

시멘트의 수화발열속도에 미치는 고분자계 AE 고성능 감수제의 영향

新大軌* · 浜幸雄 坂井悦郎 송 영 진
<室蘭工業大學> <東京工業大學> <H&Tech>

1. 서 론

현재, 시멘트 및 콘크리트가 다양한 요구 성능을 만족시키기 위해서는 고성능감수제 등의 화학혼화제는 필수 불가결하다. 지금까지 폴리카르본산을 주성분으로 하는 AE고성능감수제를 사용했을 경우, 골재중의 미량 점토광물의 상호작용 및 황산이온 등의 무기전해질농도가 증가하는 것에 의한 유동성저하 등에 대하여 많은 것들이 밝혀지고 있다¹⁾. 또한 이러한 문제를 해결하기 위해서 많은 연구가 행하여지고 있고, 최근엔 유동성에 영향을 받기 어려운 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 분자구조에 대해서도 활발한 연구가 이루어지고 있다^{2,3)}.

한편 폴리카르본산계 AE고성능감수제가 시멘트의 수화 반응에 끼치는 영향에 대해서 계통적으로 검토한 예는 많지 않다. 미즈누마(水沼)는 고강도시멘트 등에 있어서 액상에 잔존하고 있는 고분자계 고성능감수제가 중요한 역할을 하고 있는 것을 지적⁴⁾하고 있어 시멘트의 수화 반응에 끼치는 AE고성능감수제의 영향을 분자구조 등의 관점에서 상세하게 검토를 하는 것은 앞으로 고분자계 고성능감수제의 재료설계에 있어서도 대단히 중요하다고 생각된다.

Table 1 Mineral composition of OPC/mass %

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
55.5	18.7	10.6	8.02

이에 따라 본 연구에서는 시멘트의 수화반응에 미치는 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 영향에 대해서 첨가율, 분자구조, 액상잔존농도 등에 대해서 검토를 행하였다.

2. 실 험

2.1 실험재료

분산질로서는 밀도 3.17g/cm³, 비표면적 3090 cm²/g 의 보통포틀랜드시멘트 (이후 OPC로 표기) 를 사용하였다. OPC의 광물조성을 Table 1 (Bogue식에 의함)에 나타내었다.

고성능감수제로서는 폴리카르본산계 AE고성능감수제 (일본유지(日本油脂) 제공)는 α -allyl- ω -메톡시폴리옥시에틸렌옥시에틸렌(A), 무수 말레인산(B) 및 스티렌을 모노머로서 합성한 고분자를 사용하였고, 폴리에틸렌옥사이드를 그래프트로해서 그 중합도 (n)는 10, 34, 70이며, 모노머(A)와 (B)의 조성비는 약 1:1의 공중합체이다 (Fig. 1). 이후 각각 P-10, P-34, P-70로 표기하였다.

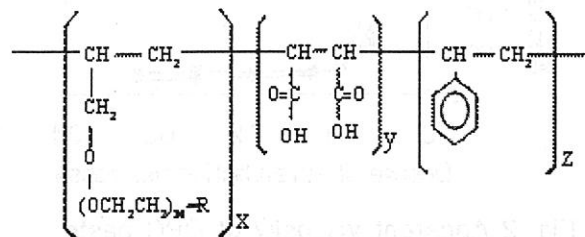


Fig. 1 Molecular structure of comb-type-polymer

2.2 시험 방법

(1) 겉보기 점도의 측정

물시멘트비 (W/C)를 0.32로 하여 10분간 교반한 페이스트를 실험재료로 하였다. 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 첨가농도는 시멘트에 대하여 0.05~0.32mass%까지 변화시켰다.

또한 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 첨가 방법은 고분자의 순분환산으로 하였다. 이 페이스트를 응력제어형 회전 2 중원통점도계 (HAAKE, RT20Z41TI)로 응력을 0.54Pa→200Pa→0.54Pa로 변화시키면서 점도측정을 하였고, 응력 200Pa에 있어서의 겉보기 점도를 유동성의 지표로서 평가하였다. 측정 온도는 20℃로 하였다.

(2) 고성능감수제의 흡착량과 고분자의 액상 잔존농도의 측정

페이스트를 10,000rpm, 10min으로 원심분리하여 고상과 액상에 분리하였다. 액상의 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 농도를 TOC (전유기체탄소측정기, 시마즈제작소(島津製作所), TOC-5000A)에 의해 측정하고 탄소농도로부터 산출하였다.

(3) OPC의 수화 발열 속도곡선의 측정

페이스트의 수화 발열 속도곡선을 12점식 샌드위치형 수화열량계 (도쿄리코)에 의해 측정하고 수화 반응성을 검토하였다.

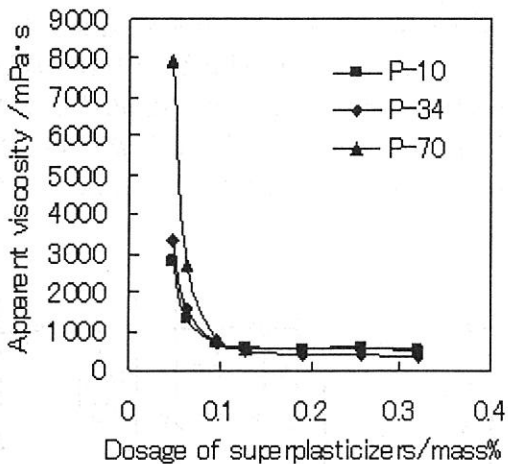


Fig. 2 Apparent viscosity of OPC paste containing comb-type superplasticizers

3. 실험결과 및 고찰

3.1 폴리카르본산계 AE고성능감수제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동 특성

Fig. 2에 분자구조가 서로다른 폴리카르본산계 AE고성능감수제 P-10, P-34, P-70를 첨가한 시멘트 페이스트의 겉보기 점도의 변화를 나타내었다.

P-10과 같이 그래프의 길이가 짧은 폴리카르본산계 AE고성능감수제를 사용했을 경우는 낮은 첨가율에서부터 겉보기 점도가 급격하게 감소하고, 유동성이 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 그래프의 길이가 P-34, P-70로 점점 길어짐에 따라 겉보기 점도가 급격하게 감소하여 첨가율이 증가하고 있다. 이들 폴리카르본산계 AE고성능감수제에 있어서도 첨가율 0.1 mass %부근에서의 겉보기 점도는 거의 일정하게 된다.

이것은 선행되었던 연구에서 저자들이 석회석미분말을 시멘트의 모델분체로서 검토했을 때와 같은 경향이다⁵⁾. 다시 말해, P-10의 쪽이 흡착 사이트인 카르복실기의 양이 많기 때문에 낮은 첨가율로부터 겉보기 점도가 저하하고, P-34, P-70과 같이 그래프가 길어짐에 따라 카르복실기가 감소하기 때문에 겉보기 점도는 감소하고 고성능감수제의 첨가율이 증가한다고 생각된다.

3.2 OPC의 수화 발열 속도곡선에 끼치는 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 분자구조의 영향

3.1장에서도 언급한 것 같이 어떠한 폴리카르본산계 AE고성능감수제를 사용했을 경우라도 페이스트의 겉보기 점도가 거의 일정이 되는 첨가율인 0.1mass%에서의 OPC의 수화 발열속도곡선에 끼치는 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 분자구조의 영향을 Fig. 3에 나타내었다.

P-10, P-34, P-70과 같이 그래프의 중합도가 서로다른 폴리카르본산계 AE고성능감수제를

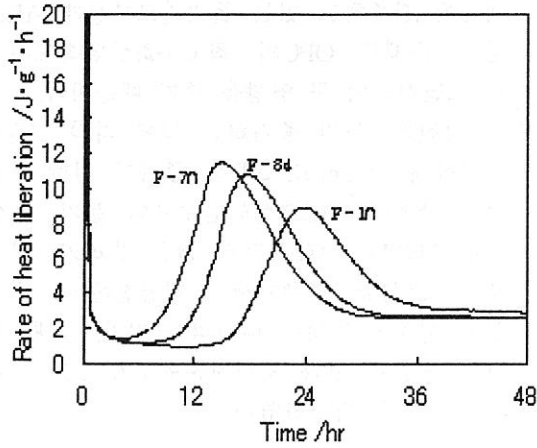


Fig. 3 Influence of molecular structure of comb-type superplasticizer on rate of heat liberation

사용했을 경우, 그래프가 짧은 폴리카르본산계 AE고성능감수제에서는 최고수화발열 속도까지의 도달 시간에 끼치는 영향은 크고, 그래프의 길이가 길어지는 것에 따라 그 영향은 감소하였다.

3.3 OPC의 수화 발열 속도곡선에 끼치는 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 첨가율의 영향

다음은 OPC의 수화 발열 속도곡선에 끼치는 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 첨가율의 영

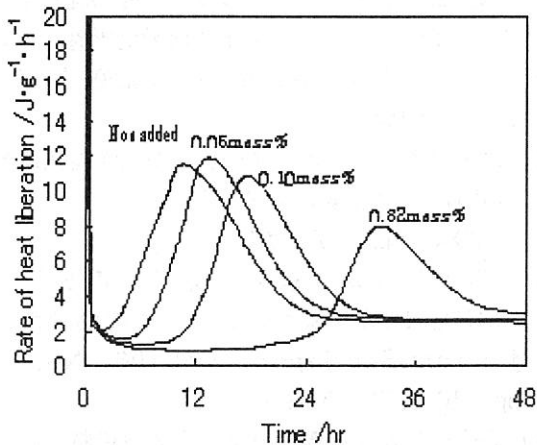


Fig. 4 Influence of dosage of comb-type superplasticizer on rate of heat liberation

향에 대해서 검토하였다. Fig. 4에 그 결과를 나타내었다. 여기에서는 P-34의 경우의 결과만을 기재하지만 다른 분자구조의 폴리카르본산계 AE고성능감수제를 사용했을 경우라도 경향은 같았기 때문에 여기에서는 생략하였다. P-34을 첨가했을 경우, OPC의 최고수화발열 속도까지의 도달 시간은 첨가율이 0.05, 0.1, 0.3mass%로 증가하는 동시에 크게 증가하고 있다. 즉, OPC의 수화 반응은 늦어지고 있다.

이는 흡착한 폴리카르본산계 AE고성능감수제뿐만 아니라, 액상에 잔존하고 있는 폴리카르본산계 AE고성능감수제도 OPC의 최고수화발열 속도까지의 도달 시간에 큰 영향을 주고 있다고 생각할 수 있다.

저자들은 현재까지의 연구로부터 고강도 시멘트와 같은 낮은 물시멘트비의 페이스트에 있어서는 고성능 감수제의 첨가율이 포화 흡착에 달하고 있어도 충분한 유동성은 얻을 수 없고 액상에 다량의 고성능감수제가 잔존하지 않고 있으면 페이스트가 유동하지 않는다는 것을 보고하였다⁶⁾. 또한 이러한 계에서는 시멘트의 수화가 크게 지연할 가능성도 있어 흡착 및 액상에 잔존하고 있는 고성능 감수제가 시멘트의 수화에 끼치는 영향에 대해서 상세하게 검토해 나아갈 필요가 있다.

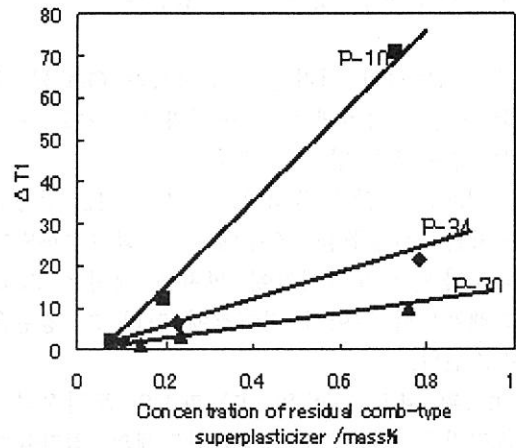


Fig. 5 Relation between concentration of residual comb-type superplasticizer and ΔT_1

3.4 액상잔존 농도와 ΔT_1 의 관계

이상의 결과로부터 폴리카르본산계 AE고성능 감수제의 액상잔존농도와 ΔT_1 의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

액상잔존농도가 낮을 때는 ΔT_1 에 끼치는 영향은 거의 없지만, 액상잔존 농도가 증가하는 것에 따라 ΔT_1 은 급격하게 증가하고 있다고 생각할 수 있다. 또한 ΔT_1 의 증가의 경향은 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 분자구조에 따라 달라 3.2장에서도 언급한 것과 같이 그래프트가 짧은 P-10에서는 액상잔존 농도가 ΔT_1 에 끼치는 영향은 매우 크지만, 그래프트가 P-34, P-70처럼 길어짐에 따라 액상잔존 농도가 ΔT_1 에 미치는 영향은 감소하고 있는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서, 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 분자구조에 의해 OPC의 최고수화발열 속도까지의 도달시간에 미치는 영향은 다르다고 생각되며 그래프트가 긴 분자구조를 가지는 폴리카르본산계 AE고성능감수제는 OPC의 최고수화발열 속도까지의 도달시간에 끼치는 영향이 작은 것이 밝혀졌다.

4. 결론

본 연구에서는 시멘트의 수화 반응에 끼치는 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 영향에 대해서 첨가율, 분자구조, 액상잔존농도 등을 검토하여 다음과 같은 것을 알 수 있었다.

- 1) 실용적범위의 첨가율에 있어서는 OPC의 수화 반응에 미치게 하는 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 영향은 작다.
- 2) 그래프트가 짧은 폴리카르본산계 AE고성능감수제를 사용했을 경우에는 최고수화발열 속도까지의 도달시간에 끼치는 영향은 크고, 그래프트의 길이가 길어짐에 따라 그 영향은 감소한다.
- 3) OPC의 최고수화발열 속도까지의 도달시간은 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 첨가율이 증가하는 동시에 크게 증가한다. 이는 흡착한 폴리카르본산계 AE고성능감수제 뿐만 아니라

액상에 잔존하고 있는 폴리카르본산계 AE고성능감수제도 OPC의 최고수화발열 속도까지의 도달시간에 큰 영향을 주기 때문이다.

- 4) 액상잔존농도가 증가하는 것에 따라 ΔT_1 은 급격하게 증가하고, ΔT_1 의 증가의 경향은 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 분자구조에 따라 다르다. 그래프트가 짧은 폴리카르본산계 AE고성능감수제에서는 액상잔존농도가 ΔT_1 에 끼치는 영향은 대단히 크지만, 그래프트가 길어짐에 따라 액상잔존농도가 ΔT_1 에 끼치는 영향은 감소하였다.

이상과 같이 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 첨가율이 증가하는 동시에 OPC의 최고수화발열 속도까지의 도달시간은 크게 늦었다. 또한 폴리카르본산계 AE고성능감수제의 분자구조에 의해 수화에의 영향이 다른 것을 알 수 있었다.

<참고문헌>

- 1) 新大軌、坂井悦郎、大門正機：高分子系分散劑と粘土鉱物の相互作用，セメント・コンクリート論文集、No.58、387-392 (2004)
- 2) Daiki ATARASHI et.al : Adsorption and Dispersion Mechanisms of comb-type Superplasticizer Containing Grafted Polyethylene Oxide chains, J.Ceram.Soc. Japan, 112 [4] (2004)
- 3) 山田一夫、羽原俊祐、松久真人：混和劑の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和劑を添加したセメントペーストの流動化機構、コンクリート工學年次論文報告集、Vol.20、No.2、73-78 (1998)
- 4) 水沼達也ほか：ポリエーテル系高性能減水劑の構造とその性能、セメント・コンクリート、No.696、pp.51-57 (2005)
- 5) 川上晃ほか：楕形高分子を添加した $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ サスペンションの流動特性、J.ceram.Soc.Japan、Vol.106、No.1、pp.1110-1113 (1998)
- 6) 新大軌ほか：高強度セメントの流動特性に関する基礎的研究、第61回セメント技術大會講演要旨集120-121 (2007)