1} 에서의 밴드는 물 분자의 O-H 대칭과 비대칭(ν_1 과 ν_3) 신축 진동에 의한 것이다. 3646 cm^{-1} 에서 나타나는 날카로운 밴드는 Ca(OH)_2 의 O-H 신축 진동에 의한 것이다. 대기중의 CO_2 와 Ca(OH)_2 가 반응하여 생성되는 카보네이트(CO_3^{2-})의 비대칭 신축 진동(ν_3)은 1410~1480 cm^{-1} 영역에서 나타난다. 이들 밴드들은 문헌상에 기록된 것들과 잘 일치하고 있다.^{11,12)}

PCA를 시멘트 무게당 0.32 wt%(PCA 고행분 기준)를 첨가한 시멘트 페이스트의 재령 24시간에서 분석한 FT-IR의 스펙트럼을 동일 재령에서의 OPC와 비교한 결과를 Fig. 2(A)와 Table 3에 나타내었다.

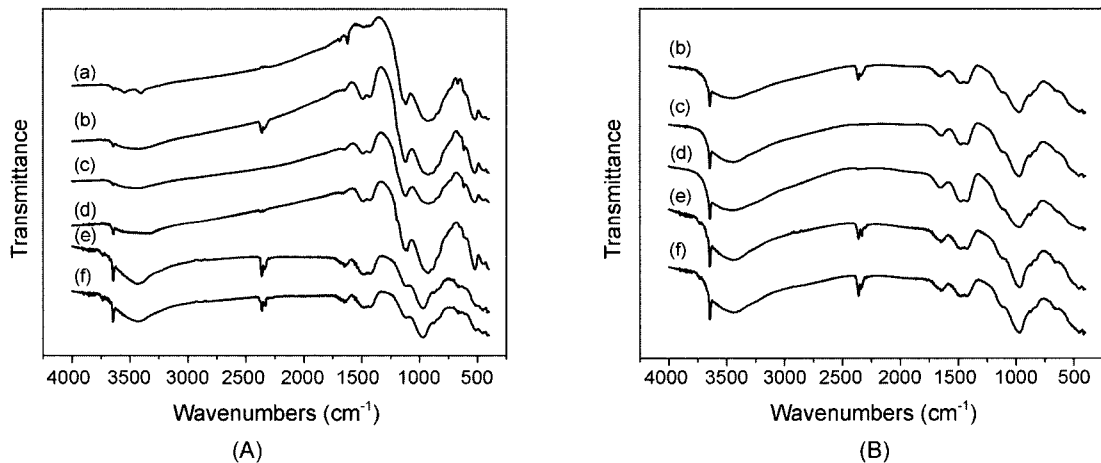


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) dry cement, (f) OPC and hydrated cement with (b) 300, (c) 475, (d) 1100 and (e) 2080 for (A) 24 h and (B) 28 d.

Table 3. FT-IR Data of Dry Cement and Hydrated Cement for 24 h

Band assignments	Dry cement (cm^{-1})	300 paste (cm^{-1})	475 paste (cm^{-1})	1100 paste (cm^{-1})	2080 paste (cm^{-1})	OPC paste (cm^{-1})
ν_3 SiO_4^{4-}	925 s ¹⁾ , b ²⁾	925 s, b	925 s, b	931 s, b	969 s, b	959 s, b
ν_4 SiO_4^{4-}	522 s	520 s	522 s	522 s	522 vw	519 w
ν_2 SiO_4^{4-}	452 vw	460 vw	453 vw	454 vw	456 w	463 w
ν_3 SO_4^{2-}	1100 - 1160 s, sh	1117 s, sh	1115 s, sh	1125 s, sh	1116 vw, sh	1115 vw, sh
ν_4 SO_4^{2-}	669 w	618 w, sr	618 w, sr	619 vw, sr	618 vw, sr	670 w
$\nu_1 + \nu_3$ H_2O	-	3430 w, b	3434 w, b	3330 w, b	3432 s, b	3433 s, b
ν_2 H_2O	-	-	1664 vw	1664 vw	1650 s	1649 s
ν OH^-	-	3646 vw, sr	3647 vw, sr	3644 w, sr	3646 s, sr	3647 s, sr
ν_3 CO_3^{2-}	-	1431 - 1489 w, b	1440 - 1488 w, b	1426 - 1481 s, b	1421 - 1493 s, b	1420 - 1480 s, b
ν_2 CO_3^{2-}	-	897 vw, sh	892 vw, sh	880 vw, sh	875 vw	876 w

s : Strong, b : Broad, sh : Shoulder, sr : Sharp, vw : Very weak, w : Weak.

주파수 925 cm^{-1} 에서 Si-O 신축(ν_3) 밴드의 이동과 522 cm^{-1} 과 452 cm^{-1} 에서의 Si-O 면의 굽힘 진동(ν_4)과 Si-O 면내 굽힘 진동(ν_2) 밴드의 상대적인 강도의 변화들은 실리케이트(SiO_4^{4-})의 중합을 의미한다.¹³⁾ 925 cm^{-1} 에서 나타나는 실리케이트의 Si-O 비대칭 신축 진동(ν_3) 밴드는 2080과 OPC에서 약 35 cm^{-1} 이상, 1100에서는 약 5 cm^{-1} 이동하고 있다. 그러나 300과 475에서는 이러한 이동이 나타나지 않는다. 또한 2080과 OPC는 주파수 522 cm^{-1} 의 Si-O 면의 굽힘 진동(ν_4)이 약해지고, 주파수 452 cm^{-1} 의 Si-O 면내 굽힘 진동(ν_2)은 강해지는 변화를 보이고 있다. 그러나 2080을 제외한 300, 475와 1100을 사용한 시멘트에서는 건조 시멘트의 Si-O 밴드와 유사한 경향을 나타낸다. 2080과 OPC에서 Si-O 비대칭 신축 진동(ν_3) 밴드의 이동으로 인하여 $1100\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 사이의 설페이트(SO_4^{2-})의 S-O 비대칭 신축 진동(ν_3) 밴드가 약하게 나타난다. 그러므로 재령 24시간에서 2080과 OPC는 실리케이트의 중합이 발생한다는 사실을 알 수가 있다. 즉 그래프트 사슬인 PEO가 길수록 초기 재령에서 alite나 belite의 수화를 지연시키는 영향은 적어진다고 생각된다.

이러한 alite 또는 belite의 수화로 인해 2080과 OPC의 3646 cm^{-1} 에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 O-H 신축 진동 밴드가 강하게 나타난다. 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량이 많기 때문에 대기중의 이산화탄소와 반응하여 생성되는 카보네이트(CO_3^{2-}) 특성 밴드인 $1410\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 비대칭 신축 진동(ν_3) 밴드도 강하게 나타나고 있다. 1650 cm^{-1} 과 $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡착된 물 분자의 H-O-H 굽힘 진동(ν_2)과 물 분자의 O-H 대칭과 비대칭(ν_1 과 ν_3) 신축 진동이 2080과 OPC에서 강하게 나타나고 있는 것으로 보아 활발한 수화로 인한 물과 시멘트의 강한 결합을 암시하고 있다.

PCA를 첨가한 시멘트 페이스트의 재령 28일에서 분석한 FT-IR의 스펙트럼과 분석 결과를 동일 재령에서의 OPC와 비교한 결과를 Fig. 2(B)과 Table 4에 나타내었다.

925 cm^{-1} 에서 나타나는 실리케이트의 Si-O 비대칭 신축

진동(ν_3) 밴드는 모든 시료에서 45 cm^{-1} 이상 이동하고 있으며 522 cm^{-1} 에서 나타났던 강한 Si-O 면의 굽힘 진동(ν_4) 밴드는 모두 사라지고, 452 cm^{-1} 의 Si-O 면내 굽힘 진동(ν_2) 밴드는 약하지만 건조 시멘트보다 강하게 나타난다. 즉, 장기 재령에서는 PCA의 그래프트 사슬의 길이에 관계없이 실리케이트의 중합에 큰 영향을 주지 않음을 알 수가 있다. 이러한 실리케이트의 중합에 따른 밴드들의 이동으로 $600\sim 670\text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 설페이트(SO_4^{2-})의 S-O 면의 굽힘 진동(ν_4)의 밴드는 약해지고 있다. 또한 3646 cm^{-1} 에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 O-H 신축진동 밴드가 강하게 나타나고 있고, 카보네이트의 신축진동(ν_3) 밴드 역시 모든 시료에서 강하게 나타난다.

3.2. XRD 분석

재령 24시간에서 각 PCA를 첨가한 시멘트 페이스트와 OPC의 XRD 분석 결과를 Fig. 3(A)와 Table 5에 나타내었다. 2080을 제외한 PCA가 첨가된 시멘트 페이스트는 $d=4.94\text{ \AA}$ 에서 OPC에 비해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정피크가 나타나지 않거나 상대적으로 약하다. 이것은 시멘트의 수화반응의 지연 뿐만 아니라 액상에 존재하는 Ca^{2+} 이온이 물속에 분산되어 있는 PCA의 카복실레이트기와 결합하는 ‘비누화’ 반응때문이라고 생각된다. 이 현상은 Larbi 등에 의해 적절하게 설명되어 있다.¹⁴⁾ 특히 300과 475에서는 $d=4.94\text{ \AA}$ 과 2.64 \AA 에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이 두가지의 영향이 그래프트 사슬이 긴 PCA보다 크기 때문이라고 판단된다. 2080과 OPC의 상대 피크 강도를 보면 alite와 belite의 수화는 2080을 첨가한 경우 OPC에 비해 지연됨을 알 수가 있다. 또한 300, 475와 1100을 비교하면 1100에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정피크가 약하게 나타나지만 300과 475에서는 결정피크가 관찰되지 않으므로 alite와 belite의 수화를 크게 지연시킨다고 판단된다. 이것은 Fig. 2(a)의 주파수 3647 cm^{-1} 에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 나타내는 O-H 신축 진동 밴드와 주파수 925 cm^{-1} 에서 Si-O 신

Table 4. FT-IR Data of Hydrated Cement for 28 d

Band assignments	300 paste (cm^{-1})	475 paste (cm^{-1})	1100 paste (cm^{-1})	2080 paste (cm^{-1})	OPC paste (cm^{-1})
ν_3 SiO_4^{4-}	972 s,b	971 s,b	972 s,b	970 s,b	970 s,b
ν_4 SiO_4^{4-}	-	-	-	-	-
ν_2 SiO_4^{4-}	456 w	456 w	457 w	456 w	456 w
ν_3 SO_4^{2-}	1123 vw,sh	1115 vw,sh	1119 vw,sh	1115 vw,sh	1119 vw,sh
ν_4 SO_4^{2-}	618 vw	-	619 vw	619 vw	670 w
$\nu_1 + \nu_3$ H_2O	3445 s,b	3446 s,b	3441 s,b	3445 s,b	3445 s,b
ν_2 H_2O	1650 s	1651 s	1650 s	1653 s	1653 s
ν OH^-	3646 s,sr	3646 s,sr	3645 s,sr	3646 s,sr	3646 s,sr
ν_3 CO_3^{2-}	1421 - 1489 s,b	1422 - 1480 s,b	1423 - 1480 s,b	1420 - 1480 s,b	1420 - 1480 s,b
ν_2 CO_3^{2-}	879 w	876 w	876 vw	876 vw	876 w

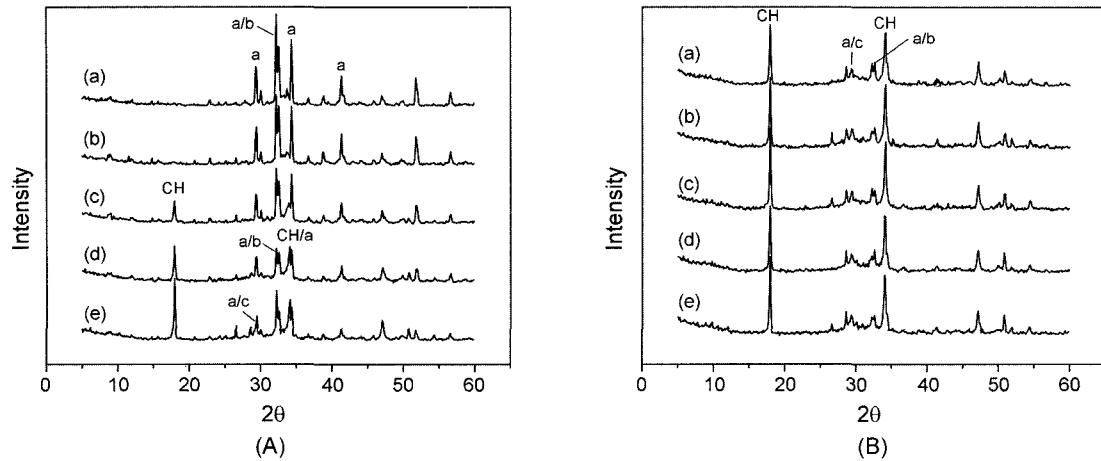


Fig. 3. XRD patterns of (e) OPC and hydrated cement with (a) 300, (b) 475, (c) 1100, (d) 2080 for (A) 24 h and (B) 28 d. a=alite, b=belite, c=CaCO₃, CH=Ca(OH)₂.

Table 5. XRD Data of Hydrated Cement for 24 h

Samples	Relative peak intensity of crystalline phases (d)					
	001 plane Ca(OH) ₂ d=4.94 Å	Alite d=3.03 Å	Alite + Belite d=2.78 Å	101 plane Ca(OH) ₂ d=2.64 Å	Alite + Belite d=2.18 Å	I(001)/I(101)
300	—	59	100	—	46	—
475	—	54	100	—	43	—
1100	39	52	100	34	37	1.15
2080	100	68	92	97	43	1.03
OPC	100	41	78	75	21	1.33

축(ν_3) 밴드의 이동에서 관찰한 것과 동일한 경향을 보이고 있다. 그러므로 초기 재령에서 PCA 분자내에 존재하는 그래프트사슬의 길이(EO의 수)가 길수록 Ca(OH)₂와 강도 발현에 가장 큰 역할을 하는 alite와 belite의 수화에 대한 지연 효과는 적어진다고 생각된다. (001)면과 (101)면의 Ca(OH)₂ 결정피크의 비율은 1100과 2080이 첨가된 경우 OPC에 비하여 (001)면의 Ca(OH)₂ 결정피크의 상대강도 비율이 작음을 알 수가 있다(Table 5의 I(001)/I(101)¹⁵). 이것은 C-축 방향의 Ca(OH)₂ 결정이 PCA가 첨가될 경우 OPC에 비하여 감소한다는 것을 의미한다.

재령 28일에서 각 PCA를 첨가한 시멘트 페이스트와 OPC의 XRD 분석 결과를 Fig. 3(B)와 Table 6에 나타내었다. 재령 28일에서 PCA 분자내 그래프트 사슬의 길이가 시멘트의 수화반응에 미치는 영향을 파악하기는 힘들다. 그들의 관계에 따른 일정한 경향이 나타나지 않으므로 장기재령에서 alite와 belite의 수화반응에 큰 영향을 미치지 않는다고 생각된다. 이것은 재령 28일에서 FT-IR의 분석 결과와도 일치한다. PCA가 첨가된 경우 d=4.94 Å에서 Ca(OH)₂ 결정피크는 재령 24시간보다 잘 나타난다. 그러나 (001)면이 발달한 육각판상 결정의 Ca(OH)₂ 결정피크의 상대강도 비율은 그래프트 사슬이 비교적 긴 1100과 2080

에서 약간 높음을 알 수가 있다(Table 6의 I(001)/I(101)). 또한 OPC와 비교하면 장기 재령에서 Ca(OH)₂ 결정피크의 상대강도가 잘 나타나 있으나 재령 24시간과 마찬가지로 (001)면과 (101)면의 비율은 작다. 그러므로 PCA가 첨가되면 장기 재령에서도 Ca(OH)₂ 결정 구조는 다름을 알 수가 있다.

3.3. DSC 분석

재령 24시간에서 각 PCA를 첨가한 시멘트 페이스트와 OPC의 DSC 분석 결과를 Fig. 4(A)와 Table 7에 나타내었다. W. Sha 등은 수화시킨 시멘트의 DSC 곡선은 세가지 주요 피크들과 네가지의 작은 피크들을 보인다고 발표하였다.¹⁶⁾ 즉 주요 피크들중 82~112°C에서 나타나는 폭이 넓은 피크는 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H)의 탈수에 의한 것이고, 496°C 부근의 피크는 Ca(OH)₂의 탈수를 나타내며, 700°C 부근의 피크는 CaCO₃의 탈탄산화를 나타낸다. 또 165~205°C와 255~300°C 사이의 피크들은 C₃A에서 기인하는 에트링자이트와 C₄AH₁₃ 또는 C₃AH₆를 나타내며, 155°C와 390°C에서의 피크들은 C₄A에서 기인하는 high iron-substituted ettringite와 Fe₂O₃ solid solution의 생성을 나타낸다.

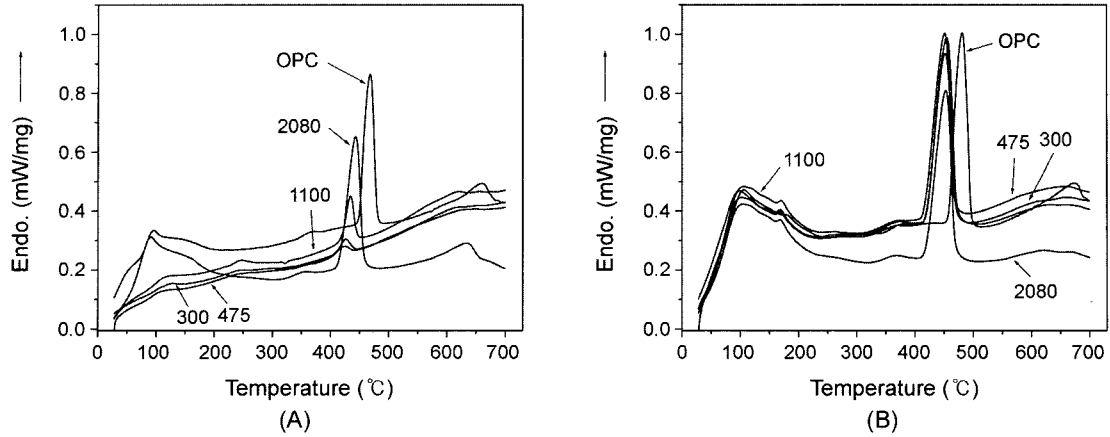


Fig. 4. DSC curves of hydrated cement for (A) 24 h and (B) 28 d.

Table 6. XRD Data of Hydrated Cement for 28 d

Samples	Relative peak intensity of crystalline phases (d)					I(001)/I(101)
	001 plane Ca(OH) ₂ d=4.94 Å	Alite d=3.04 Å	Alite + Belite d=2.75 Å	101 plane Ca(OH) ₂ d=2.64 Å	Alite + Belite d=2.19 Å	
300	100	28	40	90	12	1.11
475	100	26	29	91	11	1.10
1100	100	23	24	84	8	1.19
2080	100	26	33	85	9	1.18
OPC	100	24	24	76	8	1.32

Table 7. DSC Peak Temperatures and Heat Energy of Hydrated Cement for 24 h

Peak	300		475		1100		2080		OPC	
	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g
C-S-H	-	-	-	-	-	-	91	-	96	-
Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Solid solution	-	-	-	-	-	-	359	-	372	-
Ca(OH) ₂	430	-3.6	424	-2.9	434	-14.0	443	-63.8	469	-52.0

본 연구에서는 모든 시료를 건조상태에서 측정하였기 때문에 90~110°C 사이에서 관찰되는 C-S-H의 탈수에 의한 피크의 크기가 상대적으로 작게 나타나고 있다. 그러나 초기 재령에서 2080과 OPC의 DSC 곡선은 다른 시료의 곡선들과 크게 다르다는 것을 알 수가 있다(Fig. 4(A)). 2080과 OPC에서는 C-S-H의 탈수 피크가 보이나 기타 시료에서는 거의 나타나지 않는다. 또한 450~490°C 사이에서 나타나는 Ca(OH)₂의 탈수 피크 면적으로부터 계산된 흡열에너지 값도 2080과 OPC에서 각각 -63.8 J/g과 -52.0 J/g의 큰 값을 보이고 있으며, 그래프트 사슬의 길이가 짧을수록 Ca(OH)₂ 탈수 피크의 흡열에너지 값은 작아지고 있다. 그러므로 초기 재령에서 PCA 분자내의 그래프트 사슬(PEO 사슬)의 길이가 시멘트의 수화반응에 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다. 이와 같은 경향은 초기 재령에

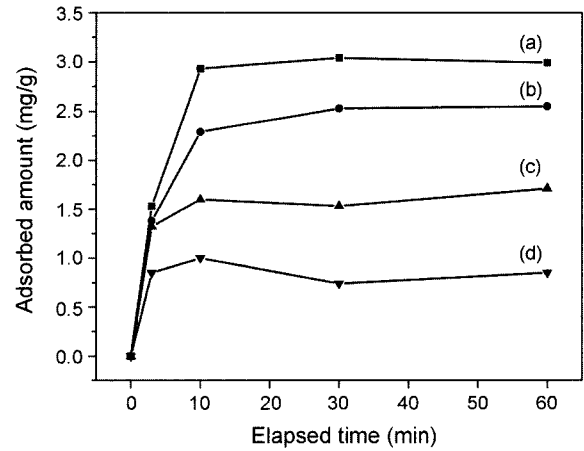


Fig. 5. Adsorption of PCA on cement; (a) 300, (b) 475, (c) 1100, and (d) 2080.

Table 8. DSC Peak Temperatures and Heat Energy of Hydrated Cement for 28 d

Peak	300		475		1100		2080		OPC	
	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g	T (°C)	J/g
C-S-H	98	-	103	-	107	-	106	-	106	-
Sulfate	168	-1.1	168	-1.5	170	-1.1	168	-1.5	178	-1.0
Solid solution	372	-	374	-	375	-	369	-	383	-
Ca(OH) ₂	452	-102.6	451	-109.1	455	-112.7	454	-96.6	482	-92.7

서 FT-IR과 XRD의 측정 결과와도 일치하고 있다. 이러한 PCA의 그래프트 사슬의 길이에 따른 시멘트 수화 반응의 차이는 시멘트 입자에 대한 PCA의 흡착량과 관계가 있다고 생각된다. Yamada는 PCA 분자내의 그래프트 사슬(PEO 사슬)의 길이가 길면 흡착량은 상대적으로 적어지지만 흡착량 당 분산력은 더 높다고 하였다.¹⁷⁾ 즉 그래프트 사슬의 길이가 긴 경우 PCA 분자내의 카복실기 음이온과 시멘트 입자사이의 흡착을 방해한다고 볼 수 있다. 본 흡착 실험에서도 그래프트 사슬의 길이가 길수록 시멘트 입자에 대한 흡착량이 감소하는 경향을 보이고 있다(Fig. 5). 그러므로 그래프트 사슬의 길이가 짧은 PCA는 시멘트 입자에 더 많이 흡착될 수 있고, 이러한 이유로 인해 시멘트의 수화 반응이 지연된다고 판단된다.

재령 28일에서 각 PCA를 첨가한 시멘트 페이스트와 OPC의 DSC 분석 결과를 Fig. 4(B)와 Table 8에 나타내었다. 장기 재령에서는 PCA의 화학 구조가 시멘트의 수화 반응에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수가 있다. C-S-H의 탈수에 의한 넓은 피크가 90~110°C 사이에서 관찰되고 있으므로 시멘트의 강도 발현에 큰 역할을 하는 alite와 belite의 수화 반응이 장기 재령에서는 정상적으로 일어남을 알 수가 있다. 설페이트 화합물(특히 모노설페이트)은 OPC를 포함한 모든 시료에서 170°C 부근의 분해 온도에서 나타난다. 또한 450~490°C 사이에서의 Ca(OH)₂의 탈수 피크도 잘 나타나 있다. Ca(OH)₂ 탈수 피크의 흡열에너지 값도 -95~110 J/g 사이로 거의 유사한 값을 보이고 있다. 그러나 OPC에서 Ca(OH)₂의 분해 온도가 PCA가 첨가된 경우보다 약 30°C 정도 높게 나타난다. Afridi는 고분자의 존재로 인해 Ca(OH)₂ 결정사이의 결합에 변화가 생겨 형태와 배향이 달라져 분해 온도가 달라진다고 하였다.¹⁸⁾ 본 연구의 XRD 분석 결과에서도 PCA가 첨가되면 장기 재령에서 Ca(OH)₂ 결정피크의 상대강도가 커짐에도 불구하고 그 결정 형태는 OPC와 다르다고 설명하였다. 그러므로 DSC 분석에서 OPC의 Ca(OH)₂ 분해 온도가 PCA가 첨가된 경우보다 높다는 것은 Ca(OH)₂ 결정 구조가 다르기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

그래프트 사슬의 길이가 다른 폴리카복실레이트계 고

유동화제를 시멘트에 첨가한 경우 수화 반응에 미치는 영향에 대해 FT-IR, XRD와 DSC를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초기 재령(재령 24시간)에서 FT-IR의 주파수 3647 cm⁻¹에서 Ca(OH)₂를 나타내는 O-H 신축 진동 밴드와 주파수 925 cm⁻¹에서 Si-O 신축(ν_3) 밴드의 이동, XRD의 d=4.94 Å에서 Ca(OH)₂ 결정피크의 존재 그리고 DSC에서 90~110°C 사이에서의 C-S-H의 탈수 피크를 조사한 결과 PCA의 그래프트 사슬 길이가 짧을수록 시멘트의 주요 성분인 alite와 belite의 수화가 지연되었다. 특히 그래프트 사슬의 길이가 짧은 300과 475를 첨가한 경우에는 alite와 belite의 수화가 관찰되지 않았다.

2. 장기 재령(재령 28일)에서 시멘트 페이스트에 PCA가 첨가된 경우 FT-IR의 주파수 925 cm⁻¹에서 Si-O 신축(ν_3) 밴드의 이동, XRD의 d=4.94 Å에서 Ca(OH)₂ 결정피크와 DSC에서 90~110°C에서의 C-S-H의 탈수 피크 및 450~490°C에서의 Ca(OH)₂의 탈수 피크의 흡열에너지 값이 큰 차이를 보이지 않았다. 그러므로 장기 재령에서는 PCA의 화학 구조가 시멘트의 수화 반응에 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나 PCA가 첨가된 시멘트 페이스트에서 (001)면과 (101)면의 Ca(OH)₂ 결정피크의 상대강도 비((I(001)/I(101)))는 OPC에 비하여 작았다. 이것은 XRD의 d=4.94 Å과 2.64 Å에서의 상대 피크 강도로부터 관찰할 수 있었으며, DSC의 450~490°C 사이에서 Ca(OH)₂의 탈수 온도의 차이에서도 확인할 수 있었다.

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 C₃A Hydration," *Proceedings 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 & Concrete*, [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 & Concrete*, [47] 220-25 (1993).
 11. M. Y. A. Mollah, J. R. Parga, and D. L. Cocks, "An Infrared Spectroscopic Examination of Cement-Based Solidification/Stabilization Systems-Portland Type and IP with Zinc," *J. Env. Sci. Health*, **A27** [6] 1503-19 (1992).
 12. S. N. Ghosh and S. K. Handoo, "Infrared and Raman Spectral Studies in Cement and Concrete (Review)," *Cement and Conc. Res.*, **10** 771-82 (1980).
 13. M. Yousuf, A. Mollah, P. Palta, T. R. Hess, R. K. Vempati, and D. L. Cocks, "Chemical and Physical Effects of Sodium Lignosulfonate Superplasticizer on the Hydration of Portland Cement and Solidification/Stabilization Consequences," *Cement and Conc. Res.*, **25** 671-82 (1995).
 14. J. A. Larbi and J. M. J. M. Bijem, "Interaction of Polymers with Portland Cement During Hydration : A Study of the Chemistry of the Pore Solution of Polymer-Modified Cement Systems," *Cement and Conc. Res.*, **20** 139-47 (1990).
 15. Z. Su, J. M. J. M. Bijem, and J. A. Larbi, "Influence of Polymer Modification on the Hydration of Portland Cement," *Cement and Conc. Res.*, **21** 535-44 (1991).
 16. W. Sha, E. A. O'Neil, and Z. Guo, "Differential Scanning Calorimetry Study of Ordinary Portland Cement," *Cement and Conc. Res.*, **29** 1487-89 (1999).
 17. 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).
 18. M. U. K. Afridi, Y. Ohama, Z. M. Iqbal, and K. Demura, "Morphology of Ca(OH)₂ in Polymer-Modified Mortar and Effect of Freezing and Thawing Action on its Stability," *Cement and Conc. Comp.*, **12** 163-73 (1990).