

# 다양한 합성조건에서 얻어진 멜라민계 고유동화제가 함유된 시멘트의 물리적 특성

## The Physical Properties of Cement Containing Melamine-type Superplasticizer obtained Various Synthetic Conditions

윤성원\*      신경호\*\*  
Yoon, Sung Won   Shin, Kyoung Ho

### ABSTRACT

Nowadays the three major commercially available of organic chemical admixtures are modified lignosulfonates (LS), sulfonated naphthalene-formaldehyde resins (SNF) and sulfonated melamine-formaldehyde (SMF). In this study, various sulfonated melamine-formaldehyde (SMF) superplasticizers were synthesized via four synthetic steps. Hydroxymethylation (Step 1), Sulfonation (Step 2), Polymerization (Step 3) and Neutralization and Stabilization (Step 4). In this synthesis of SMF, reaction conditions such as the mole ratio of melamine to formaldehyde and the amount of acid catalyst were changed. After application of SMF superplasticizer to cement paste and mortar, the physical properties including workability, slump loss, compressive strength were compared.

**Keywords:** Organic Admixture, SMF, Fluidity, Slump Loss, Superplasticizer

### 1. 서론

현재 사용되고 있는 고유동화 혼화제의 주된 3가지종류는 변형된 리그닌 술포네이트계(modified lignosulfonates, LS), 술포네이트 나프탈렌-포름알데히드 계(sulfonated naphthalene-formaldehyde, SNF)와 술포네이트 멜라민-포름알데히드 계(sulfonated melamine-formaldehyde, SMF)가 있다. 이러한 고유동화제의 콘크리트 내에서의 상호작용은 많은 연구자들에 의해 연구되어져 왔으며, 특히, 술포산기(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 강력한 정전기적인 반발력에 의해 시멘트 입자를 분산시키는 SNF계 고유동화제의 시멘트와의 상호작용은 Colleparidi et al.등에 의해 발표되었으나, 망목상의 분자구조에 의한 입체적 반발력과 술포산기(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 정전기적 반발력을 동시에 가지는 SMF계 고유동화제의 시멘트 입자의 분산 효과에 관한 연구는 보고되지 않고 있다<sup>1,2)</sup>. 또한, 고분자 축합물 형태인 고유동화제의 합성조건에 따른 분자구조의 변화가 콘크리트 및 모르타르의 슬러리 특성과 물성에 미치는 영향에 대한 연구도 보고되고 있지 않다. SMF계 고유동화제를 합성할 때 기존 중합에서는 산촉매로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였고, 반응 종결 후 잔류하는 술포산기(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)를 제거하기 위하여 CaO를 첨가하여 CaSO<sub>4</sub>nH<sub>2</sub>O형태로 분리하는 공정을 필요로 하고 있다<sup>3,4)</sup>. 하지만, 본 연구에서는 산촉매로 Sulfanilic acid를 사용하여 반응 종결 후 술포산기(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 제거공정을 줄이고, 중합과정에서 Formaline/Melamine (F/M)의 비와 pH를 변화시키면서 망목상의

\*정희원, 충남대학교 대학원

\*\*정희원, (주)신일케미칼

분자 구조를 가지는 SMF계 고유동화제를 합성하여 기존의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 촉매를 사용하여 합성한 시료 E와 물리적 특성 등을 비교하였다.

## 2. 실험 및 결과

### 2.1. SMF계 고유동화제의 합성

온도계, 콘텐서 및 pH Meter (Orion 430, U.S.A)를 갖춘 1000mL 4구 둥근 플라스크에 증류수와 37% Formaline(HCHO)용액을 넣은 후 기계식 교반기를 이용하여 100rpm의 속도로 교반하면서 서서히 온도를 높여 50℃를 유지하면서 멜라민 분말을 넣고 50% NaOH로 pH를 조절하면서 반응을 시켰다. 반응조건에 따른 SMF계 고유동화제의 합성 조건들을 표 1에 나타내었다. 반응은: 수산화메틸화반응(Hydroxymethylation)-술폰화 반응(Sulfonation)-중합(Polymerization)-중화(Neutralization) 및 안정화(Stabilization)의 4단계로 나누어 진행하였으며, 최종 합성물의 비중을 1.20±0.02, 고형분 함량을 38~42wt%의 범위로 계획하여 합성하였다. 산촉매를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 사용한 시료 E는 반응 3단계에서 점도가 향상되면 CaO를 첨가하여 pH를 7~8의 범위로 조절하였다. 중화단계 및 안정화 단계를 거친 후 최종 생성물은 50% NaOH수용액을 사용하여 pH (25℃)= 9.0~11.0의 범위로 조절하여 반응을 종결하였다.

### 2.2. 점도

합성된 SMF계 고유동화제의 점도는 항온수조에서 25℃로 유지시킨 후 Brookfield viscometer DVII +(Brookfield Engineering Co., U.S.A)모델의 spinder #3을 사용하여 측정할 결과를 표 2에 나타내었다. F/M의 비가 높을수록 분자간의 망목상 구조형성이 유리해져 높은 점도값을 나타내었다.

### 2.3. 미니 슬럼프(Mini-Slump) 및 슬럼프 로스(Slump Loss) 측정

시멘트 페이스트의 초기 유동성은 Perenchio등이 고안한 Mini-Slump법을 사용하였다<sup>5)</sup>. 물/시멘트 비(W/C)를 0.45로 하여 SMF계 고유동화제를 시멘트(C) 대비 C×0.5~1.5wt%를 첨가하여 교반기(Hamilton Beach Model 34-1 Food Mixer)를 사용하여 250rpm에서 일정시간 균일하게 혼합(2분 교반→3분 정지→2분 재 교반, 2-3-2혼합법)하고, Maniature Cone에 시료를 투입후 1분간 유지한 다음 들어올려 퍼진 시멘트 페이스트의 면적을 Mini-Slump로 하여 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 측정하였다. 초기 슬럼프와 매 30분 간격으로 90분까지 측정하여 경과시간에 따른 슬럼프 로스를 측정하였다.

표 1 Sulfonated Melamine-Formaldehyde계 고유동화제의 다양한 합성조건

Sample Name	F/M <sup>a)</sup>	S/M <sup>b)</sup>	Step 1 Hydroxymethylation			Step 2 Sulfonation			Step 3 Polymerization			Step 4 Neutralization and Stabilization		
			pH	T (℃)	t (min)	pH	T (℃)	t (min)	pH	T (℃)	t (min)	pH	T (℃)	t (min)
M3-15	3.0	0.4	9.0 ~11.5	50	15	9.0 ~11.5	80	60	6.5	80	70	7.0 ~8.0	80	60
M3-30									6.0					
M3-45									5.0					
M3-60									4.5					
M4-15	4.0		9.0 ~11.5	50	15	9.0 ~11.5	80	60	6.5	80	70	7.0 ~8.0	80	60
M4-30									6.0					
M4-45									5.0					
M4-60									4.5					
E									5.0					

표 2 Sulfonated Melamine-Formaldehyde계 고유동화제의 산축매, F/M의 비에 따른 점도

Samples	F/M <sup>1)</sup>	Polymerization Catalyst	Viscosity(at 25°C) (cP)
M3-15	3	sulfanilic acid	29
M3-30			49
M3-45			67
M3-60			162
M4-15	4		42
M4-30			52
M4-45			88
M4-60			197
E		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94

<sup>1)</sup>F: Formaline, M: Melamine

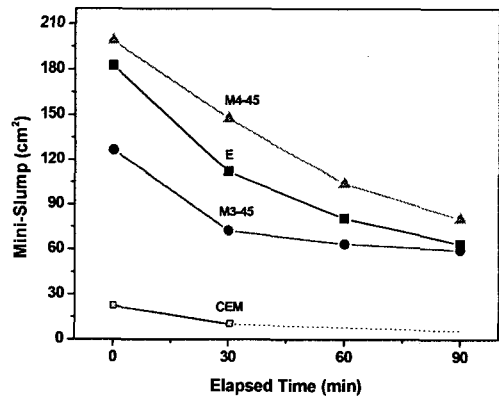
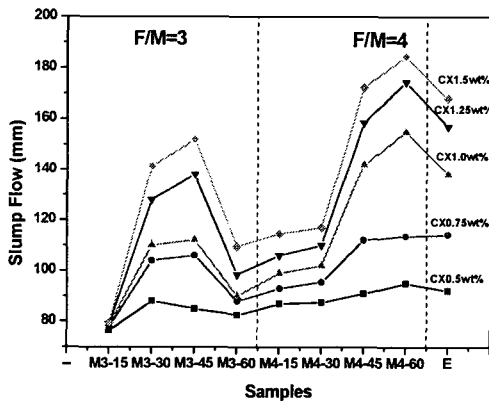


그림 1 시멘트에 대한 늘SMF계 고유동화제의 사용량과 그림 2 경과 시간에 따른 슬럼프 플로우의 경시변화  
F/M의 비에 따른 슬럼프 플로우 결과

#### 2.4. 모르타르의 압축강도

시멘트(C):표준사(S):물(W):고유동화제 = 1 : 2.45 : 0.45 : C×0.5~1.5wt%의 비율로 배합하여 KS L 5105('01)의 시험방법에 준하여 시험하였다. 고유동화제의 첨가량이 증가하면서 따라 압축강도도 증가하였으나, 점도가 높은 고유동화제의 경우는 사용량이 증가하면 분자간 응집에 따른 분산력 감소와 시멘트 입자와의 흡착력이 감소하여 압축강도가 오히려 감소함을 확인할 수 있었다

표 3 SMF계 고유동화제의 사용량에 따른 시멘트 모르타르의 압축강도

Curing days	Compressive Strength (MPa)									
	CEM	C×0.5%			C×1.0%			C×1.5%		
		M3-45	M4-45	E	M3-45	M4-45	E	M3-45	M4-45	E
3 days	23.8	23.6	26.3	24.1	27.0	28.6	26.2	27.8	25.3	26.9
7 days	27.1	27.0	29.9	28.1	31.2	32.4	31.2	32.6	30.8	30.7
28 days	37.2	35.0	38.4	36.2	38.4	40.7	39.7	40.1	38.8	39.2

### 3. 참고문헌

1. V. M. Malhotra, ACI, Publication SP-62, Detroit, Michigan, USA (1979).
2. S. W. Yoon, J. S. Bok and J. S. Rho, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, 883 (2004).
3. P. J. Anderson, D. M. Roy, *Cem. Concr. Res.*, 18, 980 (1988).
4. H. Uchikawa, S. Hanchara and D. Sawaki, *Cem. Concr. Res.*, 27, 37 (1997).
5. Perenchio W. F., Whiting, D. A., Kantro, D. L., ACI SP-62., 137, Ottawa, Canada (1979)