

# 시멘트콘크리트용 고성능감수제의 최근연구 동향

RECENT RESEARCH OF THE SUPERPLASTICIZER  
FOR CEMENT-CONCRETE

노재성\*, 조현영\*\*, 이기준\*\*\*

## 1 서 론

1824년 Josep Aspdin에 의해서 포틀랜드시멘트가 개발된 후, 1940년대 전후에 걸쳐서 공기연행제(Air Entraining Agent)와 리그닌술폰산염계 감수제(Water Reducing Agent)가 개발되어 시멘트콘크리트 물성 및 작업성이 현격하게 개선되면서 콘크리트산업은 제1변혁기를 맞이하게 되었다.<sup>1, 3)</sup>

그러나 리그닌술폰산염계의 보통 AE감수제는 감수효과가 그다지 크지 않고, 첨가량에 따라서 시멘트의 수화반응이 크게 영향을 받으며, 콘크리트내에 공기를 과다하게 연행하는 등의 문제점이 수반되므로 그 사용량이 제한되어 왔다. 하지만 1960년대초 나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물(Naphthalene Sulfonated Formaldehyde Condensate : NSF)계와 멜라민수지산염계통의 고성능유동화제가 발명되면서 상기와 같은 AE감수제의 단점이 보완되고, 고유동화콘크리트 및 고강도콘크리트가 개발되어 콘크리트 펌핑에 의한 고층건

물의 축조등 콘크리트산업은 제2의 변혁기를 맞이하게 되었다.<sup>1, 4)</sup> 특히, 1970년대 이후에는 산업사회가 급속도로 발달됨에 따라서 초고층건물의 축조, 보강제의 저감, 部材의 薄板化에 의한 경량화, 내구성의 개선등을 도모할 수 있는 고강도 콘크리트의 수요가 급증하게 되었으며, 이에 따라서 NSF계와 멜라민계통의 고성능감수제의 수요는 전 세계적으로 급신장하게 되었다.<sup>3)</sup>

하지만 고성능유동화제는 여러가지 장점이 있음에도 불구하고 슬럼프경시변화가 크고, 동결융해에 대한 저항성이 약하므로, 1980년대 후반 일반에서는 NSF계 고성능유동화제를 보완한 고성능 AE감수제를 개발하여 시판하고 있다.

우리나라에서도 1980년대 초 盧載星教授를 필두로하여 NSF계 고성능감수제에 관한 연구가 시작되었으며, 그후 산업체와 공동연구를 계속하여 외국제품에 손색이 없는 NSF계 고성능감수제를 개발하여 실용화에 박차를 가하고 있다.<sup>4, 5, 6)</sup>

따라서 본고에서는 국내산업의 발달과 더불어

\* 충남대학교 공과대학 화학공학과, 교수, 공학박사

\*\* 충남대학교 공과대학 화학공학과, 조교, 공학박사

\*\*\* 한일시멘트 공업주식회사 대전연구소, 소장

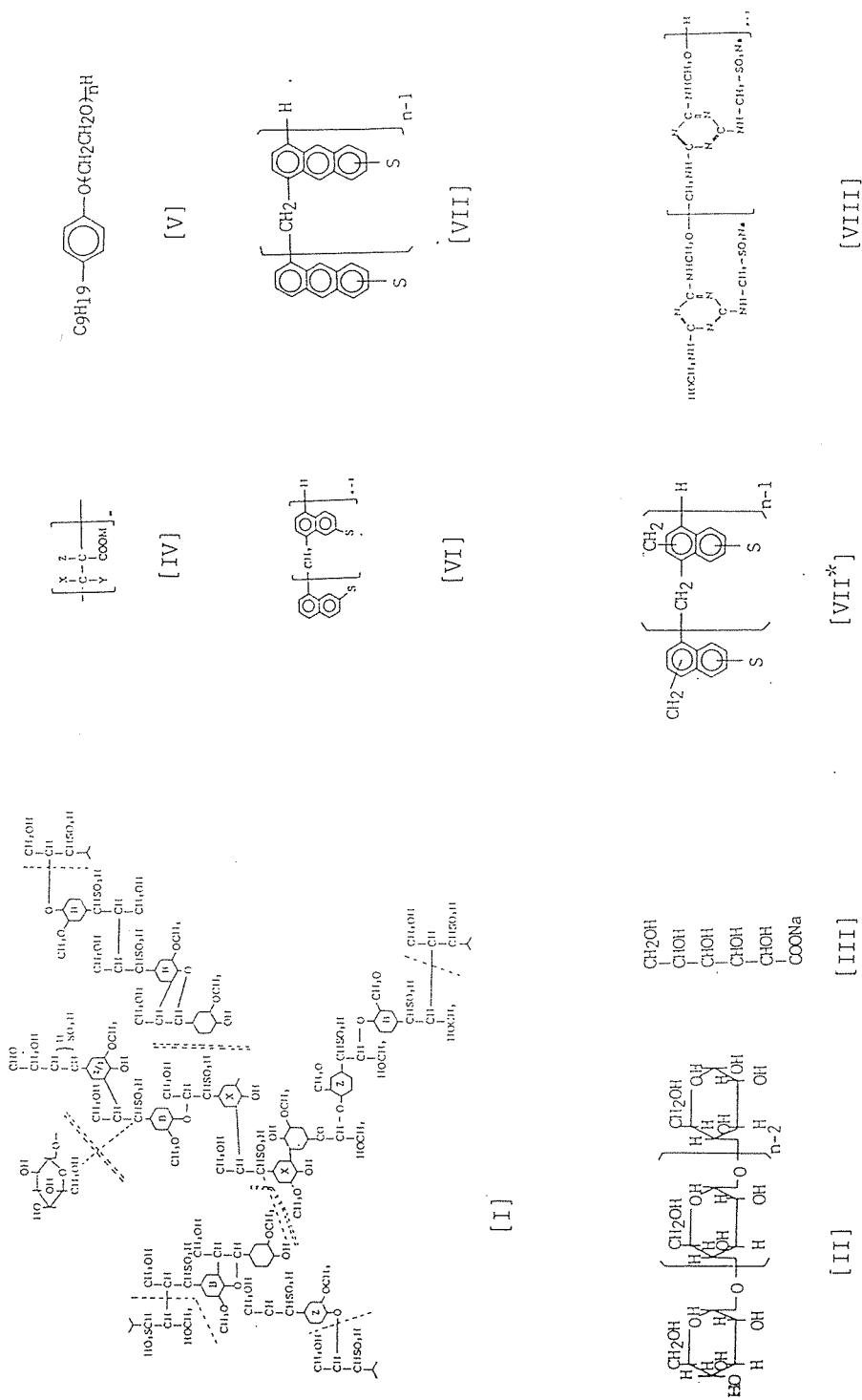


Fig. 1. The chemical structures of water reducing agents for concrete.<sup>(10)</sup>

어서 고성능 AE감수제의 국내수요가 급후 방  
 대해질 것으로 예상되므로, 지금까지 개발된  
 혼화제 중에서 가장 성능이 뛰어난 NSF계 고  
 성능유동화제를 중심으로 콘크리트용 고성능  
 AE감수제에 대한 세계적인 최근연구동향을  
 살펴보고자 하였다.

### 1. 고성능유동화제의 중요성

초고층 구조물들이 증가함에 따라서 구조재  
 료로 근간을 차지하고 있는 시멘트콘크리트에  
 요구되는 물성을 간추려 보면 다음과 같이 요  
 약된다.<sup>1, 3)</sup>

첫째 : 초고층건물의 축조를 가능하게 할 수  
 있는 압축강도가 500kg/cm<sup>2</sup> 이상되는 고강도  
 콘크리트일 것.

둘째 : 콘크리트를 고층건물까지 펌핑수송을  
 하여 시공작업의 편리를 도모할 수 있는 고유  
 동화콘크리트일 것.

셋째 : 동결융해에 대한 저항성, 각종 화학  
 약품에 대한 저항성, 수밀성 등이 우수한 고내  
 구성콘크리트일 것.

상기와 같은 콘크리트를 만들기 위한 방법  
 들로는 특수시멘트의 개발, 우수한 골재의 사  
 용, 새로운 콘크리트공법의 개발등을 들 수 있  
 지만, 이러한 접근방법에는 각기 한계성이 있  
 으므로 각종 감수제나 공기연행제, 방수제, 방  
 청제등과 같은 각종 콘크리트용 혼화제를 사  
 용하는 방법이 현실적으로 가장 널리 사용되  
 고 있다.<sup>7)</sup> 즉, 일본건축학회에서는 철근콘크리  
 트건축물의 전체적인 품질향상과 내구성 향상  
 을 목적으로 1986년 9월 JASS 5 개정시에  
 시멘트콘크리트의 단위수량을 원칙으로 하여  
 185kg/m<sup>3</sup>이하(고내구성 콘크리트는 175kg/  
 m<sup>3</sup>이하)로 규제하도록 정하여 고성능AE감수  
 제의 사용을 의무화하고 있다.<sup>8)</sup>

### 3. 콘크리트용 유동화제의 종류

현재 일반적으로 알려져 있는 시멘트콘크

리트용 분산제는 리그닌술포산계(I), 폴리  
 올계(II), 글루콘산계(III), 폴리카르본산계  
 (IV), 계면활성제계(V), 폴리알킬아릴술포산  
 계(VI), 축합방향족다환계(VII), 멜라민수지술포  
 산계(VIII) 등으로 분류되며, 그 각각의 화학  
 구조식은 그림-1과 같으며, 분산성은 그림-  
 2와 같다.<sup>9, 10)</sup>

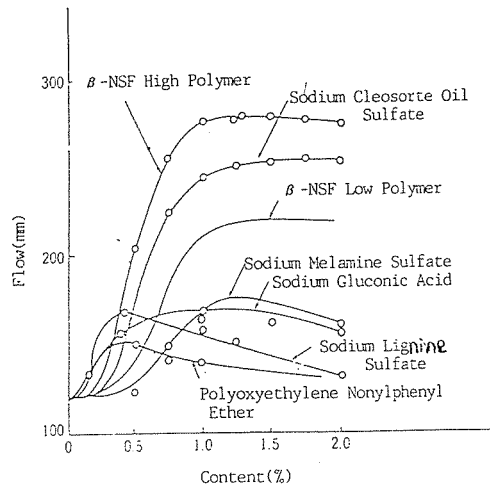


Fig. 2. The flow values of water reducing agents.<sup>1)</sup>

여기서 리그닌술포산계 감수제는 1950년대  
 부터 전세계적으로 가장 많이 사용되어 왔으  
 나 감수량이 적고(약 10%), 첨가량이 증가하  
 면 공기가 과도하게 연행되며 위응결이나 응  
 결지연현상이 격심하게 나타나는 등 여러가지  
 문제점이 야기되므로, 1970년대 부터는 점차  
 적으로 그 사용도가 줄어들고 나프탈렌술포산  
 계나 멜라민수지술포산계 고성능유동화제로  
 전환 되었다.<sup>1, 10)</sup>

폴리올계, 글루콘산계, 폴리카르본산계 분산  
 제도 1950년대 잠시 사용되었으나 공기가 과  
 다하게 연행되며, 수환반응이 심하게 지연되는  
 등 여러가지 문제점이 발생하므로 단독으로는  
 거의 사용되지 않고, NSF계 고성능감수제와  
 혼용하여 사용되고 있는 실정이다.

한편 멜라민수지술포산계 고성능감수제는

1960년대 초 서독에서 개발되었으며, NSF계 분산제는 1962년 일본에서 服部健一氏에 의해서 최초로 발견된 후 1965년경부터 PC파일등에 사용되기 시작하였다. 이와같은 분산제는 첨가량이 많아도 응결지연 및 공기량의 과다연행등 악연향이 적고, 단위수량의 대폭적인 감소(물/시멘트비의 대폭적인 저감) 또는 일정한 단위수량에서 작업성의 현격하게 증대되는 등, 일반 분산제와는 그 특성이 현저히 다르므로 그 제조목적과 기능에 따라서 Superplasticizer, High-range water reducing admixture, 고성능 유동화제등 각기 다르게 호칭되고 있다.<sup>9, 10)</sup>

이와같이 분산제는 그 화학구조식에 따라서 그 분산성이 현저히 다르게 나타나며, 그 최적첨가량도 각기 다르게 정해진다. 즉, 일반적으로 리그닌계나 폴리옥시에틸렌계 분산제는 최적첨가량이 시멘트 무게의 0.2-0.5% 정도이며 분산성이 그다지 크게 나타나지 않는다. 글루콘산계나 멜라민수지계통의 분산제의 최적첨가량은 0.5-1.2% 정도가 되며 분산성은 다른 분산제에 비하여 중간정도가 되는 것으로 나타났다. 한편  $\beta$ -NSF계 분산제는 그 축합도에 따라서 분산성과 최적첨가량이 0.5-1.0% 정도로 변하며, 다른 어떠한 분산제보다도 분산성이 월등히 크게 나타나는 것을 그림-2에서 볼 수 있다.<sup>1, 10)</sup>

#### 4. 고성능감수제의 분산기구

고성능감수제란 일정한 물/시멘트 비에서 모르터 및 콘크리트의 작업성을 일시적으로 현저히 증가시키는 혼화제나, 고성능감수제를 첨가하면 과도한 응결지연이나 공기연행 및 블리이딩의 증대 없이 단위수량을 12% 이상 감소하고도 작업성이 일정한 콘크리트를 만들 수 있는 혼화제를 말한다.

현재 시판되고 있는 고성능감수제를 화학적 성분에서 분류하면 다음과 같다.<sup>9)</sup>

\* Beta-Naphthalene sulfonate formalde-

hyde condensates

- \* Melamine sulfonate formaldehyde condensates
- \* Modified lignosulfonates
- \* Esters of sulfonic acids
- \* Salts of carboxylic/hydroxycarboxylic acids

고성능감수제를 시멘트 콘크리트에 첨가할 때 나타나는 감수효과나 유동화효과는 모두 계면활성제에 의한 분산효과로 설명할 수 있으며, 이와같은 분산효과는 콘크리트 혼합시에 시멘트가 물에 젖어서 수화물층으로 덮이게 되어 일시적으로 휴면상태(dormant stage)가 되어서 일종의 소수성 콜로이드입자라 생각되므로 분산계에 대한 DLVO이론에 의해서 보다 상세하게 설명된다.<sup>1, 7, 10, 11)</sup>

소수성 콜로이드의 안정이론(Deljagin-Landau-Verway-Overbeek : DLVO이론); 시멘트와 같이 비교적 작은 입자는 물중에서 일단 기계적으로 분산시켜도 입자가 접근하면 상호인력이 작용하여 응집체가 된다. 그러나 감수제의 대부분은 음이온계 분산제로, 물중에서 음전하를 발생하는 관능기를 수백-수백개 지니고 있으며, 감수제가 물과 함께 시멘트에 첨

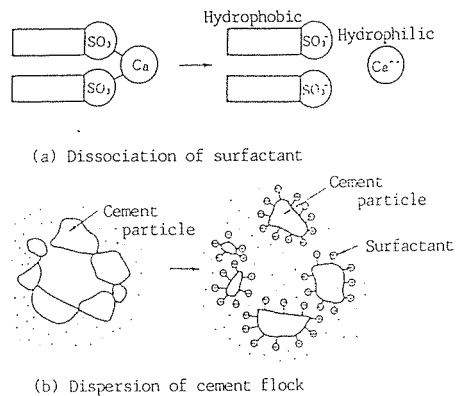


Fig. 3. Schematic illustration of adsorption of anionic surfactants.<sup>1)</sup>

가되면 그림-3과 같이 시멘트 표면에 혼화제가 흡착되어 입자표면에 음전하를 부여하게 되므로 그림-4와 같이 확산전기2중층(제타전위)이 형성된다. 이와같이 입자표면에 흡착한 분산제는 강한 음전하를 나타내어 입자들 사이에 정전기적반발력이 작용하게 되므로 시멘트 입자가 수중에 분산하게 된다. 이렇게 시멘트 입자가 분산되면 분산제의 점도 및 강복치가 저하하여 콘크리트가 유동화 된다. 한편, 이러한 분산성을 이용하여 콘크리트의 유동성을 일정하게 유지하는 대신에 감수제를 첨가하고 단위수량을 감소시키면, 분산제가 고성능 감수제 역할을 하여 고강도콘크리트를 얻을 수 있게 된다.

## 5. NSF계 고성능감수제의 연구동향

NSF계 고성능감수제는 그림-2에서 나타난 바와 같이 다른 어떠한 감수제 보다도 감수 효과가 크므로 일본을 비롯한 선진국가들에서는 다음과 같이 NSF계 감수제에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔다.<sup>1)</sup> 여기서 연구활동중 중요한 사항들만 간추려보면 다음과 같다.

服部健一은<sup>12)</sup> 1963년  $\beta$ -나프탈렌술폰산축합물나트륨염의 조성을 명확하게 알기 위하여  $\beta$ -나프탈렌술폰산축합물나트륨염을 합성하여, 종이크로마토그래피에 의해 Rf가 다른 9개의 지점으로 분리한 후, 각각 지점에 있는 축합물의 핵수를 결정하기 위하여 Zollinger 방법에 따라서 슬포크로라이드를 가하고 아세트페논 중에서 빙점강하법에 의해서 분자량을 측정하였다. 그 결과 Rf가 작을수록 분자량이 순차적으로 증가하며, 각지점에 따라서 그 구성성분은 각각 나프탈렌술폰산포름알데하이드 축합물의 1, 2, 3, ..... 9 핵체에 상당하는 것으로 확인되었다.

또한 그는  $\beta$ -나프탈렌술폰산포름알린축합물나트륨염의 2핵체 이상 각핵체의 적외선흡

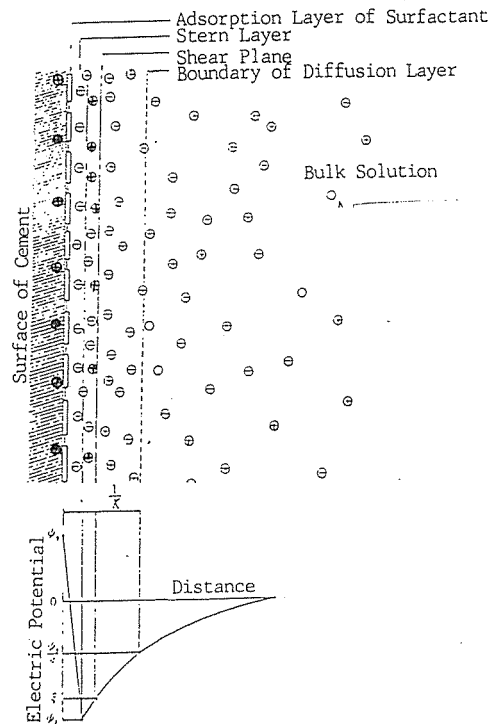
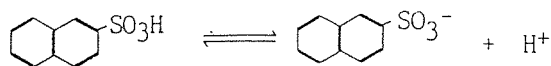
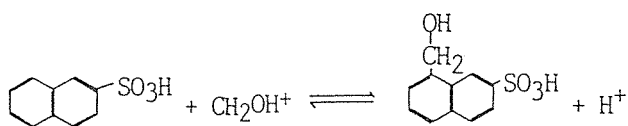
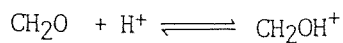


Fig. 4. The model of electric double layer produced on the cement particle with anionic surfactant adsorption.<sup>1)</sup>

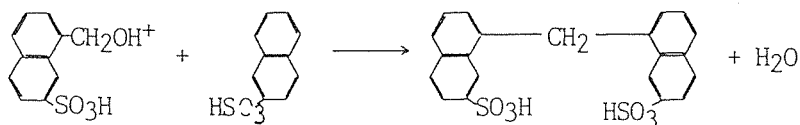
수스펙트럼을 KBr정제법으로 측정하고, 구조를 알고 있는 2치환 및 3치환 나프탈렌 유도체의 적외선흡수스펙트럼을 비교하여, NSF계 축합물의 메틸렌기 가교위치를 추정하였다. 실험결과 2핵체는 8-8' 결합으로 이루어져 있으며, 3핵체 이상에서 메틸렌 가교는 술폰산기를 포함하지 않는 나프탈렌핵의 5와 8위치에서 가교되므로, 분기가 없는 직쇄구조가 됨을 확인하여 그림-5와 같이 NSF계 축합물 구조의 모델을 제시하였다.<sup>13)</sup> 특히 1963년에는  $\beta$ -나프탈렌술폰산포름알린축합물 나트륨염의 각 핵체수에 따른 제 I, II, III 흡수대의 최대흡수파장 및 그파장에서의 분자흡광계수의 관계를 명확히 하였다. 즉 제 I, II 흡



[I]

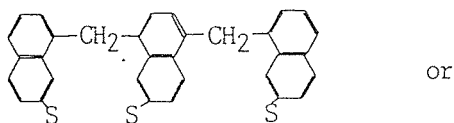


[II]

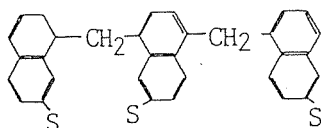


[III]

(a) NSF Dimer

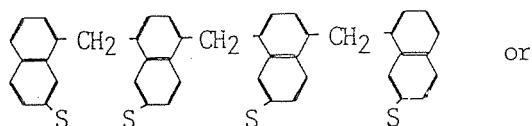


[I]

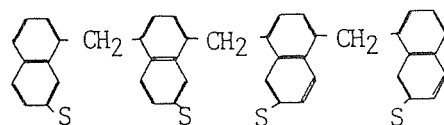


[II]

(b) NSF Trimer



[I]



[II]

(c) NSF Tetramer

Fig. 5. The reaction mechanism and expected models of  $\beta$ -NSF<sup>14, 15)</sup>

수대의 최대과장에서 분자흡광계수와 핵수간에는 1핵체 이상에서 직선관계의 식이 성립하고, 제Ⅲ 흡수대에서는 2핵체 이상에서 근사적으로 직선관계가 성립한다. 또한 제Ⅰ 흡수대의 최대흡수과장과 핵수의 관계는 용해도와 핵수의 관계에 유사하고, 1핵체로부터 메틸렌가교에 의해서 2핵체가 되면 용해도가 3배이상으로 현저히 증가하는 것은  $\pi$ 형수 소결합이 형성하기 때문으로 발표하였다.<sup>14)</sup>

1964년 服部健一은<sup>14)</sup> 황산존재하에서  $\beta$ -나프탈렌술폰산 2핵체 생성반응에 대하여, 포름알데하이드 소비량을 측정하여 반응속도상수를 구하고, 활성화에너지를 측정하여 전체속도식을 다음과 같이 제시하였다.

무촉매 경우  $V_0 = k_0[\beta\text{-나프탈렌술폰산}][\text{포름알데하이드}][\text{H}^+]^{1-2}$

산촉매 경우  $V_1 = k_1[\beta\text{-나프탈렌술폰산}][\text{포름알데하이드}][\text{H}_2\text{SO}_4]^{0-1}$

즉 본반응은  $[\text{H}^+]$ 의 대소에 따라서 반응차수가 변화하는 것을 알 수 있다. 또한 활성화에너지는 산촉매 존재하에서는  $29.2\text{kcalmol}^{-1}$ , 무촉매하에서는  $25.5\text{kcalmol}^{-1}$ 로 전자가 약간 컸다. 율속단계는 미해리  $\beta$ -나프탈렌술폰산에 메틸 양이온이 공격하는 반응으로 추론하였으며,  $[\text{H}^+]$ 에 의한 반응차수의 변화를 설명하였다. 한편, 합성시에 예상되는 부반응 문제는 다음과 같은 것이 있는 것으로 주장하였다.

- (1)  $\beta$ -NS의 가수분해
- (2)  $\text{CH}_2\text{O}$ 의 황산에 의한 소비반응
- (3)  $\text{CH}_2\text{O}$  수용액중 메탄올에 의한 디메틸포르말린 생성
- (4) 3핵체 이상의 축합물 생성

1976년 服部健一은<sup>11)</sup>  $\beta$ -나프탈렌술폰산축합물 각핵체의 기본물성과 분산성과의 관계에서, 2핵체 이상에 1핵체를 가하면, 2-4핵체 축합물에서는 상호작용이 적지만, 5, 6, 7핵체 축합물에서는 핵체수가 증가함에 따라서 분산성이 현저히 증가되고, 중합도가 상승함에 따라서 기포성과 안정성이 저하한다고 발표하였다.

한편 1981년 F.Basile등<sup>16)</sup>은 GPC를 이용하여, NSF계 축합물을 축합도별로 분류함으로써, 시멘트페이스트의 유동성은 나프탈렌축합물의 모노머 함량에 따라서 그림-6과 같이 시멘트페이스트의 유동성이 감소하는 반면, 수평균분자량이 600정도로 될때 까지 분자량의 증가에 따라서 유동성도 그림-7과 같이 증가됨을 발표하였다.

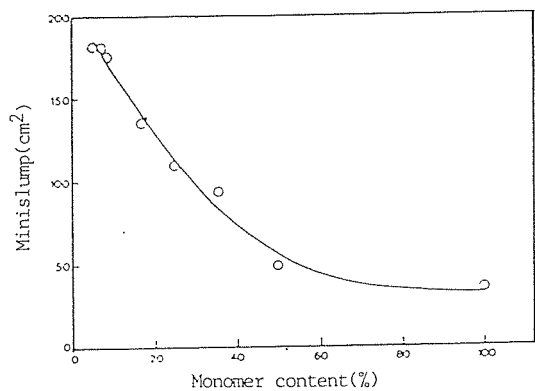


Fig. 6. Effect of monomer content in the condensation product on the fluidity (mini-slump) of the cement pastes.<sup>11)</sup>

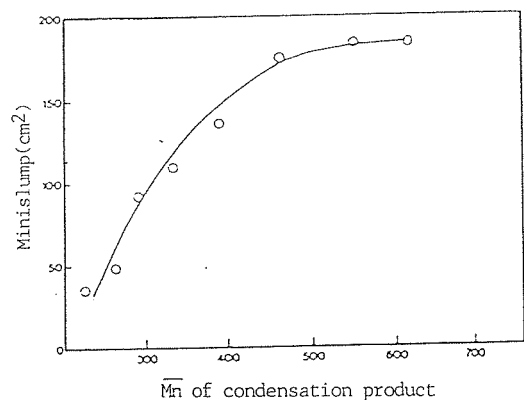


Fig. 7. Effect of Mn of the condensation product on the fluidity (mini-slump) of the cement pastes.<sup>11)</sup>

M.Colleparidi 등<sup>17)</sup>은 콘크리트용 고성능유동 화제로 사용되는 나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물의 축합도를 점도로 추정하여, 축합물의 축합도가 시멘트 혼합물의 유동성에 영향을 주며, NSF계 축합물 28%용액의 점도가 적어도 7 centistokes 정도되는 분자량이 큰 축합물은 점도가 3.5 centistokes 정도되는 저분자량 축합물보다 시멘트 페이스트의 유동성을 크게 증가시킨다. 이러한 현상은 입체적인 장애에 원인이되는 고분자의 흡착과 제타전위에 관계가 있는 것으로 보인다. 모르터의 압축강도 또한 유동화제를 2.0% 이상 사용한 시료의 1일 이내 강도를 제외하고는 모두 축합도 증가에 따라서 강도도 증가한다고 발표하였다.

1986년 G. Ferrari 등<sup>18)</sup>은  $\beta$ -나프탈렌술폰산포름알린축합물나트륨염의 평균분자량이 6000-8000 정도 되는 고분자가 가장 좋은 유동성을 나타내며, 분자량이 8000 이상이 되면 유동성이 감소되거나 증가되지 않는다. 또한 이러한 현상은  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , 알칼리함량과 시멘트 입도분포등과 관계가 있는 것으로 보인다고 발표하였다.

1986년 F. Basile 등<sup>19)</sup>은 NSF계 축합물의 축합반응시간별 수평균분자량을 GPC를 이용하여 표 1과 같이 측정하고, 그림-8, 그림-9, 그림-10에서 나타난바와 같이 수평균분자량이 증가함에 따라서 시멘트 입자에 NSF계 고성능감수제의 흡착되는 량과 제타전위가 증가되며 시멘트페이스트의 유동화효과가 증가되는 것을 발표하였다. 그러나 이러한 증가효과는 수평균분자량이 600 이상되면 현저히 둔화된다. 또한 수평균분자량이 290 정도되는 축합물 첨가량이 증가되면 모르터에 연행된 공기량도 증가되지만, 공기연행량은 축합물의 분자량이 증가함에 따라서 점차적으로 감소되는 수평균 분자량이 600 정도될 때 일반 모르터와 같은 정도의 공기가 연행된다고 발표하였다.

또한 축합물의 분자량이 증가함에 따라서 초기단계의 시멘트 수화반응이 감소되고 후기 단계수화반응이 증가된다. 여기서 초기단계 수

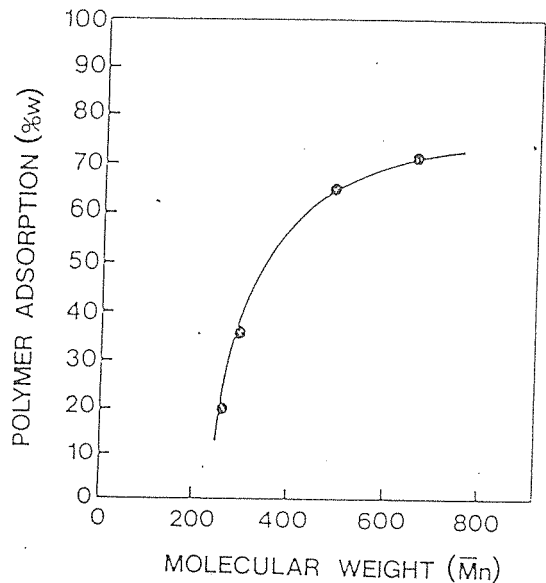


Fig. 8 Adsorption of Naphthalene sulfonate polymers on cement paste as a function of the Number Molecular Weight( $\bar{M}_n$ ) of polymer.<sup>14)</sup>

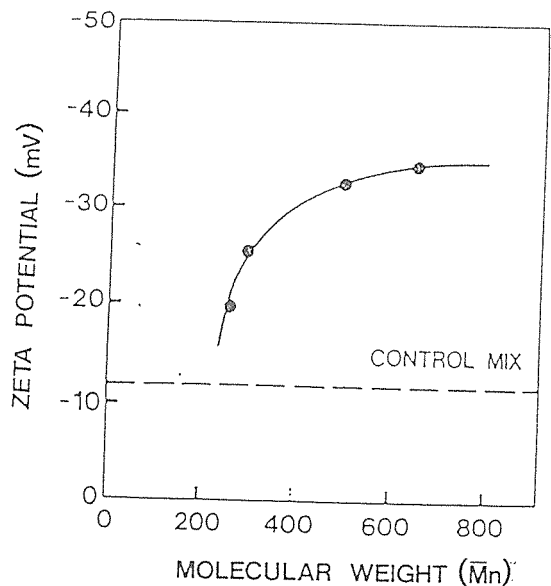


Fig. 9 Zeta potential of cement pastes with and without Naphthalene sulfonate polymers of different Number Molecular Weight( $\bar{M}_n$ ) of polymer.<sup>14)</sup>



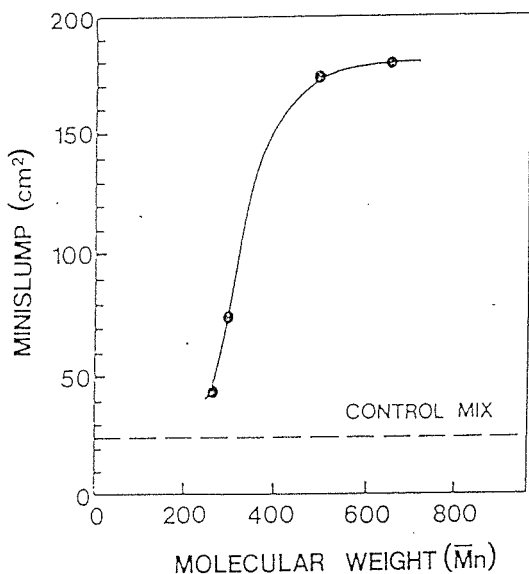


Fig. 10. Minislump of cement pastes prepared with and without Naphthalene sulfonate polymers of different Number Molecular Weight( $\bar{M}_n$ ) of polymer<sup>14)</sup>

Table 1. Number average molecular weight of different samples of condensed naphthalene sulfonate.<sup>14)</sup>

Condensation time(hrs)	$\bar{M}_n$
2	260
4	290
10	480
14	640

화반응이 지연되는 효과는 시멘트 입자에 축합물이 잘 흡착되기 때문으로 보이며, 슬럼프로스에 좋은 영향을 미치는 것으로 보인다. 후기 수화반응단계의 증가는 축합물의 분자량이 증가됨에 따라서 제타전위가 커져서 시멘트 입자가 잘 분산되기 때문으로 보인다고 주장하였다.

또한 1989년 J. C. Cunningham 등<sup>20)</sup>도 고

성능 LC를 사용하여 나프탈렌술포산포름알데하이드축합물의 분자량을 측정하여 본 결과 1,800-780,000 정도 범위로 분포되어 있으며, 흡착실험결과 분자량이 클수록 흡착량이 많고, 시멘트 무게의 0.5-0.7% 정도로 첨가하면, 분자량이 12,000이상되는 고분자들은 거의 모두 흡착되었다고 보고하였다.

우리나라에서는 盧載星教授가 국내에서 처음으로 NSF계 분산제를 개발하여 1985년 국내특허(대한민국 발명특허 제19267호)<sup>21)</sup>를 획득하였으며, 1987년에는 NSF계 콘크리트용 고성능 유동화제가 시멘트의 수화응결과 유동화효과등에 미치는 영향에 관한 연구논문을 여러편 발표하였다.<sup>22, 23)</sup> 특히 그는 1990년대에 들어서면서부터 산업체와 공동으로 NSF계 고성능유동화제에 대한 연구를 활발하게 진행하여, 독자적인 국내기술로 고성능AE 감수제를 생산하여, 고유동화콘크리트 및 고강도콘크리트를 실용화 하는 데 많은 기여를 하고 있다.<sup>4, 5, 6)</sup>

## 6. NSF계 고성능유동화제의 분산기구

Kondo<sup>24)</sup>에 의하면 분자끝에만 친수성(-SO<sub>3</sub>Na)를 지니고 있는 type I 음이온 계면활성제가 시멘트페이스트에 첨가되면, 분산제 첨가량이 어느 농도까지는 그림 11에서 (a<sub>1</sub>)과 같이 시멘트 입자 표면에 옆으로 눕혀진 상태로 거칠게 흡착되지만, 어느 농도가 넘도록 분산제가 첨가되면 (a<sub>2</sub>)와 같이 분산제가 수직으로 배향하여 치밀하게 흡착된다. 따라서 이농도 이상에서 시멘트 입자는 거의 완전히 소수화 되므로 수화반응이 급격히 지연된다. 이때 분산제 첨가량을 더욱 증가하면 (a<sub>3</sub>)과 같이 2분자층이 형성되며, 수화반응이 더욱 지연된다고 생각된다. 그러나 분자구조 중간중간에 친수성기를 가지고 있는 type II와 같은 음이온계면활성제는 시멘트 입자표면에 평면적으로 흡착되어 계면활성제의 농도가 증가됨

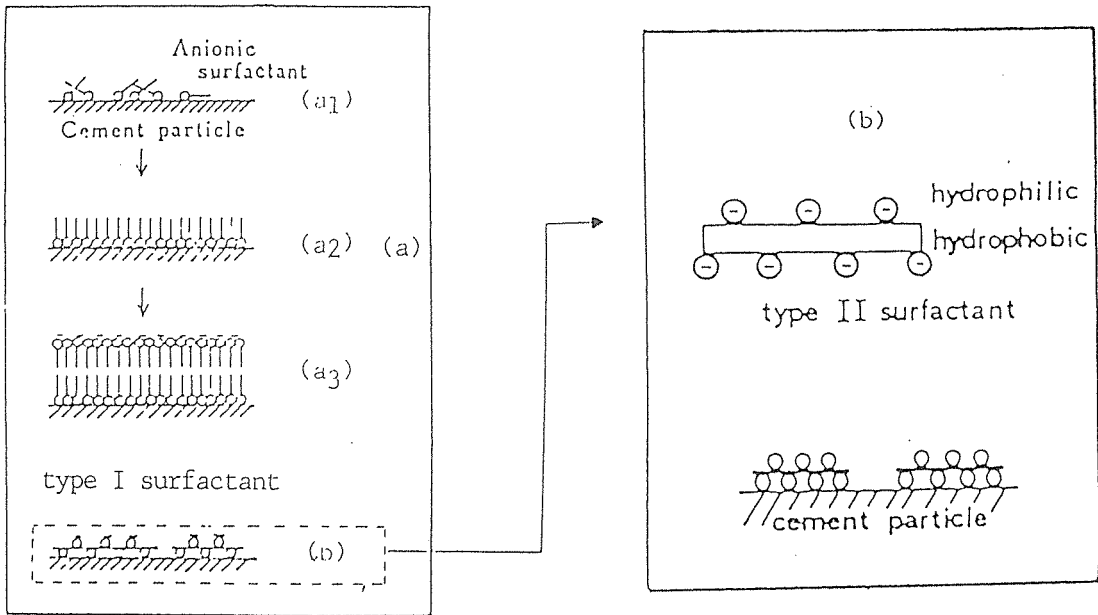


Fig. 11 Schematic illustration of adsorption of anionic surfactants on the cement.<sup>25)</sup>

에 따라서 수화반응지연이 서서히 증가된다고 주장하였다.<sup>24, 25)</sup>

또한 Kondo는 슬폰화된 나프탈렌 모노머는 type I 음이온계면활성제에 속하며, 임계농도는 약 0.3-0.4% 정도이고, 시멘트의 수화반응과 시멘트 페이스트의 유동성에 영향성을 주지 않으며, 시멘트 입자에 흡착이 거의 되지 않고 제타전위도 크게 변화시키지 않는다. 반면,  $\beta$ -나프탈렌슬폰산포르말린축합물은 type II 음이온계면활성제에 속하며, 축합물 첨가량이 증가함에 따라서 시멘트 페이스트의 유동성이 증가한다. 축합물 첨가효과는 첨가량 증가와 후첨가 법이 보다 크게 나타나며, 시멘트 무게의 0.25-0.5% 축합물을 첨가하는 것이 뚜렷한 수화지연현상이 없이 분산효과를 최대로 얻을 수 있다. 첨가량을 1-1.5% 로 하면 유동성이 더이상 크게 증가되지 않으며, 지연효과가 현저히 크게 나타난다고 발표하였다.<sup>24)</sup>

한편, 坂井悦郎<sup>25)</sup>은 계면활성제에 의한 시

멘트수화반응 지연현상을 소수기 쇠장이 짧은 방향족슬폰산나트륨은 시멘트 수화반응을 늦추지 않지만, 소수기 쇠장이 어느 정도 이상되는 것은 수화반응을 늦추기 때문으로 주장하였다.

또한 E. Sakai<sup>26)</sup>은 방향족슬폰산나트륨염이 존재하면 시멘트에 석고가 존재하든 안하든  $C_3A$ 의 수화반응이 지연되며, 지연되는 정도는 방향족슬폰산나트륨염의 구조에 따라서 다르게 나타난다. 즉, 소수성기가 짧고 친수성기가 말단에만 있으면 지연효과가 적고, 소수성기가 길으면  $C_3A$ 와 그 수화물에 강하게 흡착되기 때문에 초기 및 장기 수화반응이 지연된다. 소수성기가 길이나 친수성기가 여러개 부착되어 있는 것은 초기수화반응은 지연시키지 않으나 후기단계수화반응은 현저히 지연된다고 발표하였다.

그리고 坂井悦郎<sup>25)</sup>은 시멘트의 주요광물인  $3CaO \cdot Al_2O_3$ 는 유기화합물이 존재하에서

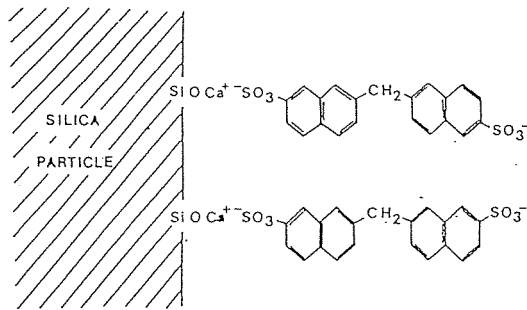


Fig. 12 Model of the adsorption of a NSF anion on the surface of a silica fume particle in basic aqueous solution containing calcium ions.<sup>19)</sup>

수화반응이 진행하면 유기화합물을 함유한 층상화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 실제로 시멘트에서는 석고가 존재하므로, 이와같은 층상화합물이 형성하는 경우는 적을 것으로 생각되기 때문에, 혼화제의 대부분은 고체 표면에 흡착되는 것으로 생각된다고 발표하였다. 또한 칼슘실리케이트와 그 수화물은 단지 그 표면에서만 유기화합물을 흡착하지만,  $C_4A_n$ 과 같은 칼슘알루미네이트 화합물은 유기화합물과 착물을 형성한다. 따라서 알루미늄산칼슘( $C_3A$ )은 고성능감수제 분자를 신속하게 흡착하지만, 시멘트 수화반응 초기의 수시간 후에 생성되는 칼슘실리케이트는 혼화제 분자를 극히 적은량 밖에 흡착하지 않는다고 주장하였다.<sup>26)</sup>

또한 1986년 M. Buil등<sup>27)</sup>은 실리카흙 입자 표면에 폴리나프탈렌술폰산염 음이온이 고정되는 모델은 그림-12와 같다고 발표하였다. 즉 실리카표면의 실라놀기( $Si_3OH$ )는 용액의 pH가 높으면  $Si_3O^-$ 로 이온화 되며,  $-Ca^{2+}$  이온들은  $Si_3O^-$ 기와 연결되어 부분적으로 양전하를 나타내는  $Si_3OCa^+$ 가 된다.

이와같이 형성된  $Si_3OCa^+$  양이온은 음이온을 나타내는 NSF 유동화제의 흡착점으로 작용한다. 이때 유동화제가 함유하고 있는 음이온중  $Si_3OCa^+$ 과 결합하지 않은 부분은 여전히

음이온을 나타내므로 NSF가 실리카흙 입자에 흡착되면 음전하가 커지는 것으로 생각된다. 이와같이 칼슘이온은 시멘트 입자에 유기혼화제를 흡착시키는데 anchoring joint로 작용한다. 즉, Iler에 의하면 입자표면에 있는  $Si_3O^-$ 는 다른 입자의  $Ca^{++}$ 이온들과 결합하여  $Si_3O-Ca-Si_3O$ 를 형성하면서 응고된다. 또한  $Ca^{++}$ 이온을 매개하여 유기분자가 시멘트 입자표면에 흡착하고 입자를 소수화하므로 수화반응이 지연된다고 생각된다고 발표하였다.<sup>25)</sup>

## 7. NSF계 고성능유동화제의 문제점

고성능감수제로서 요구되는 사항을 간추려 보면 다음과 같다. (1) 고분산성, (2) 저공기연행성, (3) 저수화지연성, (4) 저부식성, (5) 시멘트와 비반응성, (6) 내알칼리성, (7) 부착강도 저하성이 없는 것, (8) 내열성, (9) 생분해가 양호하여 비축적성, (10) 안정성이 높고 무공해성일 것 등이다. 한편, Gu Dezhen등<sup>28)</sup>은 NSF계 고성능 감수제가 시멘트 수화반응 및 콘크리트의 물성에 미치는 영향을 다음과 같이 요약하였다.

- (1) 시멘트의 최초 초기수화반응속도를 가속시킨다.
- (2) 초기단계의 수화속도를 지연시키며, 중기 및 후기 수화반응을 약간 지연시킨다.
- (3) 시멘트 수화물로부터 결정으로의 전환을 지연시킨다.
- (4) 시멘트 재질에서의 공극분포를 개선한다.
- (5) 모세관 공극의 크기를 감소시킨다.

이와같이 NSF계 고성능감수제는 상기한 요구조건에 대부분 충족되며, 다른 감수제에 비하여 감수 혹은 유동화 효과가 월등하게 크므로, NSF계 감수제의 수요는 점차적으로 증가되고 있다.

그러나 고성능감수제는 기존 일반 감수제에 비하여 상기한 바와 같은 장점이 있지만, 아직도 해결하지 못한 기술적인 과제로는 다음과

같은 것들이 있다. 즉 고성능감수제는 첨가후 슬럼프 감소가 크기 때문에 공사현장에서의 유동화제 투입작업을 위한 요원배치, 첨가량의 관리, 레미콘차의 고속교반에 의한 경음등 많은 문제점이 있으며, 연행된 공기의 안전성이 부족하여 내동해성과 강도등이 저하되고, 콘크리트의 응결지연에 따른 표면처리와 초기강도 발현등에서 문제가 있다.<sup>4, 9, 29)</sup>

따라서 현재 일본에서는 종래의 AE제 및 AE감수제와 같이 콘크리트용 혼화제를 공장에서 레미콘 믹서에 직접 투입할 수 있고, 통상 콘크리트에 비하여 감수율이 18-20% 정도되며, 슬럼프 감소가 적은 고성능AE감수제 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>8, 9)</sup>

## 8. 고성능AE감수제의 최근 연구동향

고성능감수제가 나타내는 상기와 같은 단점들을 보완하기 위한 방안으로서 다음과 같은 방법들이 제안되었다<sup>9)</sup>

- (1) 혼화제의 후첨가하는 방법
- (2) 지연제 병용하여 사용하는 방법
- (3) 유동화제의 순차적인 첨가하는 방법
- (4) 분산능력이 낮은 분산제의 과잉첨가하는 방법
- (5) 과립상 유동화제 첨가하는 방법
- (6) 저 C<sub>3</sub>A 함유 시멘트 사용하는 방법
- (7) 반응성고분자를 사용하여 분산제의 분산력을 제어하는 방법
- (8) 정제 리그닌술폰산염 및 폴리카르본산을 사용하는 방법

이와같은 여러가지 방법중 반응성고분자물질의 서방에 의한 분산력 제어방법이 가장 활발하게 연구되고 있는 실정이므로, 이에 관하여 보다 깊이 살펴보면 다음과 같다.

그림 -13은 분산제에 부착되어 있는 관능기에 따라서 시멘트 입자에 흡착되는 현상을 모

형으로 나타낸 것이다. 일반적으로 분자쇄중에 -COOH기가 여러개 부착되어 있는 폴리카르본산계 분산제는 -SO<sub>3</sub>H기가 부착되어 있는 술폰산계 분산제와 흡착되는 형태가 다르며, 술폰산계 분산제 보다 흡착력이 강하고 전하 부여력이 큰 것으로 나타났다.

이와같은 현상때문에 카르본산계 분산제를 콘크리트를 첨가하면 시멘트 수화반응 지연성과 공기연행량, 콘크리트의 분산력, 슬럼프보지력 및 블리이딩량이 크게 증가되는 반면, NSF계 계면활성제를 콘크리트에 첨가하면 수화반응 지연성과 공기연행량이 크게 감소하며 슬럼프 경시변화가 큰 것으로 나타난다. 따라서 관능기가 다른 상기와 같은 두물질을 적당히 혼합하여 혼합계를 만들면, 그림 -14에서 실선으로 나타난 것과 같이 콘크리트의 제반물

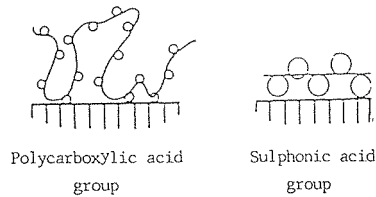


Fig. 13 Adsorption types of surfactants.<sup>1)</sup>

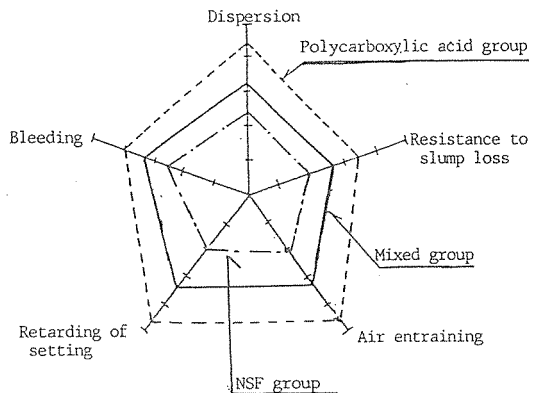


Fig. 14 The physical properties of concrete according to the functional group of surfactants.

성이 좋은 방향으로 개선되는 것으로 알려졌다.<sup>1), 11), 19)</sup>

또한 카르복시산기가 부착되어 있는 반응성고분자를 NSF계 고성능감수제에 첨가하여 사용하면, 그림-15에서와 같이 시멘트분산제의 전구체인 수불용성 미세입자인 반응성고분자가 콘크리트중에서 가수분해반응에 의해서 서서히 수용성고분자로 전화하여 분산성을 발휘한다. 이러한 서방기구는 다음 4단계로 진행되는 것으로 보고되었다.<sup>30)</sup>

Step I : 시멘트와 물과 수화반응에 의해서 OH음이온이 발생한다.

Step II : OH음이온이 고분자 표면에 있는 무수물부분을 공격한다.

Step III : 무수물부분이 가수분해하여 카르복시산형 분산제로 되어 용해한다.

Step IV : 카르복시산형 분산제가 시멘트 입자 표면에 흡착하여 분산에 기여한다.

이때 반응성고분자의 서방속도는 산무수물 알킬기의 종류, 입경 및 첨가량의 최적화에 따라서 용이하게 제어된다.<sup>30)</sup>

끝으로 이와같이 모든 특성에서 월등히 우수한 고성능AE감수제가 개발되면, 다음과 같은 사항들에 관하여 면밀히 검토한 후 콘크리

트 현장에 투입하여야만 무리가 없음을 첨부한다.

고성능AE감수제를 실용화 하는데 요하는 선결과제.<sup>5)</sup>

- (1) 고성능AE감수제를 사용한 콘크리트의 기본적인 성질 및 실제 제조·시공에 있어서 특성 및 거동을 충분히 파악할 것.
- (2) 고성능AE감수제를 사용한 콘크리트에 관한 사용재료, 조합, 제조·시공방법등의 영향에 관한 데이터를 충분히 축적할 것.
- (3) 고성능AE감수제는 종래의 AE감수제등과 비교하여, 사용량도 많고, 감수성도 크기 때문에 통상 콘크리트의 경우 이상으로 면밀한 제조관리를 할 것.
- (4) 고성능AE감수제의 특징인 『고감수·저슬럼프 감소』에 대한 품질관리를 정하여, 각종 혼화제 개발목표 및 선정기준을 명확히 할 것.

따라서 盧載星教授 연구팀은 NSF계 고성능 감수제에 관한 이제까지의 연구결과를 바탕으로 하여, H사와 공동으로 아크릴계 반응성고분자를 이용한 고성능AE감수제에 관한 연구를 활발하게 진행하고 있으며, 조만간 외국제품에 손색이 없는 국산 고성능AE혼화제를 개발하여 시멘트콘크리트업계에 새로운 활로를 제시하게 될 것이다.

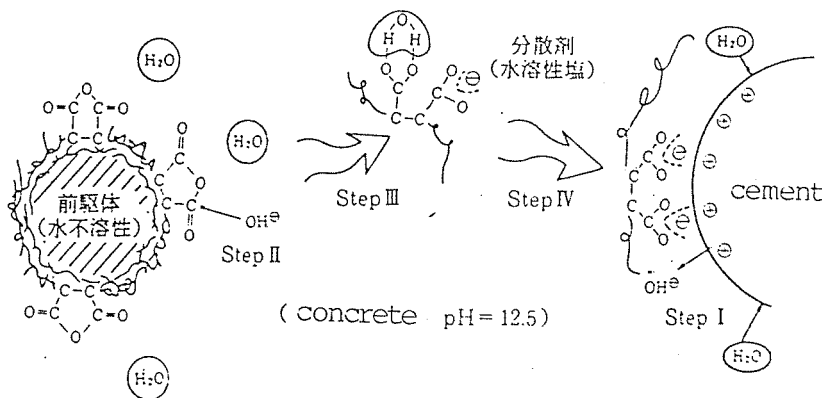


Fig. 15 The reaction mechanism of reactive-polymer surfactant.<sup>1)</sup>

## 참 고 문 헌

- 1) シーエムシ 編集部：新 コックリート用  
混和材料, 技術と市場, 1988. 日本
- 2) M.R. Rixom : Chemical Admixtures for  
Concrete, LONDON E. & F. N. SPON  
LTD, 1978, England.
- 3) 羽原俊祐 ; 세멘트-低水세멘트比의  
限界と高強度코크리트用세멘트  
의可能性一, 月刊 生코크리트, Vol.  
9, No. 11, Nov. 1990, pp. 92-107.
- 4) 盧載星, 南在賢, 尹錫天, 金武漢 : 유동화  
콘크리트의 유동화 성능 및 강도성상에  
관한 실험적 연구, 아직 굳지 않은 콘크  
리트의 유동화성상을 중심으로, 대한건축  
학회 추계학술발표 논문집, 6권 2호  
(1986).
- 5) 盧載星, 南在賢, 尹錫天, 金武漢 : 유동화  
콘크리트의 유동화 성능 및 강도성상에  
관한 실험적 연구, 경화 콘크리트의 물성  
을 중심으로, 대한건축학회 추계학술발표  
논문집, 6권 2호(1986)
- 6) 盧載星, 南在賢, 尹錫天, 金武漢 : 고성능  
감수제를 사용한 콘크리트의 고강도 특성  
에 관한 실험적 연구, 강모래·강자갈을  
사용한 경우, 대한건축학회추계학술발표  
논문집, 7권 1호(1987).
- 7) 笠井芳夫外 8人 ; 코크리트의改質材  
料의展開, 세멘트·코크리트, N.  
500, Oct. 1988, pp. 130-165.
- 8) 清水昭之, 山本幸雄 ; 高性能 AE減水劑의  
使用의現狀, 月刊 生코크리트, Vol.  
9, No. 11, Nov. 1990, pp. 68-75.
- 9) 長彦重義 ; 高性能 AE減水劑의現狀と課  
題, 코크리트工學, Vol. 28, No. 6,  
June 1990, pp. 5-15.
- 10) 服部健一 ; 特殊減水劑의物性と高強度發  
現機構, 코크리트工學, Vol. 14, No.  
3, March 1976, pp. 12-19.
- 11) 中島浩二 ; 高性能 AE減水劑開發의動向,  
月刊 生코크리트, Vol. 9, No. 5,  
May, 1990, pp. 30-37.
- 12) 服部健一, 谷野幸雄 :  $\beta$ -나프타리소스  
르포산의폴마리소縮合物의나트리  
움鹽의各組成分의 퍼퍼크로마토크  
라フィー타よる單離および分子量의測  
定, 工業化學雜誌 第66卷 第1號 1963,  
pp. 55-58.
- 13) 服部健一, 谷野幸雄 :  $\beta$ -나프타리소스  
르포산의폴마리소縮合物의나트리  
움鹽의赤外吸收스팩투르, 工業化學  
雜誌 第66卷 第1號 1963, pp. 65-69.
- 14) 服部健一, 大田明, 前田洋 :  $\beta$ -나프타리  
소스르포산と폴마알라히드의初  
期縮合(1核體生成)의反應速度, 工業化學  
雜誌 第67卷 第9號 1964, pp. 91-98.
- 15) 服部健一, 小西一生 :  $\beta$ -나프타리소스  
르포산의폴마리소縮合物의나트리  
움鹽의赤外吸收스팩투르타よる構造  
推定, 工業化學雜誌 第66卷 第1號 1963,  
pp. 59-64.
- 16) F. Basile, S. Biagini, G. Ferrari and M.  
Colleparidi : EFFECT OF CONDENSATION  
DEGREE OF POLYMERS  
BASED ON NAPHTHALENE ON  
FLUIDITIES OF CEMENT PASTES,  
8th International Congress, 1986, Vol.  
VI.
- 17) M. Colleparidi, M. Corradi and M.  
Valente : Influence of Polymerization  
of Sulfonated Naphthalene Condensate  
and its Interaction with Cement, ACI  
SP 68-27, 1981, pp. 485-498.
- 18) G. Ferrari, F. Basile, A. Dal Bo and A.  
Mantoni : THE INFLUENCE OF THE  
MOLECULAR WEIGHT OF BETA-

NAPHTHALENESULFONATE  
BASED POLYMERS ON THE RHEO-  
LOGICAL PROPERTIES OF CEMENT  
MIXES, *il cemento* 4/1986, pp. 445-  
454.

- 19) F. Basile, S. Biagini, G. Ferrari and M. Collepardi : PROPERTIES OF CEMENT MIXES CONTAINING NAPHTHALENE SULFONATED POLYMERS OF DIFFERENT MOLECULAR WEIGHT, 8th International Congress, 1981, Vol. VI, pp. 264-268.
- 20) J. C. Cunningham, B. L. Bury and T. Gregory : ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SULPHONATED MELAMINE FORMALDEHYDE CONDENSATES BY HIGH PERFORMANCE SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 19, 1989, pp. 919-926.
- 21) 盧載星 : 시멘트 분산제 조성물, 대한민국 발명특허 제19267호, 1985.
- 22) 盧載星, 南在賢, 尹錫天, 金武漢 : 유동화 콘크리트의 유동화 효과 및 성능에 관한 실험적 연구, 시멘트 페이스트 몰탈의 경우, 대한건축학회 추계학술발표 논문집, 7집 1호(1987).
- 23) 盧載星, 洪性秀 : 시멘트의 수용응결에 대한 Sodium Naphthalein Sulfonate Formaldehyde 축합물의 영향에 관한 연구, 공업교육연구소 논문집, Vol. 10, No. 1, 55-60,(1987).
- 24) M. COLLEPARDI, M. CORRADI, G. BALDINI and M. PAURI : Influence of sulfonated naphthalene on the fluidity of cement pastes, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. III, pp. VI.
- 25) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正一, 近藤連一 : 세멘트의 초기水和反應たおよぼす芳香族スルポソ酸ナトリウムの影響, 日化 No. 2, 1977, pp. 208-213.
- 26) E. Sakai, K. Raina, K. Asaga, S. Goto and R. Kondo : INFLUENCE OF SODIUM AROMATIC SULFONATES ON THE HYDRATION OF TRICALCIUM ALUMINATE WITH OR WITHOUT GYPSUM, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 10, 1980.
- 27) M. Buil, P. Witier, F. de Larrard, M. Detrez and A. M. Paillere : Physicochemical Mechanism of the Action of the Naphthalene Sulfonate Based Superplasticizers on Silica Fume Concretes, ACI SP 91-46, 1986, U.S.A., Vol. 2, pp. 959-971.
- 28) Gu Dezhen, Xiong Dayu and Lu Zhang : Model of Mechanism for Naphthalene Series Water-Reducing Agent, ACI JOURNAL, September-October 1982, pp. 378-386.
- 29) 廣島地區生コンクリート協會同組合技術委員會 ; 高性能 AE減水劑使用コンクリートの實用化 實驗, 月刊 生コンクリート, Vol. 9, No. 6, Jun. 1990.
- 30) 騰生命, 田中秀輝, 飯塚正則, : 세멘트 技術年報, 39, 81, 1985.