

Trimethylsilylation에 의한 시멘트水和反應研究

崔 相 紇

〈漢陽大學校 教授〉

1. 서 론

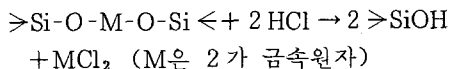
규산염 구조의 화학적 연구수단으로서 trimethylsilylation(TMS)법이 Lentz에 의하여 제안된 이래 여러 분야에서 활용되고 있으며 시멘트 수화과정연구에도 응용되고 있다. 이들 연구는 대개 장기 재령의 수화물이 많으며, 한편 수화시의 물/시멘트비, 수화온도 및 첨가물의 영향 등도 검토되었다.¹⁻⁹⁾

TMS법은 주로 규산염 광물 중의 소형 규산이온의 구조연구, 특히 X선 회절분석 등으로는 힘든 저결정성 규산염 중의 규산이온 분석에 유용하다. 규산염의 산분해에 의하여 생성하는 규산의 silanol기에 trimethylsilyl기를 반응시켜 얻어지는 TMS 유도체를 gas chromatography로 분석하여 그 구조를 검토한다.

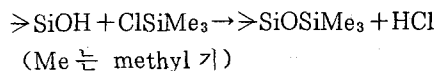
여기에서는 TMS법에 의한 시멘트 수화연구의 선행연구사례와 C₃S 초기수화과정에 대한 연구¹⁰⁾ 결과를 소개하고자 한다.

2. TMS 법

규산염은 규산골격이 금속원자에 의하여 고도로 가교를 이룬 무기고분자인데, 이 금속가교는 산에 약하므로 산에 의하여 금속이 용출되어 규산염 골격은 분리되어 상당 규산염이 나타난다.



이때 생성한 규산염은 활성이 커서 쉽게 축합 반응을 일으켜 고분자화하게 되는데, 여기에 반응활성이 큰 규산염의 수소원자를 trimethylsilyl기를 반응시켜 규산염구조를 안정화시킨다.



TMS법에는 Lentz, Götz와 Masson 및 Tamas, Sarkar 및 Roy 등의 방법이 있는데, Tamas 등의 방법이 신뢰성이 큰 것으로 알려져 있다.²⁾

1) Lentz :

Hexamethyldisiloxane(HMD)	10 ml
Propan-2-ol	15 ml
Hydrochloric acid	7.5 ml
De-ionised water	6.3 ml

2) Götz and Masson :

HMD	9 ml
Trimethylchlorosilane(TMCS)	2 ml
Propan-2-ol	0.8 ml
De-ionised water	0.2 ml

3) Tamas, Sarkar and Roy :

HMD	5 ml
TMCS	5 ml
Dimethylformamide(DMF)	10 ml

TMS법의 한 예¹⁰⁾를 들면 다음과 같다. DMF 20 ml, HMD 10 ml 및 TMCS 10 ml를 실온에서 혼합하여 15분간 교반한 후 여기에 수화 시료 0.4g을 가하여 1시간 교반하고 혼합물을

150 ml의 증류수가 들어있는 분액깔때기에 옮겨 충분히 흔들어준 다음 10 분간 방치한 후 상층액을 취하여 무수 CaCl 이 들어있는 데시케이터에서 건조하고 Amberlyst - 15 2g을 가하여 24 시간 방치한 다음 이온교환수지를 여과분리하고 gas chromatography로 분석한다.

3. 연구사례

Sarker 등³⁾은 20년된 시멘트페이스트의 TMS 유도체에 대하여 GC 및 GPC로 검토하여 SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 및 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ 의 존재를 확인하였다(Fig.1).

Uchikawa 등⁴⁾도 C_3S 페이스트에 대하여 검토하고 polysilicate는 재령과 함께 서서히 증가함을 알았으며, 수화물 중 전체 규소량의 50%를 차지하는 dimer는 재령 3일에 최고에 이른다고 하였다. Fig.2는 재령 6개월된 C_3S 페이스트의 TMS 유도체의 chromatograph이다.

Mohan 등⁶⁾은 재령 30년까지의 C_3S 와 alite 페이스트의 TMS 유도체에 대하여 검토한 결과 재령 6개월까지는 규산염의 중합이 주로 CSH의 생성시 일어나며 이미 생성된 CSH의 변화에

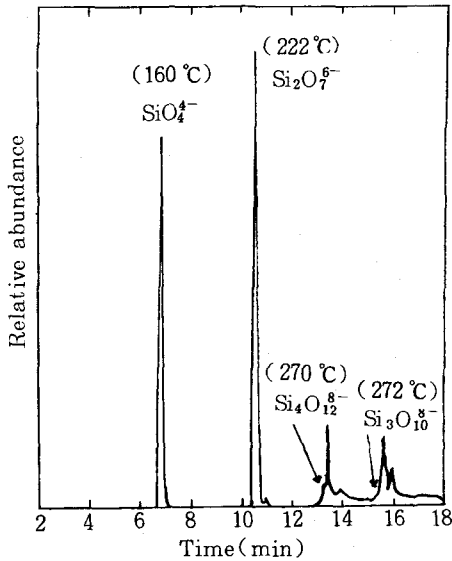


Fig. 1. Gas chromatogram of the silylated reaction product from 20-years-old cement paste³⁾

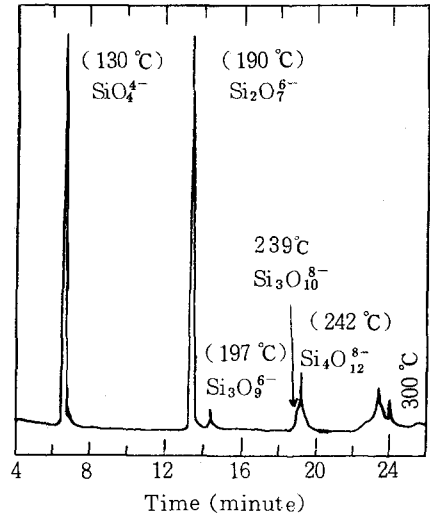


Fig. 2. Typical gas-liquid chromatogram volatile component from 180-days-old C_3S paste⁴⁾

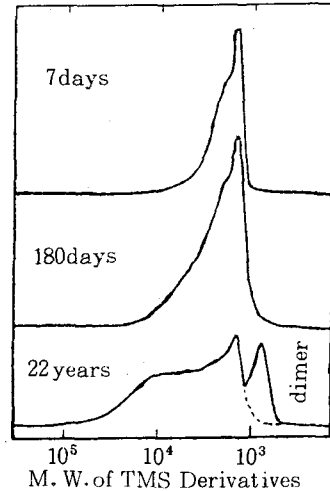


Fig. 3. Typical GPC curves for the polymer TMS derivatives obtained from C_3S paste⁶⁾

의한 것은 아니며 후자의 과정은 아주 느리고 거의 모든 C_3S 가 반응한 후에도 중요하다 하였다. Fig.3은 C_3S 페이스트의 TMS 유도체의 GPC의 결과를 보인다.

이외에도 물/시멘트비의 영향에 대하여 Parrott 등⁵⁾과 Currell 등⁸⁾이, 첨가물의 영향에 대

하여 Hirrljac 등⁷⁾이 검토하였다. 또 淺賀 등⁹⁾은 β -C₂S의 수열반응 생성물에 대하여 검토하였다.

4. C₂S의 초기수화과정에 대한 검토¹⁰⁾

C₂S(Blaine 4500 cm²/g)를 water/solid비 0.5의 페이스트로 만들어 20℃ 습기함에서 각각 1시간, 3시간, 6시간, 1일, 3일, 7일 양생시킨 후 수화를 정지시킨 수화물의 TMS 유도체에 대한 gas chromatogram는 Fig.4와 같으며 또한 monomer를 기준으로 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

수화반응 초기 dimer가 서서히 생성되기 시작하여 6시간에는 9.5%이던 것이 3일에는 96.8%로 monomer와 dimer가 거의 같은 양에 이

르렀으며 7일에는 dimer가 monomer보다 많이 존재하였다.

그러나 trimer는 3시간 수화까지는 나타나지 않았으며 6시간 수화에서 2.9%, 3일에 12.5%, 7일에 15.9%로 dimer에 비하여 생성이 늦고 생성량도 적었다.

또, XRD로 측정된 수화율과 polymerization 진행율을 대비하여 보면(Table 1), 전반적으로 수화율과 dimer와 trimer의 생성은 거의 같은 경향이며 수화된 규산염은 대부분 dimer임을 보이는데, 이로보아 C₂S가 수화하면 곧 dimer로 되고 이어서 서서히 trimer가 생성되는 것으로 생각된다.

한편 CO₂ 분위기에서 수화한 경우에는 dimer는 수화 3일에서 약간 생겼으나 trimer은 7일

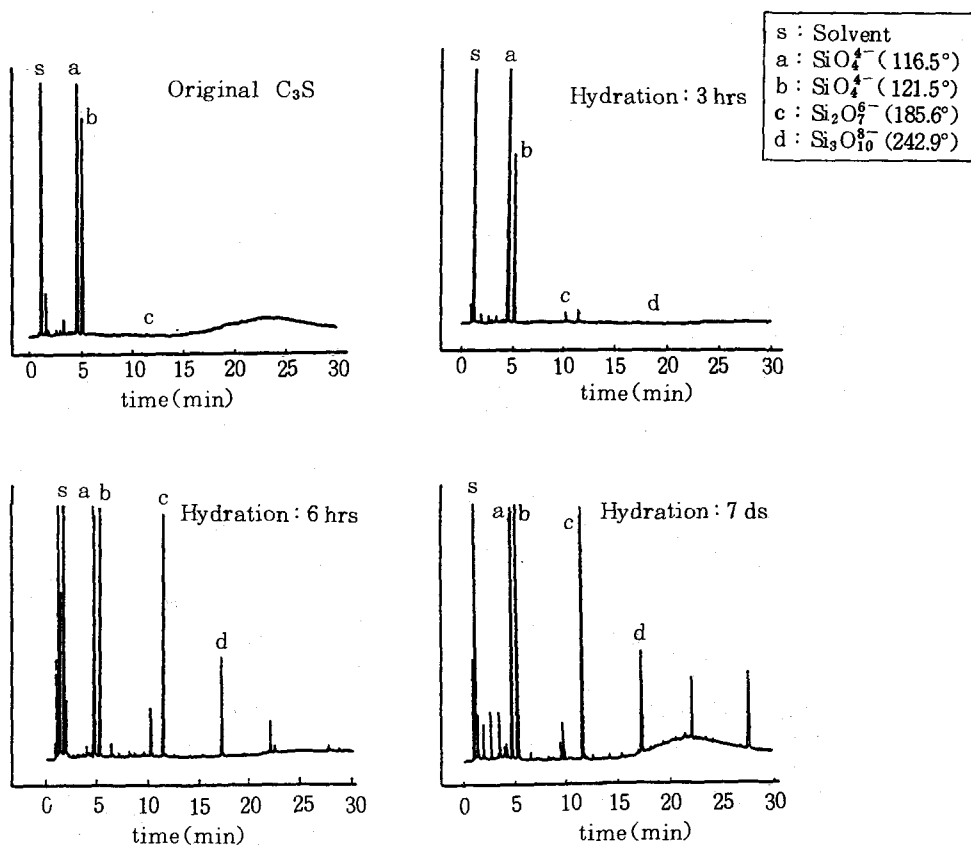


Fig. 4. Gaschromatogram of the silylated reaction product from hydrated C₂S¹⁰⁾

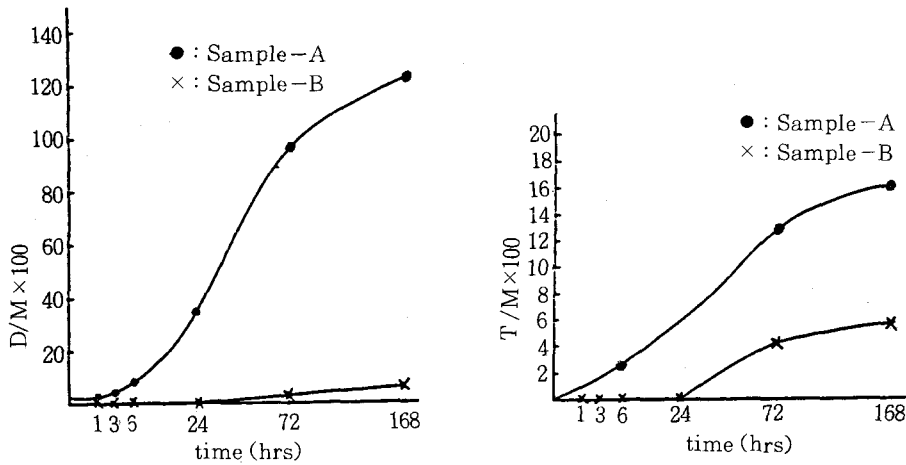


Fig. 5. Formation rates of dimer and trimer according to hydration time.¹⁰⁾

Table 1. Relation between the formation rate of polymer and hydration rate of C₃S according to the hydration time¹⁰⁾

Hydration time	3hrs	6hrs	1d	3ds	7ds
Formation ratio of polymer					
Hydration ratio	3.2	10.4	32.3	55.0	62.7
Formation ratio of dimer	3.1	9.0	28.7	49.2	55.1
Formation ratio of trimer	-	1.5	3.5	6.0	6.7

$$\text{Formation ratio of dimer} : \frac{D}{M+D+T} \times 100$$

$$\text{Formation ratio of trimer} : \frac{T}{M+D+T} \times 100$$

까지 생성되지 않았다.

〈參考文獻〉

1. C. W. Lentz, Mag. Concr. Res., 13, 213 (1966).
2. E. E. Lachowski, Cem. Concr. Res., 9, 111 (1979).
3. A. K. Sarkar and D. M. Roy, Cem. Concr. Res., 9, 343 (1979).
4. H. Uchikawa and R. Furuta, Rep. Central Res. Lab. Onoda, 001. 32 (No. 1) (105), 1 (1981).
5. L. J. Parrott and J. F. Young, Cem. Concr. Res., 11, 11 (1981).
6. K. Mohan and H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res., 12, 25 (1982).
7. J. Hirijac, Z. Q. Wu and J. F. Young, Cem. Concr. Res., 13, 877 (1983).
8. B. R. Currell, H. G. Midgley, M. Montecinos and J. R. Parsonage, Cem. Concr. Res., 15, 889 (1985).
9. 淺賀喜与志, 佐々木學, 大門正機, 崔相紆, 日本石膏石炭學會 學術講演會發表(1986).
10. 오 회갑, 최 상훈, 요업학회지, 24(2), 133(1987)