

# 나프탈렌술폰산축합물과 무수말레인산계 공중합체를 첨가한 시멘트의 분산효과 및 경시변화에 관한 연구

## A Study on the Dispersion Effects and Slump for Elapsed Time of Cement Admixed with Naphthalene Sulfonated Condensate and Maleic Anhydride Copolymer

김 도 수\*  
Kim, Do-Su

김 은 영\*  
Kim, Yeun-Young

홍 성 수\*\*  
Hong, Seong-Su

노 재 성\*\*\*  
Rho, Jae-Seong

### ABSTRACT

Naphthalene sulfonated condensate(NSF) has been widely using for the superplasticizing of cement and concrete. But NSF has a very large mobility loss with elapsed time.

To retain mobility of NSF during a certain time, maleic anhydride and acrylic acid copolymer(MA) was polymerized and mixed with NSF in order to perpare admixture holding mobility-retention property of cement.

By applying this admixture for cement paste, we examined the fluidity and mobility-retention property as a function to elapsed time and measured the compressive strength of mortar with curing time.

As a result, NSF containing 20wt% of MA showed very excellent fluidity and mobility-retention property. These properties were affected by the added amount of admixture and the ratio of water to cement.

#### 1. 서 론

시멘트 콘크리트 분야에 있어서 “고감수·저슬럼프 로스”에 상당하는 우수한 특성을 갖는 혼화제의 출현이 기대되어 온 이래 작업성(유동성) 유지의 문제는 최근 최대의 관심사가 되고 있다.

이 문제의 해결이야말로 하나의 기술적인 혁신이며 혼화제 역사상 제 3의 혁명기가 될 것이다. 즉, 유동성의 유지가 가능하다면 레미콘 공장에서 단위수량을 낮춘 고감수 콘크리트의 제조, 운반 및 취급이 용이하고 종래의 콘크리트와 같이 취급되어 사용할 수 있으므로 폭 넓은 용도로 보급이 이루어 질 것이다

일본에서는 최근들어 높은 감수성과 함께 장

시간 slump를 유지시키는 동시에 적당한 공기연행성을 갖고있어 현장시공에 적합하도록 종래의 AE감수제와 함께 공장에서 mixer에 직접 투입하여 다른 재료와 동시에 혼합시키는 방법을 이용하고 있다.

이는 또한 plain콘크리트에 비하여 20~30%정도의 고감수율과 더불어 특히 유동성 감소의 방지기술에 중점을 둔 고성능AE감수제가 개발, 시판되어 현재 사용되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 배경을 바탕으로 이미 고유동화제로서 널리 사용되고 있는 이온성 나프탈렌술폰산계의 고성능감수제(이하 NSF로 약기)에 유동성을 일정시간 유지시키기 위한 물질로 무수말레인산과 아크릴산의 공중합체(Maleic anhydride and Acrylic Acid Copolymer, 이하 MA로 약기)를 합성한 후, 이를 혼합하여 제조한 시료를 이용하여 시멘트의 분산성능 및 경시변화특성을 고찰하여 콘크리트

\* 충남대학교 공업화학과 대학원

\*\* 여수수산대학교 화학공학과, 교수

\*\*\* 충남대학교 정밀공업화학과, 교수

의 유동성 감소를 억제할 수 있는 고성능AE감수제로의 국산화를 위한 기초적인 자료로 활용하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1 시멘트

시멘트는 국내 H사의 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 그 화학조성 및 물리적 성질을 아래의 표 1, 표 2와 같다.

표 1 시멘트의 화학조성

화합조성	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	MgO	lg.loss
함유율(%)	61.83	21.41	5.39	3.66	2.48	2.12	1.23

표 2 시멘트의 물리적 성질

특성	비표면적( cm <sup>2</sup> /g)	분말도(%)		용결시간		압축강도(kgf/cm <sup>2</sup> )		
		44μ 잔사	88μ 잔사	초결(min)	종결(hr)	3일	7일	28일
수치	3218	75	0.8	232	5-40	210	264	355

#### 2.1.2 모래

모르타르의 압축강도측정시 사용한 모래는 주문진산 표준사를 사용하였다.

#### 2.1.3 화학혼화제

고유동화제로서 사용한 나프탈렌계 고성능감수제인 NSF(K사제품)와 시멘트의 유동성을 유지시키기 위하여 혼합한 무수말레인산계 공중합체인 MA 및 양자를 일정비율로 혼합하여 시료로 사용하였으며 명칭은 표 3과 같다.

표 3 시료의 혼합비율 및 명칭

시료명	혼합비율(wt%)	
	NSF	MA
NM-1	90	10
NM-2	80	20
NM-3	70	30
NM-4	60	40

## 2.2 실험방법

시멘트의 분산성능을 측정하기 위하여 시료의

첨가농도에 따른 mini-slump를 측정하였고 경시변화성을 알아보기위하여 시간경과에 slump 변화를 관찰하였다.

압축강도는 KS L 5105에 준하여 시험하였다.

### 2.2.1 Mini-slump

W/C=0.35에서 혼화제의 첨가량은 시멘트 중량비의 0.5~2.0%범위내에서 0.5%씩 증가시켰으며, mixer의 교반 속도는 250rpm으로 유지하여 2-3-2혼합(2분간 혼합, 3분 정차, 2분 재혼합)방법으로 측정된 시멘트페이스트(pat)의 면적(cm<sup>2</sup>)을 mini-slump로 하여 각 시료의 첨가농도별 분산성능을 비교하였다.

### 2.2.2 경시변화 특성

첨가량을 1.0%로 고정하고 접수 후 2시간까지 slump의 안정성을 확인하기 위하여 30분 간격으로 mini-slump값을 측정하여 시간경과에 따른 유동성 유지성능을 정량적으로 비교하였다. 또한 W/C=0.35에서 유동성 유지성능이 우수한 NM-2의 첨가량을 변화시켜가며 slump를 측정하여 동일시료의 첨가농도변화가 slump의 유지에 미치는 영향을 조사하였고, 첨가농도를 1.5%로 고정된 후, W/C를 0.25~0.40까지 변화시켜 단위수량의 증감이 유동성유지에 미치는 효과를 살펴보았다.

### 2.2.3 압축강도

시멘트:모래=1:2.45의 혼합비로 모르타르를 배합한 후, 제령 3, 7, 14, 28일에 대한 압축강도는 시료마다 각 제령별로 5x5cm의 공시체를 3개씩 성형하고 수중양생(수온: 23±2℃)을 거쳐 측정된 값을 평균내어 나타내었다.

이때 혼합수의 양은 모르타르의 flow가 145±5mm값을 나타내도록 조정하여 배합하였으며, 기본배합은 표 4와 같다.

표 4 모르타르의 기본배합

시료명	시멘트(g)	모래(g)	혼합수(g)	흐름도(mm)
OPC	800	1960	355	149.6
NM-1			320	143.7
NM-2			300	143.3
NM-3			300	147.7

- OPC : 혼화제를 첨가하지 않은 보통포틀랜드 시멘트
- Flow = 145±5mm

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 시료 첨가량에 따른 mini-slump

W/C=0.35에서 NSF와 MA 및 이들을 혼합한 시료를 0.5~2.0%농도로 시멘트페이스트에 첨가하여 mini-slump를 측정된 결과는 그림 1에 나타내었다.

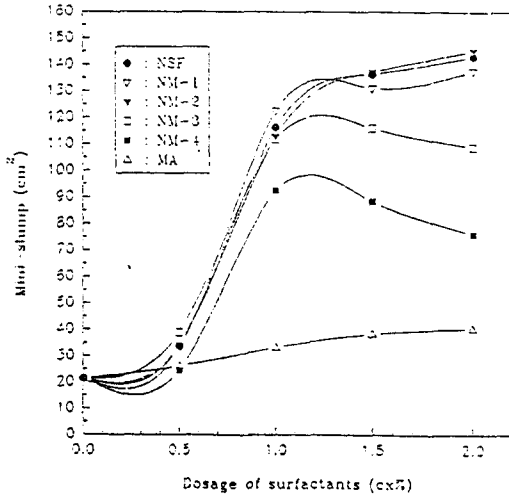


그림 1 시료의 첨가량별 mini-slump

유동성 유지특성을 지닌 MA는 첨가량이 증가해도 slump가 거의 증가하지 않는 것으로 보아 그 자체로는 분산효과가 없는 것으로 판단되나 NSF에 MA를 각각 10, 20%씩 혼합하여 제조한 NM-1 및 NM-2의 slump는 매우 큰 값을 보이며 특히 첨가량 2.0%에서 NM-2의 slump는 140 cm<sup>2</sup> 이상의 값으로 NSF 단독첨가의 의한 slump를 상회하는 경향을 나타냈다.

이러한 현상은 시멘트 입자에 대한 NSF와 MA의 흡착시 각각의 흡착형태 및 특성기에 의한 입자간의 정전기적 반발력으로 분산력이 증대하는 것으로 사료된다.

#### 3.2 경시변화 특성

각 시료의 첨가량을 1.5%로 동일하게 첨가한 후, 0~120분까지 30분 간격으로 W/C=0.35상태에 있는 시멘트 페이스트의 slump 변화량을 측정된 결과는 그림 2와 같다.

NSF 단독 첨가시 143cm<sup>2</sup>의 초기 slump가 정

과시간에 따라 크게 감소하여 120분후에 60cm<sup>2</sup> 이하로 떨어져 50%이상의 slump 손실을 보이던 것이 MA의 혼합비율이 증가함에 따라 slump의 감소가 둔화되는 경향을 보이며 특히, MA를 20%혼합한 NM-2는 매우 완만한 유동성 감소를 나타내어 120분이 경과해도 약 20%의 slump 손실만을 보여 유동성 유지성능이 우수한 것으로 나타났다.

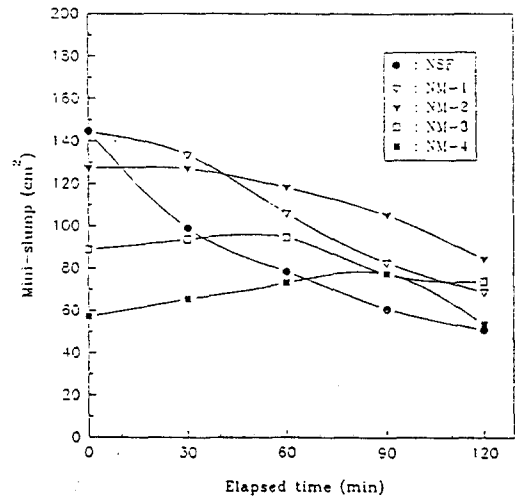


그림 2 경과시간에 따른 slump 변화

이런 현상은 시멘트입자표면에 흡착되어 강한 정전기적 반발력을 발현하는 NSF의 술포산기(-SO<sub>3</sub>H)가 시멘트입자에서 용출되는 Ca<sup>2+</sup>이온과 염을 형성하거나 여러 시멘트수화물표면에 흡착되어 고착된 NSF분자들이 급속도로 탈리하면서 시멘트의 수화반응이 재개되어 slump의 경시변화가 급격하게 일어나는 것으로 생각된다.

그러나 MA에 부착된 카르복시산기(-COOH)는 시멘트수화물입자에 선택적으로 흡착되어 불용성의 임(-(COO)<sub>2</sub>Ca<sup>2+</sup>)에 의한 피막을 형성하여 미수화된 시멘트의 수화반응이 더 오랫동안 지연되는 한편 시멘트입자표면에의 특이흡착형태에 따른 입체장애효과에 의해서도 유동성이 유지되는 것으로 보인다.

#### 3.3 NM-2의 경시변화 특성

NSF:MA를 8:2의 혼합비로 제조한 NM-2가 다른 시료에 비해 우수한 분산성 및 유동성유지 특성을 보이므로 시료를 NM-2로 국한시켜 첨가

량 및 W/C의 변화에 따른 경시변화특성을 살펴 보았다.

### 3.3.1 첨가량에 따른 경시변화

그림 3에서는 W/C=0.35에서 NM-2의 첨가량을 0.5~2.0%까지 변화시켜 경시변화를 측정 한 결과를 보여주고 있다. 첨가량 0.5%에서는 초기 유동성이 좋지않아 측정이 불가능하였으며 1.0% 첨가시 slump는 집수 후 1시간까지 급격히 떨어 지며 2시간 후에는 약 60%이상의 큰 유동성 손 실을 보이고 있다.

그러나 첨가량을 1.5%로 늘려 투입한 경우 경 과시간에 따른 slump의 감소율이 매우 둔화되고 있으며 2.0% 첨가시에는 이러한 경향이 더욱 두 르러져 2시간이 지나도 slump의 감소율은 10% 미만을 나타내고 있다.

따라서 W/C=0.35의 조건에서는 NM-2의 첨가 량을 1.5%이상 유지하여 투입하는 것이 경과시 간에 따른 유동성의 감소를 억제하는데 효과적 이라고 생각된다.

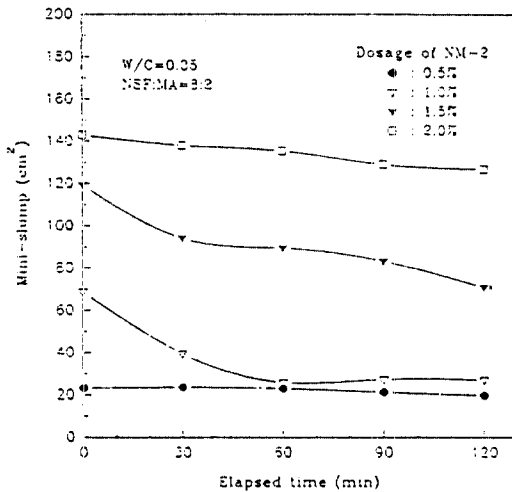


그림 3 NM-2의 첨가량별 slump 경시변화

한편 W/C=0.50으로 단위수량을 늘리면 2시간 경과시 plain이 약 40%의 slump 손실을 보인 반 면, 0.5, 1.0%첨가시에는 약 30% 미만의 감소량 보이고 있다. 그러나 1.5%투입시 1시간까지는 slump가 약간 증가하다가 그 이후 다소 떨어져 2시간 후에는 거의 초기 slump에 근접한 유동성 을 보이며 2.0%투입시에는 오히려 slump가 약 간씩 증가하는 현상을 나타냈다.

즉, NM-2의 동일 첨가량에서는 W/C가 클수

록 시간에 따른 slump의 감소가 둔화되고 있으 며 이러한 현상은 첨가량이 1.5%이상일 때 더욱 두드러지게 나타난다. 따라서 첨가량을 1.5%고 고정하고 W/C의 증감에 따른 슬럼프의 경시변 화를 측정하여 이를 확인하는 것이 필요하리라 생각된다.

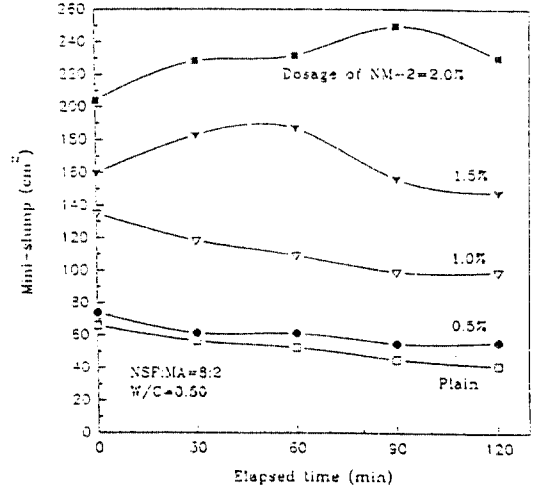


그림 4 NM-2의 첨가량별 slump 경시변화

### 3.3.2 W/C에 따른 경시변화

NM-2의 첨가량을 1.5%로 고정하고 W/C를 0.25~0.40까지 변화시켜 측정 한 결과는 그림 5 와 같이 나타났다. 그러나 W/C=0.25에서는 유동 성의 현저한 저하를 보여 30분이후 측정결과 는 나타내지 못했다.

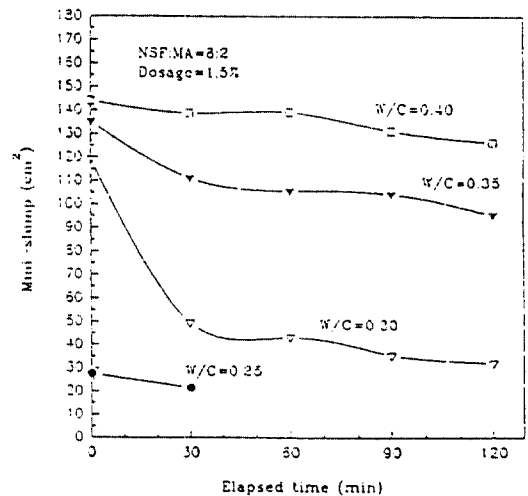


그림 5 W/C에 따른 slump경시변화

W/C=0.30에서 30분까지 약 60%의 현저한 유동성 손실을 보이다가 1시간 이후 일정한 값을 나타냈으나 50cm<sup>2</sup>이하의 낮은 slump에서는 유동성이 주로 mixing의 영향을 받으므로 정량적인 경시변화특성을 비교하기가 곤란하다.

반면 0.35에서는 유동성 유지특성이 우수하여 2시간후 약 20%미만의 slump 손실만을 보였으며 0.40에서는 이러한 경향이 더욱 뚜렷하여 약 10%미만의 slump 손실만을 나타냈다.

즉, 동일 첨가량에서 W/C의 증가에 의해 유동성 손실이 개선됨을 알 수 있다.

### 3.4 모르타르의 압축강도

NSF와 MA 및 양자의 혼합시료에 대한 모르타르 압축강도는 분산특성에 따른 감수효과로 단위수량이 감소하여 OPC에 비해 큰 값을 보이며 특히, 3일과 7일의 초기재령에서 약 30~40% 전후의 큰 압축강도의 상승효과를 보이고 있다.

재령 7, 14일에서 NM-2를 첨가한 모르타르의 압축강도가 가장 큰 값을 보이며 3, 28일에서는 NM-1이 우수한 값을 보이는 반면 NM-3는 초기에는 OPC와 압축강도 차이를 보이다 재령 7일 이후 완만한 강도증가를 보여 재령 28일에서 OPC와 비슷한 강도를 나타내었다.

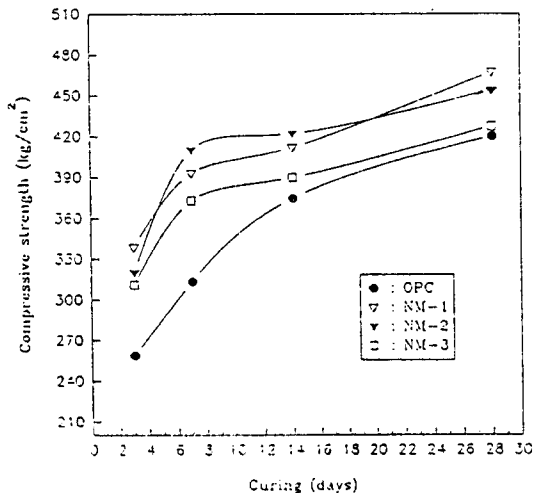


그림 6 모르타르의 압축강도

한편 모르타르 압축강도 측정결과 혼화제의 첨가에 따른 감수율은 13~20%로 나타난 반면 압축강도는 약 20~40%정도 상승하였다.

## 4. 결론

무수말레인산-아크릴산 공중합체인 MA를 합성 후, 나프탈렌계 고유동화제인 NSF와 혼합하여 제조한 혼화제에 대한 시멘트의 분산성과 경시변화특성 및 모르타르의 압축강도를 측정한 결과를 요약하면 아래와 같다.

- ① MA를 각각 10%, 20% 혼합하여 제조한 NM-1 및 NM-2가 NSF와 유사한 유동성을 보여 우수한 분산효과를 보이며 특히 NM-2는 유동성손실을 효과적으로 억제하여 NSF의 급격한 경시변화를 줄여주리라 생각된다.
- ② W/C=0.35에서 NM-2는 첨가량 1.5%이상에서 우수한 유동성 유지성능을 보이며, 이러한 특성은 동일 첨가량에서 W/C의 증가에 의해 더욱 개선된다.
- ③ MA를 혼합하여 첨가한 모르타르의 압축강도는 plain 보다 20~40% 향상되었고, 이러한 특성은 초기재령에서 그 차이가 현저한 것으로 나타났다.

이상의 결론에서 시멘트의 유동성 손실을 억제하기 위한 MA의 혼합율은 80:20이 우수한 것으로 보이며 특히, 첨가량 1.5%, W/C=0.35이상의 조건에서 그 성능이 더욱 뛰어난 것으로 판단된다.

## 참고 문헌

1. Lewis H. Tuthill, "Slump Loss" CONCRETE INTERNATIONAL, JAN, 1976
2. L. M. Meyer and W.F Perenchio, "Theory of Concrete Slump Loss as related to the use of Chemical Admixture" CONCRETE INTERNATIONAL, JAN, 1979
3. 노재성, 조현영, 홍성수, "시멘트 콘크리트 혼화제용 개변황산화제의 연구동향과 과제", CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY, Vol. 12, No 5, 1994
4. 노재성, 조현영, 류호석, "유기산을 이용한 나프탈렌술폰산(NSF계) 고성능AE감수제 개발" 한일시멘트공업(주) 최종연구소, 1993. 3
5. Akira OHTA, "THE TREND OF AIR ENT

RAINING AND HIGH RANGE WATER  
REDUCING”, 韓·日 國際共同심포지움, pp. 12  
3~132, 1994

6. 田中秀輝, 藤生 明, 反應性高分子によるコンク  
リートのスランプコントロール” セメント技術年  
譜, pp. 81~84, 1991