

알카리성 분위기에서 소석고의 수화에 미치는 카르복실산의 영향

이 승 현

군산대학교 재료공학과
(1994년 5월 12일 접수)

Effect of Carboxylic Acid on the Hydration of Plaster of Paris under Alkalinity

Seung-Heun Lee

Dept. of Materials Sci. and Eng., Kunsan Nat. Univ.

(Received May 12, 1994)

요 약

유기혼화제를 첨가했을 때 소석고의 수화지연기구에 대해서는 여러가지 이론이 제시되고 있지만 그 원인에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지고 있지 않다. 본 실험에서는 착염화학적 전지에서 수화지연기구를 규명할 목적으로 소석고에 분자구조가 다른 카르복실산을 알카리성 분위기에서 첨가했을 때의 착체형성이 수화응결에 미치는 영향을 고찰하였다. 소석고의 응결은 oxalic acid를 제외하고 지연되었고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 5 wt% 첨가한 알카리성 조건에서는 중성조건일 때 보다도 4배 이상 지연되었다. 알카리성 조건에서의 지연효과는 관능기인 COOH와 OH의 수가 많고 탄소 chain의 길이가 길수록 컸다. 즉 착체형성능력이 클수록 응결지연효과가 있었다. 따라서 알칼리성 분위기에서의 응결지연기구는 착체형성능력이 있는 카르복실산이 제에 존재하는 칼슘이온과 반응하여 착체를 형성하므로써 칼슘이온이 수화에 이용되기보다는 착체형성에 소모되었기 때문이다. 이러한 착체의 존재는 용액에 대한 전기전도도 측정과 고체에 대한 적외선흡광분석에 의해 확인하였다.

ABSTRACT

Although various theories have been presented on the mechanism of setting retardation of plaster in addition to organic admixtures. The purpose of this paper is that Hydration studies of plaster of paris in the presence of carboxylic acids under alkalinity are examined in the coordination chemistry. Setting of plaster of paris is retarded by the addition of carboxylic acids except oxalic acid. And setting of plaster of paris contained 5 wt% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is also retarded by the addition of above-mentioned carboxylic acids. The degree of retarding effect under alkalinity is found to be a function of the number of the functional group and the length of carbon chain of carboxyl acids. These reasons are attributed to the soluble complex formation, that is calcium complex formation between calcium ion and carboxylic acids. The author's proposal was confirmed by the results of electrical conductivity measurement. The formation of calcium complex was supported by IR spectra.

1. 서 론

소석고와 같은 수경성 물질에 응결지연제를 첨가하면 응결시간은 지연된다. 이러한 지연작용이 수화과정중에 어떠한 기구에 의해서 발생하는가에 대한 많은 연구¹⁻⁵⁾가 행하여져 다음과 같은 4가지 가설이 제기되고 있다. Ernsberger 등³⁾은 미수화물 입자표면에 흡착된 지연제 분자에 의하여 입자와 물과의 접촉이 방해되기 때문에 수화지연이 일어난다고 설명하고 있으며(흡착설), Rama-

nchandram⁶⁾은 미수화 입자표면에 불용성 칼슘염이 침전되어 수화 진행을 방해한다고 주장하고 있다(침전설). 이에 대하여 Young 등¹⁴⁾은 지연제가 수화물에 대한 작용으로서 착화합물 생성(착염설) 및 수화물 핵생성 억제설 등을 들고 있다.

본 연구에서는 Young 등¹⁴⁾이 제시한 착체생성에 의한 수화지연 이론을 근거로 하여, 카르복실산이 첨가되었을 때 소석고의 응결지연기구를 규명하고자 한다. 소석고는 용해-석출 과정으로 응결하고 양이온으로는 칼슘이온만

용출하므로 시멘트와 같이 액상에 칼슘이온, 알루미늄 이온 및 규소이온 등이 용해되어 여러 이온이 존재하는 제외는 다르게 착체형성 반응을 간단하게 규명할 수 있어 착체형성이 수화반응에 미치는 영향을 쉽게 고찰할 수 있으리라 생각된다.

카르복실산은 관능기로서 COOH기를 가지고 있는 산으로, 이러한 관능기는 착체형성시 배위자로 작용할 수 있다. 또한 분자구조와 지연성과의 관계를 알아보기 위해 탄소 chain의 길이, COOH와 OH의 수가 다른 5개의 카르복실산을 택하여 실험하였다. 수화특성은 용액의 pH에 크게 의존하므로 중성조건인 소석고-카르복실산계와 알칼리성 조건인 소석고-Ca(OH)₂-카르복실산계에 대하여 착체형성이 수화응결에 미치는 영향을 고찰하였다.

착염확인 방법에는 여러가지 방법이 있지만 외각전자에 d궤도의 혼성궤도를 갖고 있지 않은 칼슘에 대한 착염생성확인은 천이원소와 비교하여 많은 제약을 받고 있다. 또한 착염생성 과정에서 중간화합물의 형태, 안정성, 착체의 구조식이나 배위수 등 복잡하고 불명확한 점을 많이 포함하고 있다. 그렇기 때문에 칼슘착체의 확인은 간접적인 방법을 채택하였고, 실험은 액상에 대하여 전기전도도 및 pH를 측정하였고 용액에 아세톤을 가하여 강제로 침전시킨 고체시료에 대하여 감압건조후 적외선흡광분석과 열분석을 하여 반응생성물을 검토하

였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에 사용한 소석고, Ca(OH)₂와 카르복실산은 일급시약을 사용하였다. 카르복실산은 탄소 chain의 길이와 관능기의 수가 다른 gluconic acid, citric acid, tartaric acid, succinic acid와 oxalic acid 등 5개의산을 택하여 실험하였고 각산에 대한 성질을 Table 1에 나타냈다.

2.2. 용액의 전기전도도 측정

용액에서의 착체형성반응을 알아보기 위해 소석고 포화용액과 Ca(OH)₂ 포화용액 150 ml에 카르복실산 1 wt% 용액과 증류수를 첨가했을 때의 전기전도도 변화와 pH를 측정하였다. 포화용액은 25℃에서 소석고와 Ca(OH)₂ 포화농도보다 약간 많이 가해 1시간 동안 교반한 후 여과한 여액을 사용하였으며 전기전도도는 HANNA HI 8333 Conductivity Meter로 측정하였다.

2.3. 고상분석

용액의 전기전도도 측정에서 전기전도도가 일정하게 되었을 때의(당량점) 용액에 아세톤을 첨가하여 강제로 석출시킨 침전물을 원심분리하여 채취한 후 감압 건조한

Table 1. Properties of Carboxylic Acid

Item Acid	Structural formular	Chain length	OH	COOH	Solubility in water ²⁾ (g/100 g, 20℃)
gluconic acid	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	6	5	1	3.5
citric acid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{---} \quad \text{C(OH)} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$	6	1	3	0.088
tartaric acid	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	4	2	2	0.35
succinic acid	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4	0	2	1.28
oxalic acid	$\text{HOOC}-\text{HOOC}$	2	0	2	0.0006

시료에 대하여 기기분석을 하였다. 본 연구에서 사용된 적외선흡광분석은 2,000~500 cm⁻¹의 범위에서 Shimadzu Infrared Spectrometer IR-435를 사용하였으며, KBr과 시료의 비는 30 : 1로 하여 혼합한 후 진공하에서 가압하여 박편으로 한 후 주사속도 6 cm/min으로 분석하였다. 열분석장치는 MAC Science사 TG-DTA 2000을 이용하였고 공기중에서 1000℃ 까지 10℃/min의 가열속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응결시간

혼수량을 50%로 일정하게 유지하고, 소석고에 카르복실산 1 wt% 용액을 첨가하여 vicat 침으로 응결시간을 측정하였다. 이 결과를 Table 2에 나타냈다. 카르복실산을 첨가하므로써 응결시간은 지연되었다. 그러나 관능기로서 COOH 2개만 갖고 있고 탄소 chain의 길이가 제일 적은 oxalic acid는 지연효과가 거의 없었다. 탄소 chain의 길이가 같은 gluconic acid와 citric acid를 비교하면 관능기의 수는 gluconic acid가 많았으나 카르복실기가 많은 citric acid가 지연효과가 2배 이상 컸다. 이와 같은 실험은 증성조건이므로 강알칼리성 조건하에서 소석고에 첨가한 카르복실산 1 wt% 용액의 응결지연효과와 비교하기 위해서 소석고에 5 wt% Ca(OH)₂를 첨가한 계에 대하여 응결시간을 측정하여 Table 3에 나타냈다. oxalic acid를 제외하고 알칼리성 조건하에서 응결시간은 증성조건일 때 보다 초결 및 종결 모두 상당히 지연되었다. 이와 같이 알칼리성 조건에서 지연효

Table 2. Setting Time of Plaster of Paris with Various Carboxylic Acids

Setting time Hydrates	Initial setting time		Final setting time	
	min	sec	min	sec
plaster of paris	15	30	19	45
plaster of paris - gluconic acid	39		61	
plaster of paris - citric acid	92		123	
plaster of paris - tartaric acid	30		42	
plaster of paris - succinic acid	32		46	
plaster of paris - oxalic acid	15	45	20	

과가 큰 이유로 알칼리성 분위기에서 칼슘이온이 수화물 생성에 이용되기 보다는 카르복실산 이온과의 착체형성에 소비되었기 때문이라고 생각하여 착체형성을 규명하는 실험을 하였다.

3.2. 용액의 전기전도도

용액의 전기전도도(비전도도)는 한번 1 cm의 입방체 용액중 전류가 흐르기 쉬운 척도로 정의할 수 있다. 즉 이것은 수용액중에 존재하는 이온의 비율을 나타낸 것이다. 현재까지 전기전도도 측정에 의해 착체형성 반응을 연구한 보고로는 다음과 같은 것이 있다. Ley⁹⁾는 aminoacidchelate에 관한 연구에서 처음으로 전기전도도 변화에 따른 chelate화 반응을 연구하였고, Bell과 Lott¹⁰⁾은 EDTA 용액에 대한 금속 수산화물의 적정에서 금속이온이 chelate화하지 않을 때에는 단지 중화반응이 일어나 가한 염기의 당량에 대한 전기전도도 곡선은 단순한 극소를 나타낸다고 하였다. 즉 EDTA 수용액을 수산화나트륨 수용액으로 적정했을 때 V자형 곡선을 나타낸다. 이것에 비하여 aminopolycarboxylicacid에 chelate화하는 수산화칼슘을 사용하여 EDTA를 적정하면 산성용액에서는 chelate화는 거의 일어나지 않으므로 전기전도도 곡선의 처음 부분은 수산화나트륨의 경우와 마찬가지로

Table 3. Setting Time of Plaster of Paris-Calcium Hydroxide with Various Carboxylic Acids

Setting time Hydrates	Initial setting time		Final setting time	
	min	sec	min	sec
plaster of paris - Ca(OH) ₂	17	35	21	10
plaster of paris - Ca(OH) ₂ - gluconic acid	560		660	
plaster of paris - Ca(OH) ₂ - citric acid	480		540	
plaster of paris - Ca(OH) ₂ - tartaric acid	425		523	
plaster of paris - Ca(OH) ₂ - succinic acid	136		162	
plaster of paris - Ca(OH) ₂ - oxalic acid	18	30	24	30

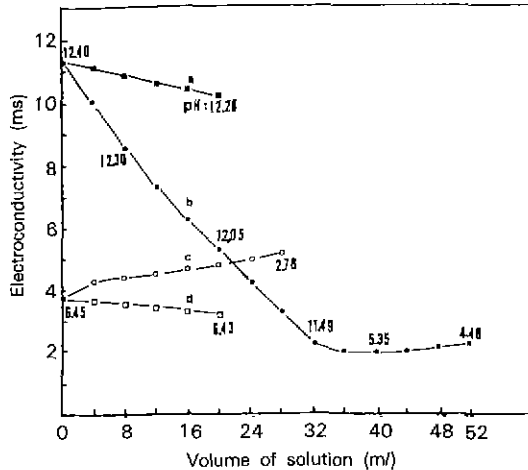


Fig. 1. Changes of electroconductivity by the addition of 1 wt% citric acid solution or H₂O to 150 ml saturated solution of Ca(OH)₂ or plaster of paris.
 (a) Ca(OH)₂-H₂O
 (b) Ca(OH)₂-citric acid solution
 (c) plaster of paris-citric acid solution
 (d) plaster of paris-citric acid solution

직선적으로 저하한다. 그러나 일단 칼슘이수소염을 생성하면 착염반응이 완전히 끝날 때까지 수산화칼슘을 더 가해도 전기전도도는 증가하지 않는다. 만약에 단순히 염이 생성되었다면 수산화나트륨을 가했을 때와 마찬가지로 전기전도도는 증가할 것이다. Bell과 Lott¹⁰⁾은 이러한 결과를 중화반응 후에 chelate화 반응이 일어난다고 설명하였다. chelate화 반응이 끝나면 전기전도도는 증가한다.

소석고 포화용액과 Ca(OH)₂ 포화용액 150 ml에 citric acid 1 wt% 용액을 첨가했을 때의 전기전도도 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 소석고 포화용액(전도도=3.81×10⁻³ S(ohm⁻¹cm⁻¹), pH=6.45)에 citric acid 1 wt% 용액(전도도=3.02×10⁻³ S, pH=2.26)을 첨가하면 비전도도는 증가하고 pH는 중성영역에서 산성영역으로 변화했다(Fig. 1-c). 이것은 중성조건인 액상에서는 소석고에서 용출한 칼슘이온과 citrate anion이 반응을 하지않고 각각 독립적인 이온으로 존재하므로 단위부피당 이온의 수가 증가하여 비전도도는 증가하였고, 유기산인 citric acid의 첨가량이 많아질수록 수소이온의 영향으로 pH는 낮아졌다. 증류수를 첨가하면 단위부피당의 용액속에 존재하는 이온의 양이 적어지므로 비전도도는 감소한다(Fig. 1-d). 그러나 Fig. 1-b와 같이 Ca(OH)₂ 포화용액(전도도=11.42×10⁻³ S, pH=11.42)에 citric acid 1 wt% 용액을

첨가하면 비전도도는 증류수를 가했을 때보다(Fig. 1-a) 더 급격히 감소하지만 pH의 변화는 거의 없다. Fig. 1-b를 보면 citric acid 1 wt% 용액 32 ml를 가했을 때까지 전기전도도는 직선적으로 감소하지만 그 이상 첨가하여도 전기전도도는 거의 일정한 값을 나타낸다. 이것은 처음에 산과 염기의 중화반응이 일어나 전기전도도가 직선적으로 감소한 것이다. 즉 Ca(OH)₂의 수소이온과 citric acid의 수소이온이 중화반응하여 수산이온이 급격히 감소하기 때문이다. 이러한 중화반응이 끝난 다음 전기전도도가 일정하게 되는 것은 이온의 이동이 없다는 것을 뜻한다. 이것은 착체가 형성되는 반응으로 알려진 Ca(OH)₂-EDTA계의 전기전도도 곡선¹¹⁾과 유사하다. 즉 산과 염기의 중화반응이 당량관계에 도달한 후 일정한 값을 갖는 것으로 이때에 착체가 형성되는 것으로 생각된다. citric acid 1 wt% 용액을 44 ml 이상 가하면 착체반응이 끝나 이온농도가 증가하여 전기전도도는 증가한다. Table 1에서 보면 20℃에서 citric acid의 칼슘염의 용해도는 0.088 g/100 g H₂O로 Ca(OH)₂ 용해도 0.16 g/100 g H₂O와 비교하면 매우 적어서 칼슘염의 침전이 생성될 것으로 예상되지만 실험과정에서 칼슘염의 침전은 발생하지 않았다. 이러한 현상은 반응 초기에 물에 잘 녹는 물질이 생성된 것으로 추측되며, 일반적으로 물에 난용성인 염도 착이온을 만들 수 있는 이온이 존재하면 물에 녹을 수 있어 용해도는 증가한다¹⁰⁾. 따라서 칼슘염이 생성되기 전에 칼슘이온과 citrate anion이 착이온을 형성하여 물에 녹아있는 형태로 생각할 수 있다. 따라서 중성조건인 소석고-citric acid계는 칼슘착체가 생성되기 어렵지만 알칼리성 조건인 Ca(OH)₂-citric acid계는 칼슘착체가 생성되므로 소석고-Ca(OH)₂-citric acid계도 알칼리성 조건이므로 칼슘이온에 배위자인 citrate anion이 결합하여 칼슘착체가 생성될 것이다.

Fig. 2~Fig. 4는 Ca(OH)₂ 포화용액 150 ml에 gluconic acid(전도도=1.53×10⁻³ S, pH=2.72), tartaric acid(전도도=4.31×10⁻³ S, pH=2.25) 및 succinic acid(전도도=1.29×10⁻³ S, pH=2.76) 1 wt% 수용액을 가했을 때의 전기전도도 곡선으로 Fig. 1과 유사한 형태의 곡선이다. gluconic acid는 100 ml, tartaric acid는 52 ml, succinic acid는 40 ml일 때 전기전도도값이 일정하게 되므로 citric acid와 마찬가지로 알칼리성 분위기에서 착체가 형성될 것이다.

그러나 Ca(OH)₂ 포화용액 150 ml에 oxalic acid 1 wt% 수용액을 첨가했을 때의 전기전도도 곡선은 지금까지 논의한 4개의 카복실산과는 다른 V자형 곡선(Fig. 5)을 나타내고 실험과정에서 백색 침전이 발생하였다. 이러한

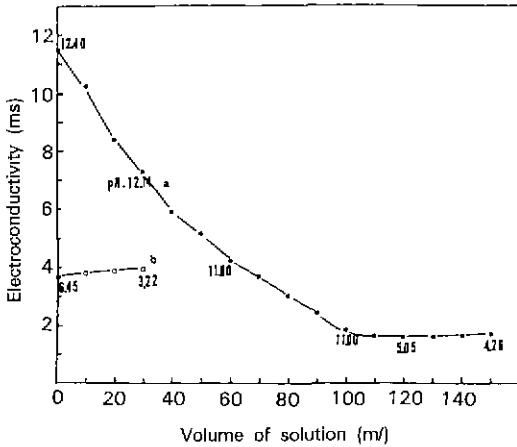


Fig. 2. Changes of electroconductivity by the addition of 1 wt% gluconic acid solution or H₂O to 150 ml saturated solution of Ca(OH)₂. (a) Ca(OH)₂-H₂O (b) Ca(OH)₂-gluconic acid solution

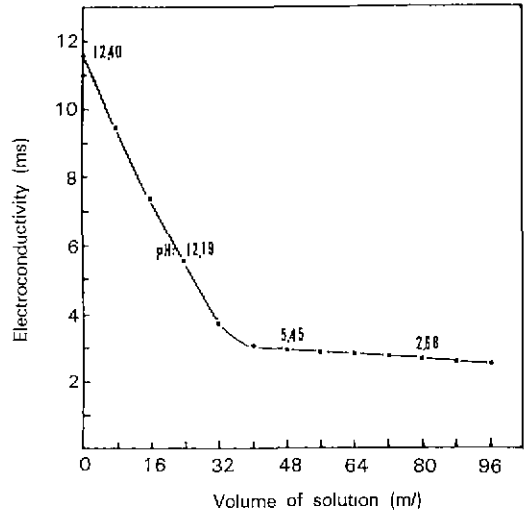


Fig. 4. Changes of electroconductivity by the addition of 1 wt% succinic acid solution to 150 ml saturated solution of Ca(OH)₂.

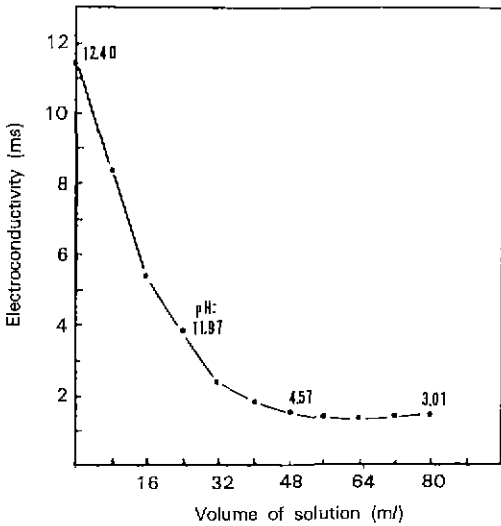


Fig. 3. Changes of electroconductivity by the addition of 1 wt% tartaric acid solution to 150 ml saturated solution of Ca(OH)₂.

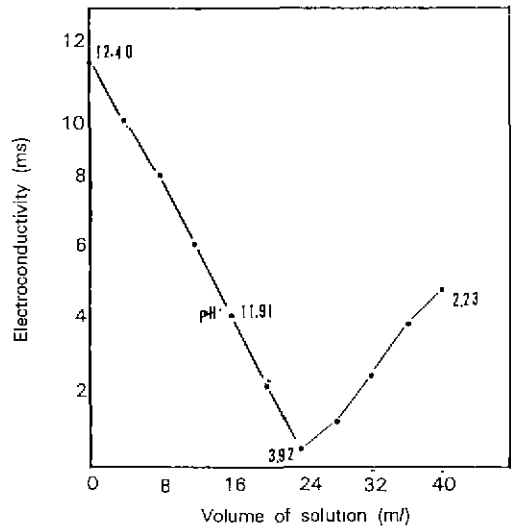


Fig. 5. Changes of electroconductivity by the addition of 1 wt% oxalic acid solution to 150 ml saturated solution of Ca(OH)₂.

곡선의 형태는 앞에서 언급한¹⁰⁾ EDTA 수용액을 수산화나트륨 수용액으로 적정할 경우, 즉 착체가 생성되지 않을 때와 유사하다. Table 1에서 보면 20°C 에서 oxalic acid의 칼슘염의 용해도는 0.0006 g/100 g H₂O로 매우 작아 칼슘착체가 생성되지 않으면 칼슘염이 침전될 것이다. 이 백색 침전물을 적외선흡광분석(Fig. 8)과 열분석(Fig. 9)한 결과 침전물은 칼슘염이었다. 따라서 Ca(OH)₂-

oxalic acid계는 착체가 생성되지 않는다.

3.3. 착체의 형태

Ca(OH)₂와 citric acid는 수용액에서 착체가 형성되므로 착체생성반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 X, Y는 반응의 몰수이다.

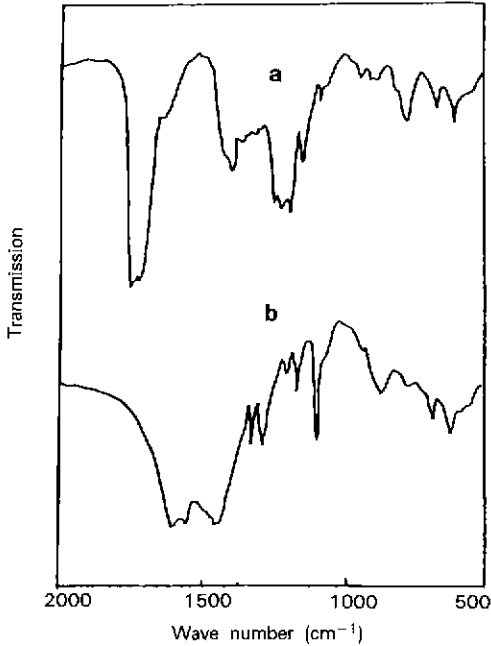


Fig. 6. IR spectra of (a) citric acid (b) precipitation of citric acid-Ca(OH)₂ system.

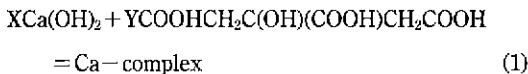


Fig. 1의 실험결과로부터 citric acid 1 wt% 수용액 28~32 ml를 가했을 때 전기전도도는 일정하게 되므로 다음과 같은 식에 의해 반응 몰수, X와 Y를 계산할 수 있다.

- 1) Ca(OH)₂ 포화용액 150 ml에 녹아 있는 Ca(OH)₂ 양 : 0.24 g
 - 2) 1 wt% citric acid 수용액(비중=1) 28~32 ml에 녹아 있는 citric acid의 양 : 0.28~0.32 g
 - 3) Ca(OH)₂ 분자량 : 74.10
 - 4) citric acid 분자량 : 192.14
- $$0.24/74.10X = 0.28 \sim 0.32/192.14Y \quad (2)$$

식 (2)를 풀면 $X=2Y$ 이므로 $X=2$, $Y=1$ 이다. 따라서 2몰의 Ca(OH)₂와 1몰의 citric acid가 반응하여 전기전도도는 일정하게 되고 이때에 착기가 형성되는 것으로 생각된다. 마찬가지로 Fig. 2~Fig. 4로부터 gluconic acid, tartaric acid 및 succinic acid일 때의 Ca(OH)₂와 카르복실산과의 반응몰수, X와 Y를 구할 수 있다. 이것을 Table 4에 나타냈다.

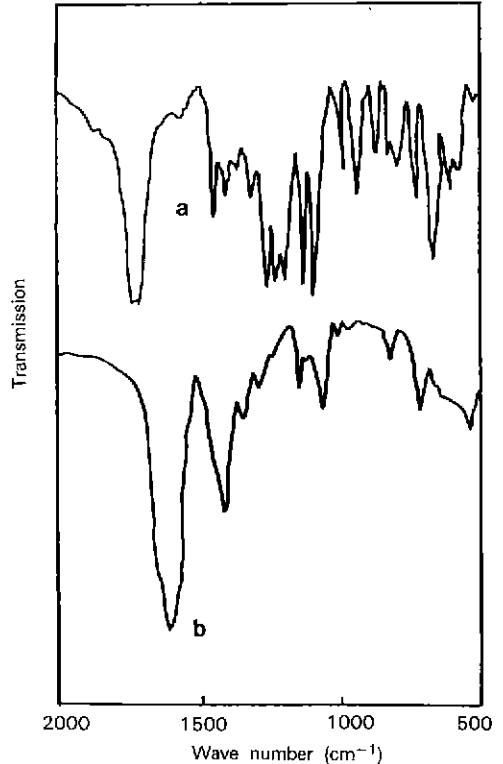


Fig. 7. IR spectra of (a) tartaric acid (b) precipitation of tartaric acid-Ca(OH)₂ system.

3.4. 고상에 대한 분석

용액의 전기전도도 실험에서 카르복실산을 가했을 때 전기전도도가 일정하게 된 용액에 아세톤을 가하여 강제로 석출시킨 고상에 대하여 적외선흡광분석과 열분석을 하였다.

카르복실기, $-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{matrix}$ 의 적외선흡광분석 피

크를 살펴보면¹²⁾, OH의 피크는 3400~2400 cm⁻¹의 영역에서 광범위하게 발생하는데 이것은 dimer에 존재하는 강한 수소결합에 의한 피크로 보통 2900~2850 cm⁻¹의 sp³-1s 신축진동과 겹쳐서 나타난다. 또한 C=O의 신축진동이 1730~1700 cm⁻¹에서 발생하고 C-O는 1320~1210 cm⁻¹의 범위에서 신축진동이 있다. Fig. 6과 Fig. 7을 보면 (a)는 카르복실산, (b)는 용액에 아세톤을 가해 강제로 석출시킨 고상에 대한 적외선흡광분석에 대한 결과이다. (a)와 (b)를 비교하면 흡수대가 가장 차이가 나는 영역은 카르복실기의 C=O의 신축진동이 1730~1700 cm⁻¹에서 1600~1550 cm⁻¹로 저주파수쪽으로 chemical shift가 발생한 것이다. 이것은 관능기인

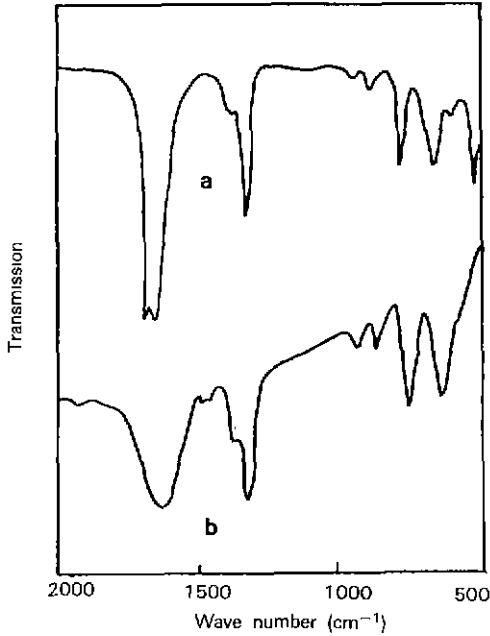


Fig. 8. IR spectra of (a) oxalic acid (b) precipitation of oxalic acid- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ system.

카르복실기가 칼슘이온과 배위결합을 형성하므로써 유기된 전자흡인효과가 탄소의 전자밀도를 감소시켜 C=O의 결합성이 약화되었기 때문에 저주파수쪽으로 변화가 일어난 것으로 설명할 수 있다¹³⁾. gluconic acid와 succinic acid도 유사한 경향을 나타냈다. 그러나 Fig. 8의 oxalic acid(a)를 보면 C=O의 비대칭 신축진동이 1660 cm^{-1} 근처에 있고 석출물(b)은 1620 cm^{-1} 에서 피크가 보여진다. 이것은 카르복실산이 칼슘염으로 전환되면서 $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$ 가 $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$ 로 변화되어 비대칭 신축진동이 1620 cm^{-1} 에서 나타난 것이다. 이것은 칼슘염을 형성하므로써 C=O의 흡수진동이 단일결합성이 커지는 공명현상에 의해 카르복실산보다 약간 낮아지게 나타난다¹⁴⁾. 또 이 석출물의 열분석 결과인 Fig. 9를 보면 190°C에서 무게감량이 7%인 흡열피크, 470°C에서 무게감량이 15% 정도인 발열피크와 무게감량이 20%인 흡열피크가 있다. 이러한 피크는 시약급 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 열분석결과와 일치한다. 즉 첫번째 피크는 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응이고 두번째 피크는 $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ 반응에 의한 발열반응이다. 마지막 피크는 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ 에 의한 흡열반응이다. 따라서 석출물은 칼슘염이다.

3.5. 칼슘착체와 지연성과의 관계

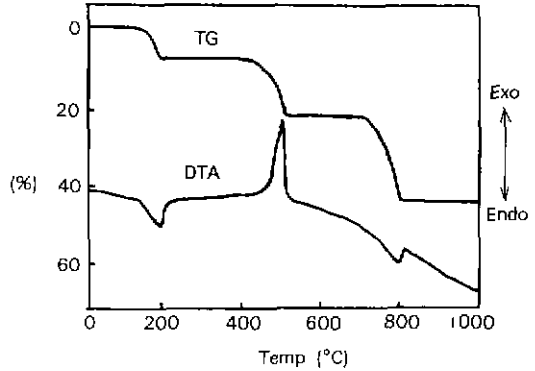


Fig. 9. Thermal analysis of precipitation of oxalic acid- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ system.

Table 4. Reaction moles Between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Carboxylic Acid

Carboxylic acid	Equivalence point (ml)	Reaction moles	
		X	Y
citric acid	30~32	2	1
gluconic acid	90~100	1	1
tartaric acid	48~52	1	1
succinic acid	32~40	1	1

Table 2를 보면 착체가 형성되지 않는 oxalic acid를 제외하고 알칼리성 분위기인 소석고-카르복실산계- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 계는 중성인 조건인 소석고-카르복실산계보다 4배 이상 지연되었다. 전기전도도 실험결과에서 보듯이 칼슘착체의 안정성은 알칼리성 분위기에서 최대이고 중성 조건에서는 불안정하므로 알칼리성 조건에서 응결지연성이 증가된 것은 칼슘착체의 안정성에 기인되는 것으로 추측할 수 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 5wt% 첨가한 알칼리성 조건에서 응결지연성의 크기는 gluconic acid > citric acid > tartaric acid > succinic acid 순이다. pH=12.5의 알칼리성 조건에서 유기산 1몰당 chelate화하는 칼슘이온의 양¹⁵⁾은 gluconic acid가 0.26몰, citric acid가 0.06몰, tartaric acid가 0.05몰이다. 이것으로 볼 때 착체형성 능력이 큰 순서로 응결이 지연됨을 알 수 있다. 즉 알칼리성 조건에서는 칼슘이온이 수화물 석출에 사용되기 보다는 안정한 착체를 만드는데 이용되므로 수화지연이 일어난 것으로 볼 수 있다. 그러나 전형적인 chelate화제인 EDTA는 pH=10 이상에서 1몰당 chelate화하는 칼슘이온의 양은 1몰이지만 gluconic acid에 비해 응결지연 효과가 적다¹⁵⁾. 이것은 착체형성 능력만이 응결지연효과에 영향을 미치는 것이 아니라 앞에서 언급한 흡착, 핵

생성억제, 침전 등도 큰 영향을 미친다는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 유사한 성질과 같은 계열에 속하는 산일 경우에는 착체형성능력이 응결지연효과에 큰 영향을 미치는 것을 추측된다.

4. 결 론

소석고로부터 이수석고로 수화응결하는 과정에서 분자구조가 다른 5개의 카르복실산을 첨가한 결과 oxalic acid를 제외하고 수화응결은 지연되었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 5 wt% 첨가한 알칼리성 조건하에서는 중성조건일 때보다 4배 이상 지연되었다. 이러한 지연효과는 관능기인 COOH 와 OH 의 수가 많고 탄소 chain의 길이가 길수록 즉 착체형성능력이 클수록 응결지연효과가 있었다. 따라서 응결지연기구는 알칼리성 분위기에서 카르복실산이 용출된 칼슘이온과 반응하여 착체를 형성하므로써 칼슘이온이 카르복실산에 의해 소비되어 수화물 결정의 석출을 억제하기 때문이다. 이러한 착체의 존재는 용액에 대한 전기전도도 측정과 pH 그리고 고상에 대한 적외선흡광분석에 의해서 확인하였다. 그러나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하지 않은 중성조건에서는 실험결과 착체의 형성은 없었다. 따라서 중성조건에서의 응결지연은 착체형성에 의한 지연보다는 미수화 입자표면에서의 흡착 등 기타 요인에 의한 지연으로 추측된다. oxalic acid는 관능기의 수와 탄소 chain의 길이가 제일 작고, 착체형성능력이 없는 산으로 지연효과가 없었다. 따라서 카르복실산이 알칼리성 분위기에서 소석고에 대한 지연성을 갖기 위해서는 착체를 형성할 수 있는 관능기의 수와 분자의 골격을 형성하는 탄소의 수가 커야 한다.

REFERENCES

1. J.E. Young, "Effect of Organic Compounds on the In-

- terconversion of Calcium Aluminate Hydrates: Hydration of Tricalcium Aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (2), 65-69 (1970).
2. J.F. Young, "A Review of the Mechanism of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixture," *Cem. Concr. Res.*, **7**(3), 297-304 (1977).
3. F.M. Ernberger and W.G. France, "Some Physical and Chemical Properties Lignosulfonates," *J. Physics and Colloid Chem.*, **52**, 267-276 (1968).
4. 笠井順一, "セメントの錯鹽化學," *セメント 技術年報*, **38**, 10-14 (1984).
5. N.B. Singh and S.P. Pandey, "Hydration of Plaster of Paris," *Gypsum and Lime*, **224**, 21-25 (1990).
6. 坂井悦郎, "混和劑の作用機構," *セメント・コンクリート*, **472**, **510**, 21-27 (1989).
7. 稻田治, 堀本宏, "リグニン誘導體とセメントとの相互作用," *セメント 技術年報*, **37**, 152-155 (1983).
8. V.S. Ramachandran, "Effect of Organic Compounds on the Portland Cement Hydration," *Cem. Concr. Res.*, **2**, 179-188 (1972).
9. 山崎京一, "實驗化學 講座," *日本化學*, 354-370 (1969).
10. J.L. Bell and E.J. Lott, "Complexes of Trivalent Metals with Organic Oxyacids," *J. Biol. Chem.*, **107**, 351-359 (1934).
11. 田中信行, 杉晴子, "錯形成反應," *産業圖書*, 47-56 (1968).
12. D.L. Pravia, "Introduction to Spectroscopy," W.B. Saunders Co. 54 (1979).
13. 露木尚光, 荻藤智義, 官川斷男, 笠井順一, "硫酸カルシウムおよび水酸化カルシウムと 2-オキソグルコン酸カルシウムとの反應機構," *日本化學會誌*, **11**, 2063-2069 (1974).
14. D.L. Pravia, "Introduction to Spectroscopy," W.B. Saunders Co. 68 (1979).
15. セメント協會編集部, "セメント・コンクリート 化學その應用," *セメント協會*, 90-91 (1987).