

# 시멘트 表面에 대한 高性能減水劑의 吸着效果

鄭 顯 一(譯)

〈亞細亞시멘트(주) 堤川工場 品質管理課 代理〉

## 1. 序 論

本 研究의 목적은 포틀랜드시멘트에서의 高性能 減水劑의 作用機構를 調査하기 위한 것이다. 대부분의 以前의 研究들은 비록 方向은 提示되었어도 市販 混和劑들을 이용하는데 局限되었다. 따라서 여기서는 시멘트懸濁液의 紫外線吸着과 제타(Zeta) 電位를 特性이 잘 알려진 물질과 商品화된 물질 그리고 高分子混和劑와 시멘트를 사용하여 연구하였다.

연구의 초점은 제타電位와 폴리머(Polymer)의 吸着研究이다. 관련된 콜로이드(Colloid) 現象의 실험은 微粒子の 有機混和劑에 대한 相互反應機構를 이해하기 위한 重要性에서 수행된 것이다.

여러가지 混和劑의 物性에 있어서 有機混和劑의 效果는 오래전부터 연구되어 왔지만 아직도 중요한 그 作用機構에 대해서는 만족스럽지 못한 실정이다. 더우기 高性能 減水劑의 重要性은 混水量(W/C)을 감소시켜 氣孔率을 적게 함으로써 높은 강도를 발현한다는 사실로서 최근까지 강조되어 왔다. 그러나 研究報告의 대부분은 工學的인 성질만을 강조하고 있으며 필요한 지식과 이해를 주지는 못하고 있다. 本文에 記述된 연구는 제타電位와 紫外線吸着에 의하여 시멘트表面에서 폴리머 吸着效果의 전반적인 것을 提示할 수 있을 것으로 생각한다. 이는 콜로이

드系로서 시멘트-물系를 잘 이해하고 高性能 減水劑의 投入을 어떻게 하면 最適으로 할 것인가에 대한 정보와 이의 새로운 종류, 또다른 잠재력이 있는 效果를 연구하는데 이용될 精確한 기술에 관한 基本知識을 제공해 준다.

## 2. 實 驗

### 1) 시멘트

실험에 사용된 시멘트는 1種 포틀랜드시멘트이다. <表-1>에서 시멘트의 化學成分과 比表面積을 나타냈다.

### 2) 試 藥

본 연구에서는 폴리스틸렌설포酸, 나프탈렌설포酸, 포름알데히드의 效果가 검토되었다. 나프탈렌포름알데히드설포酸液 A 41과 멜라민포름알데히드설포酸液 Melment L 10은 市販品이다. PS 70,000의 分子量은 MW=70,000 g/mole이고, A 41의 分子量은 MW=15,000 g/mole 로서 둘다 GPC 로 측정하였다. 그리고 Melment L 10

시멘트의 化學成分과 比表面積

<表-1>

(單位:%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	L.O.I.
22.2	4.3	3.2	1.0	64.9	0.3	0.7	2.6	1.0

Blaine : 345 m<sup>2</sup>/kg

의 分子量은  $MW=19,500\text{g/mole}$ 로서 주어졌다.<sup>1)</sup>

모든 폴리머는 액체로 사용된 것보다 더 정확한 投與效果를 주는 重量基準인 분말을 사용하였다. 사용된 모든 폴리머의 나트륨鹽은 모든 실험에서 폴리머의 反應性이 있는 부분에 陽이온을 증가시키기 위해 選擇된 것이다.

### 3) 測定

#### (1) 제타電位 方法

제타電位는 Zetameter를 이용하여 측정한다. 제타미터는 分析試料가 그에 적절한 電極으로 이동함에 따라 原子의 移動速度가 측정되어 粒子의 제타電位는 Helmholtz-Smoluchowski 公式에 의해 計算된다.<sup>2-3)</sup>

$$\zeta = \frac{4\pi\eta_T}{D_T} \cdot EM$$

여기서,

$\eta_T$ : 온도 T에서 分散되는 액체의 粘度 (poise)

$D_T$ : 온도 T에서 分散되는 액체의 誘電常數

$\zeta$ : 靜電氣單位의 제타電位 電壓

EM: 實際溫度에서의 電氣移動度 ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

$$EM = x/V \cdot t$$

여기서,

x: 移動距離 ( $\mu\text{m}$ )

V: 10 cm 마다 걸린 電壓 (V)

t: 시간 (sec)

모든 實驗에서 EM의 標準偏差를 동일하게 유지시키기 위해서는 x와 V가 일정해야 한다(x=80  $\mu\text{m}$ , V=67 Volts). 이는 모든 실험에서의 제타전위값은 다음의 공식에 따라 계산된다는 것을 의미한다.

$$\text{제타電位} = 113,000 \cdot \frac{\eta_T}{D_T} \cdot EM = C_T \cdot EM$$

온도함수에 따른  $C_T$ 의 값은 參考文獻 (2)에 주어져 있다. 각 測定前後의 懸濁液 온도는 記錄되며 계산된 平均溫度는  $C_T^{2)}$ 를 찾는 데 사용된다. 그러므로 모든 결과는  $T=25^\circ\text{C}$ 로 調整된다.

모든 제타電位는 다음과 같은 방법을 이용하여 측정하였다.

① 分析할 폴리머溶液은 증류수 40g에 각 濃度別 폴리머를 溶解시켜 준비하였다. 모든 폴리머는 분말상태로 첨가되므로 완전히 溶解되도록 충분한 시간을 유지해야 한다. 본 실험에서는 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, w/w(a/l)의 濃도로 첨가되었다.

② 시멘트 0.1g을 溶液에 첨가하여 15분간 계속 교반한다.

③ 교반후 溶液을 즉시 電氣移動셀에 넣으면 計算된 平均 제타電位로부터 5분내에 최소 15개의 입자가 통과된다.

#### (2) 結果의 評價

시멘트 입자나 폴리머 모두 입자 크기가 다르기 때문에 吸着된 폴리머의 平均數量으로서 시멘트 입자의 平均제타電位를 얻기 위해 최소한 15개의 입자를 통과시켰다. 제타電位の 精確한 結果를 얻기 위해 폴리머의 濃도가 다른 2개의 試料를 사용하였으나 結果를 random하게 하기 위해 동일한 濃도의 두가지 시료에 대한 連續測定은 피했다.

두가지 동일시료로부터 얻은 제타電位の 計算 結果는 통계적인 t-test ( $H_0: \mu_1 = \mu_2$ )와 비교하여  $H_0$ 값이 만족하면 두개의 平均値를 1개의 結果로 간주하고 또한  $H_0$ 값이 만족스럽지 않으면 새로 2개의 시료를 준비하여 再測定하였다. 이러한 절차는 제타電位값이 만족스러울 때까지 반복하였다. 그리하여 얻어진 제타電位값의 豫測되는 범위는  $\pm 0.4\text{mV} \sim \pm 1.0\text{mV}$ 의 범위내에 있으며 이 방법은 再現性이 매우 높은 結果를 주고 있음을 알 수 있었다.

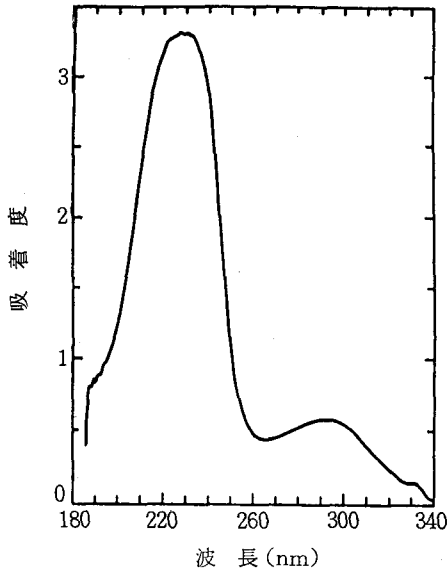
#### (3) 紫外線(UV) 吸着方法

시멘트의 폴리머吸着에 따른 폴리머의 濃도변화는 Varian 2300 UV-Spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며 w/c=2.0을 위해 충분한 量의 증류수와 폴리머를 준비하였다. 폴리머-시멘트를 완전히 溶解시킨 후 混合物을 15분 동안 계속 교반한 뒤 10분당 2,800g의 遠心力을 지닌 超遠心分離法으로 액체를 분리하여 즉시

증류수로 100 배 희석시켰다. 1,000 배까지 희석해도 유사한 결과를 나타내기 때문에 高濃度의 폴리머는 吸着水準을 可測水準까지 끌어내리기 위해 증류수로 1,000 배까지 희석시키기도 한다.

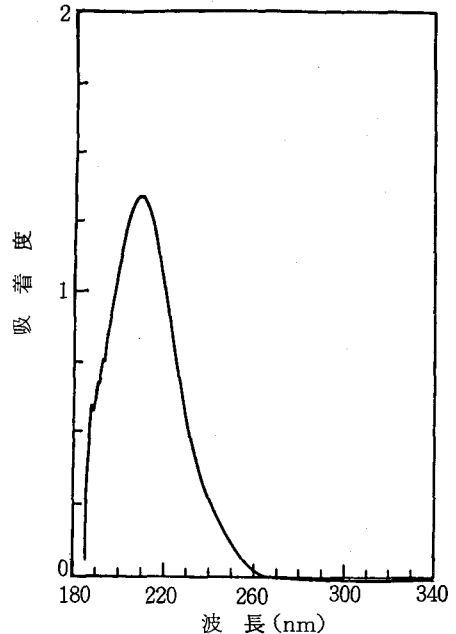
液相에서 폴리머의 농도는 Beer-Lambert의 法則에 따라 185~340nm 범위에서 紫外線吸着에 의해 결정된다. 나프탈렌설포산이 부여되었을 때의 농도는 280~300nm, 폴리스틸렌설포산이 부여되었을 때의 농도는 250~270nm, 멜라민설포산이 부여되었을 때의 농도는 200~220nm의 피크로 결정된다. 分析하여 얻은 나프탈렌설포산, 멜라민, 폴리스틸렌에 대한 典型的인 吸收스펙트럼의 例를 <그림-1>~<그림-3>에 나타냈다. 그림으로부터 나프탈렌, 폴리스틸렌이 最大의 吸着量을 가지고 있음을 알 수 있다. 단지 위에 言及된 피크만이 測定을 위해 사용되었으나 다른 피크들도 쉽게 사용할 수가 있다. <그림-3>은 폴리스틸렌설포산을 사용한 피크를 상세하게 나타낸 것이다.

液相에서 폴리머의 농도는 <그림-4>에서와 같이 吸收에 대한 Standard curve와 測定된 吸收피크 높이와 비교하여 결정하였다. 吸着된 폴리머의 量은 처음의 농도에서 殘留液을 측정할 농도를 減하여 계산하였다. 결과는 再現성이 매

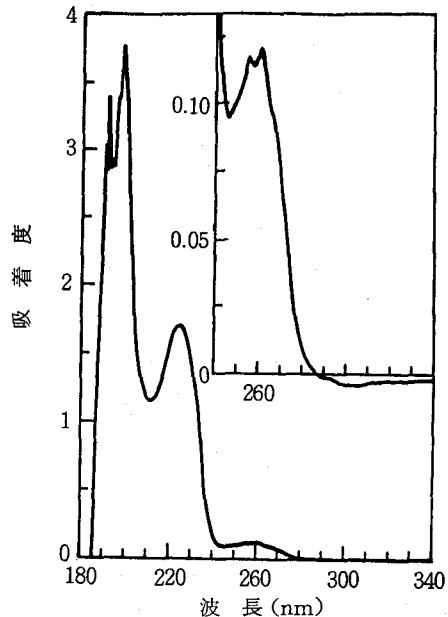


<그림-1> 高性能減水劑(A 41)로서 나프탈렌의 典型的인 UV 吸收 스펙트럼

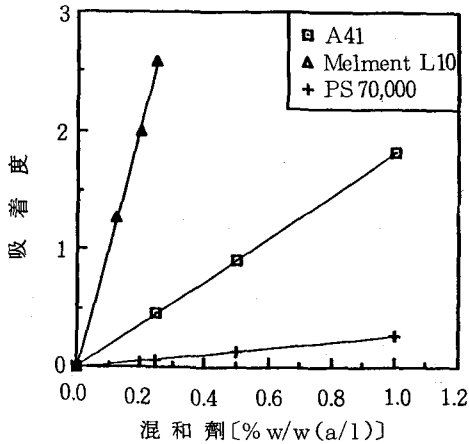
우 높음을 알 수 있으며 방법 또한 매우 정확한 것이다. 그러므로 모든 시료는 단 1회만 측정할 바 豫測되는 범위는  $\pm 2.0\%$  이하일 것으로



<그림-2> 高性能減水劑 Melment L10으로서 멜라민의 典型的인 UV 吸收 스펙트럼



<그림-3> 高性能減水劑(PS 70,000)로서 폴리스틸렌의 典型的인 UV 吸收 스펙트럼



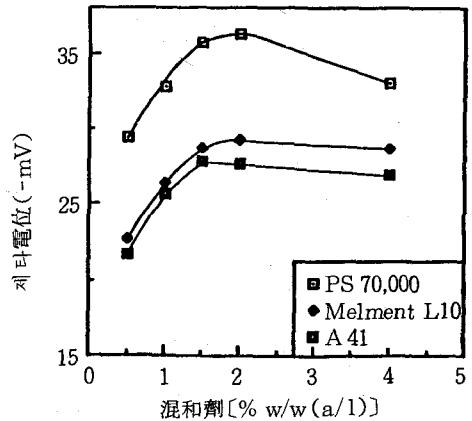
〈그림-4〉 T = 25°C 에서 PS 70,000, Melment L10, A 41 [w/w (a/1)] 에 따른 UV 吸光도의 Standard curve

보인다 (95 % 신뢰구간).

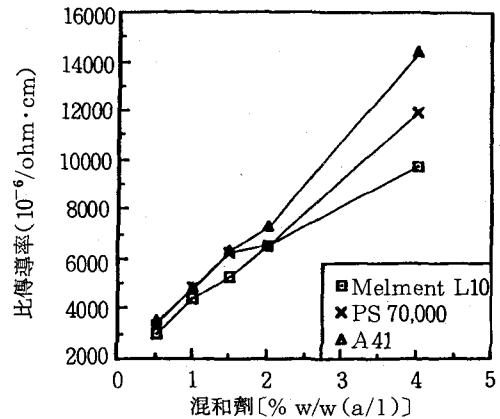
### 3. 結果 및 考察

최근의 연구<sup>4)</sup>는 제타電位가 Riddick<sup>3)</sup>에 의해 최초로言及된 것처럼 再構成法으로 결정될 수 있고 또한 이 연구는 擴散 2重層에 기초를 둔 제타電位の 分析이 여러 종류의 高性能減水劑로부터 얻어진 자료를 이용할 수 있음을 지적하고 있다.

言及된 방법이 많은 시간을 요하고 매우 어렵기 때문에 이에 報告된 實驗目的은 간단한 방법으로 같은 결과를 얻을 수 있다는 것을 보이고자 함이다. 〈그림-5〉는 混和劑 첨가에 따른 제타電位の 크기를 나타내고 있으며 陰의 제타電位가 증가하는 것은 앞에서 얻어진 결과<sup>4)</sup>와 매우 유사함을 알 수 있다. 그러나 주요한 차이로서 最初의 결과는 첨가된 高性能減水劑가 낮은 농도를 갖는 混合物에서 얻어졌기 때문에 그 결과 매우 많은 偏差(4%외)를 가지게 되었다. 그러므로 이러한 最初의 결과로부터 콜로이드系로 시멘트系를 考察·分析하는 것과, 여러가지 폴리머를 첨가하여 얻은 結果들 間의 精確한 비교는 불가능한 것이다. 그러나 모든 실험에서의 pH는 11.5이기 때문에 曲線의 모양에는 영향이 없음을 주목해야 할 것이다.



〈그림-5〉 添加된 PS 70,000과 Melment L 10, A 41 (% w/w)에 따른 시멘트의 제타電位(w/c = 400, T = 25°C, 水和時間 = 15分, pH = 11.5)



〈그림-6〉 PS 70,000과 Melment L 10, A 41 [% w/w (a/1)]에 따른 시멘트의 比傳導率(w/c = 400, T = 25°C, 水和時間 = 15分, pH = 11.5)

〈그림-5〉에서 最大값은 거의 平行하고 유사한 吸着擧動을 나타내고 있다. Riddick<sup>3)</sup>에 의하면 最大값은 單分子層(monolayer)의 형성으로 해석되고 여기서 最大値가 存在할 때 시멘트 表面은 폴리머를 吸着하여 飽和狀態가 되며, 그 이후 곡선의 陰의 기울기는 陰電荷의 형성과 液相에서의 電解質濃度를 암시한다. 이로 인해 2重層을 억제하게 되어 더 작아진 陰의 제타電位가 주어지게 되는 것이다. 비교적 높은 이온結合強度는 시멘트-물系에 高性能減水劑를 첨가함으로써 얻을 수가 있는데 이것은 〈그림-6〉에

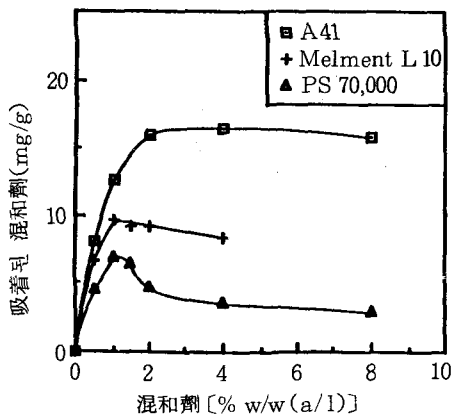
서 보는 바와 같다. 그림으로부터 높은 比傳導率은 混和劑의 농도에 따라 증가하면서 이온의 강도가 증가함을 보여주고 있다.

<그림-5>에서의 最大值는 PS 70,000이 Melment L10 보다 제타電位の 陰電荷값이 높고 A 41보다는 약간 높게 나타나고 있다. 이것은 Andersen<sup>4)</sup>이 또한 지적한 바와 같이 PS 70,000의 最大分散效果는 Melment L10이나 A 41보다도 크다. 멜라민-나프탈렌系 폴리머에 대한 最大 제타電位는 폴리머 分散體에 의해 보통 선택된 농도범위에 있음을 알게 되었다.

<그림-7>에서 보는 바와 같이 吸着曲線의 A 41은 약 2.0% w/w(a/l)에서 最大值를 가지며 Melment L10은 1.0% w/w(a/l)에서 最大值를 나타내고 있다. 最大值 이후에는 吸着量이 감소하게 되는데 PS 70,000은 더 뚜렷한 最大值를 나타내고 약 1.5% w/w(a/l) 이후부터는 큰 脱着現象이 나타나고 있다.

<表-2>에 提示된 바와 같이 <그림-7>로부터 제타電位差에 대한 反應機構의 규명은 가능할 것으로 보인다. 計算에 의하면 最大值에서 시멘트 g當 吸着된 陰電荷量은 PS 70,000 < Melment L10 < A 41 順임을 알 수 있다.

最大值에서 吸着된 A 41의 陰電荷量이 가장 크기 때문에 A 41은 더 큰 陰의 제타電位를 가져야 함을 암시하고 있으나 PS 70,000이 가장 큰 陰의 제타電位를 가진다는 것을 알게 되었다.



<그림-7> PS 70,000 과 Melment L10, A41 [% (w/w) (a/l)]에 따른 吸着된 混和劑 (mg/g 시멘트) (水和時間=15分, T=25°C)

<그림-7>의 最大值로부터 計算된 陰電荷量

<表-2>

폴리머	最大值 (%)	시멘트 g當 吸着된 陰電荷量
A 41	2.0	$41.4 \times 10^{18}$
Melment	1.0	$20.4 \times 10^{18}$
PS 70,000	1.4	$19.0 \times 10^{18}$

單分子層이 형성되었을 때인 최대치 이후에 나타나는 吸着量의 감소에 대한 해석은 混和劑의 添加量을 증가시킴에 따라 溶液內에 陰과 陽의 電荷가 증가하여 이온結合強度를 더욱 높이기 때문에 폴리머의 吸着은 줄어들게 되는 것으로 보이며 또한 高性能減水劑의 過剩添加로 水和反應이 지연되는 수도 있다.

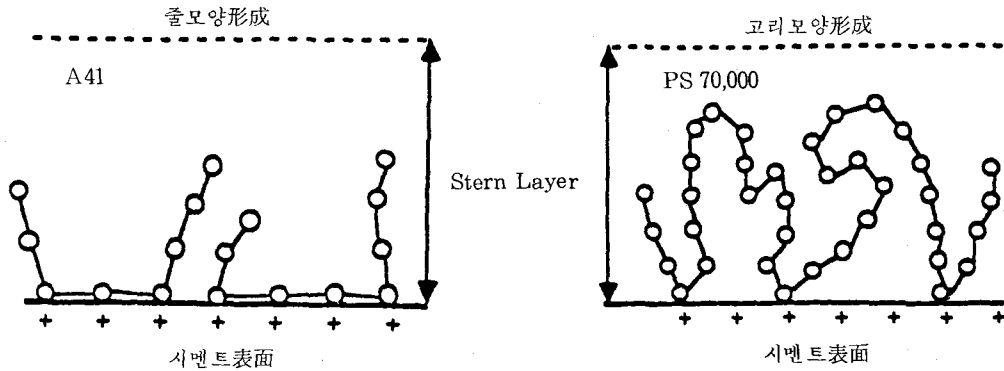
結果는 A 41의 吸着이 Melment L10의 吸着보다 강하다는 것을 나타내고 있으며 또한 PS 70,000의 吸着보다 강함을 알 수 있는데 이는 分子量과 分子길이의 차이로써 설명될 수 있다. 그리고 제타電位와 吸着間에는 밀접한 관계가 있다는 것을 암시하는 바 즉 最大值 이후의 제타電位の 감소는 吸着된 폴리머의 結合이 적어졌고, 液相에서 陰電荷를 형성하게 되어 2重層을 억제하였기 때문일 수도 있다.

PS 70,000이 가장 큰 陰의 제타電位를 갖는 이유는 다음 두가지 요인으로 설명할 수 있다.

① w/c=2.0의 系로서 이온結合強度가 높을 때 PS 70,000은 폴리머가 덜 吸着되므로 溶液에서는 이온에 민감하고 더 영향을 받는데 반하여 稀釋된 系에서는 PS 70,000이 Melment L10이나 A 41보다 많이 吸着하여 이온結合強度가 더 작아지기 때문일 것이다.

② 또다른 解釋으로는 시멘트 表面에서 直接的으로 吸着된 모든 電荷가 中性化되고 Stern layer에 位置한 陰電荷만이 제타電位에 寄與하기 때문이라 할 수 있다.

②에서 記述한 요인을 <그림-8>에 묘사하여 보았다. 그림에 나타난 두가지의 폴리머는 分子量의 차이로 인해 양끝에 작은 부분의 꼬리모양을 형성하면서 다소의 줄모양(train)이나 고리모양(loop)을 형성하여 吸着된 것이다. 模型에



〈그림-8〉 폴리머의 吸着模型

서 알 수 있듯이 A 41 電荷는 거의 中性化가 되는 反面 PS 70,000 電荷는 단지 작은 鈣리부분만 中性化되었을 것으로 推측된다. 이 결과 비록 PS 70,000 은 吸着이 덜 될지라도 아직 Stern layer 에는 陰電荷를 삽입시킬 수가 있을 것이다. 또한 이 模型에서 推측되는 것은 表面의 吸着에 사용된 活性자리(active site)의 數가 폴리머의 두 형태에 대해 똑같지는 않는데 이는 分子고리의 길이의 차이 때문이라는 사실에서일 것이다. 높은 pH의 물속에서는 시멘트 表面이 陰電荷를 갖는다는데 대해서는 이미 알려져 있으므로 4) 過剩의 陰의 자리를 가지지만 〈그림-8〉에서는 단지 陽電荷에 대한 吸着만을 고려하였다.

#### 4. 結 論

本 研究에서는 시멘트에 대한 高性能減水劑의 연구를 위해 중요하고 효과적 방법인 紫外線吸着과 제타電位로서 시멘트 表面에 대한 高性能減水劑의 吸着이 검토되었다. 高性能減水劑가 시멘트에 添加되었을 때 얻어진 제타電位는 曲線에 의해 잘 묘사되고 분석됨을 알았다. 이들은 특징을 가진 기울기가 ① 폴리머의 吸着增加 ② 溶液에서 陰電荷를 形成 ③ 시멘트 粒子에 吸着된 폴리머의 單分子層/飽和層에 가장 많이 形成된다는 것을 보여주고 있다. 그러므로 이 결과들로부터 폴리스틸렌 폴리머는 Melment L10 보다 우수한 分散劑이며 A 41 보다 약간 더 양호한 分散劑라는 結論을 내릴 수 있다. 그러나 이는 粘度 또는 Rheology 실험으로 분석되어야 한다.

紫外線吸着方法 또한 얻어진 제타電位와 폴리머의 吸着間에 밀접한 關係를 나타내는 매우 특성있는 곡선을 시사하고 있다.

결과는 A 41의 吸着이 폴리스틸렌의 吸着보다 더 강하다는 것을 나타내고 있지만 이는 分子길이의 차이에 의한 것으로 확신된다. 그러나 폴리스틸렌은 A 41보다 더 큰 陰의 제타電位를 나타내는데 이는 또한 폴리스틸렌이 약하게 吸着되더라도 Stern layer에서 더 많은 陰電荷를 띄게 하기 때문이라고 생각된다. 이러한 작용은 앞서 出과 고리모양의 吸收模型으로 說明한 바와 같다.

〈原本; Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 805-813, Oct. 1987〉

#### 〈參 考 文 獻〉

- 1) A. Aignesberger, Sonderdruck ans Zement-Kalk-Gips, Heft 7, pp. 397-305 (1969).
- 2) T. M. Riddick, Zeta Meter Manual, Zeta Meter, Inc., New York, NY (1968).
- 3) T. M. Riddick, Control of Colloid Stability Through ZETA POTENTIAL. Vol. 1, Livingston Publishing Company, Wynnewood, PA (1968).
- 4) P. J. Andersen, Cem. Concr. Res. 16, pp. 931-940 (1968).
- 5) M. Collepari, M. Corradi, and M. Valente, Developments in the Use of Superplasticizers, V. M. Malhotra, Ed., ACI SP-68, pp. 485-498 (1981).
- 6) D. M. Roy, M. Daimon, and K. Asaga, Vol. II, pp. 242-246, 7th Intl. Cong. Chem. Cem., Septime, Paris (1980). ♣