

나프탈렌계 고성능 감수제의 합성 및 굳지않은 콘크리트적용시 특성에 관한 연구

성길모* · 이재환 노재성

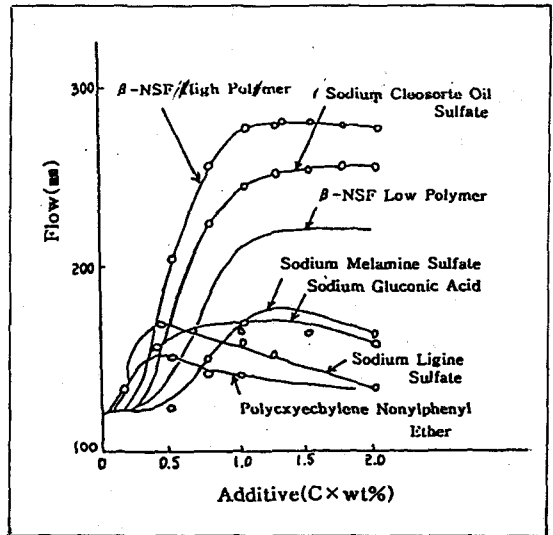
〈한일시멘트공업(주) 대전연구소〉 〈충남대학교〉

1. 서론

최근에 고성능 콘크리트 및 고강도 콘크리트의 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 이러한 시멘트 2차 제품을 제조하기 위해서는 필수적으로 고성능 감수제를 사용해야 한다. 이때 화학 혼화제인 고성능 감수제의 성능이 아주 중요한 역할을 하며 일본을 비롯한 선진국에서는 분산성능이 뛰어난 나프탈렌계 고성능 감수제를 개발하여 이미 사용해 왔고, 국내의 경우도 리그닌계 화학 혼화제에서 나프탈렌계 화학 혼화제를 사용하고 있는 추세에 있다. <그림-1>에서 보는바와 같이 원재료 종류별 첨가량에 따른 유동성은 크게 차이를 보이고 있다.

그중에서 β 형으로 치환된 나프탈렌계는 시멘트 2차 제품 제조시 과량이 투입되어도 리그닌계와는 다르게 시멘트의 응결 지연 및 공기의 과다연행이 없으므로 안전하게 사용할 수 있으며 시멘트의 분산성을 증대시켜 고성능 콘크리트 및 고강도 콘크리트 제조에 적합한 화학 혼화제이다. 따라서 본 연구에서는 나프탈렌을 출발물질로 하여 황산화 반응을 시키고 포르말린으로 축합반응을 시킨후 중화를 하였다. 이렇게 합성된 시료와 시중품 중 나프탈렌계의 고성능 감수제를 준비하여 적외선 분광기, 점도, 비중 등을 측정 비교하였고, 이 시료들을 굳지 않는 콘크리트에 적용하여 유동성, 감수율, 경시변화 및 경화 콘크리트의 압축강도 발현율등을 비교분석하였다.

<그림-1> 고성능 감수제의 원재료 종류별 첨가량에 따른 유동성



<표-1> 시멘트의 물리적 성질

안정성 (%)	Blaine (cm ² /g)	응결시간(hr)		압축강도(kgf/cm ²)			비중
		초결	종결	3일	7일	28일	
0.09	3,245	4 ⁰⁷	5 ⁵⁹	203	256	346	3.15

<표-2> 시멘트의 화학적 성분

성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	lg.loss
%	21.65	5.56	62.29	3.46	2.67	2.15	0.82

2. 실험

2.1. 사용재료

2.1.1. 고성능 감수제 합성시약

- 1) 98%-정제 나프탈렌 및 95%-비정제 나프탈렌
- 2) 95%-황산(공업용)
- 3) 37%-포르말린(공업용)

4) 40%-수산화 나트륨

2.1.2. 콘크리트 적용 원재료

1) 시멘트

<표-1>과 <표-2>는 보통포틀랜드 시멘트의 물리·화학적 성질이다.

2) 굵은 골재(금산산 쇄석)

원재료 중 굵은 골재의 특성에 따른 변동사항을 줄이기 위해 <표-3>에서와 같이 입도별 선별 후 세척 건조하여 입도 분포별 혼합 사용하였고, <그림-2>는 입도분포 곡선이다.

3) 잔골재(원봉산 잔골재)

2.2. 합성방법

1) 황산화 반응

나프탈렌을 160~180℃까지 승온 시킨후 황산을 서서히 투입하여 3~7시간동안 황산화 반응을 시킨다.

2) 축합 반응

황산화 반응이 끝난 뒤 80~120℃까지 냉각하여 포르말린을 서서히 투입하고 80~120℃에서 축합 반응을 시킨다.

3) 중화반응

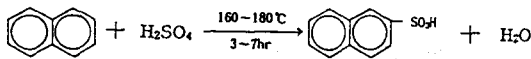
축합이 끝난 시료를 pH가 8±1이 되게 중화를 시킨다.

4) 망초제거 및 분리

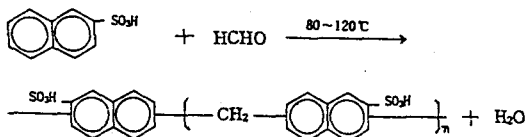
중화가 끝난 시료를 냉동하여 결정망초를 형성시킨 후 여과하여 고형분 40%가 되게한다.

2.3. 반응 mechanism

1) 황산화 반응



2) 축합 반응

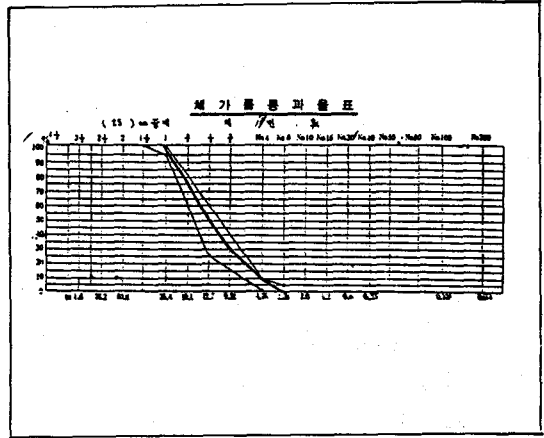


3) 중화반응

<표-3> 굵은 골재 입도분포

입 경	4~10mm	10~13mm	13~19mm	19~25mm
wt%	23.2%	22.0%	28.8%	26.0%

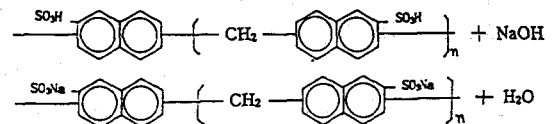
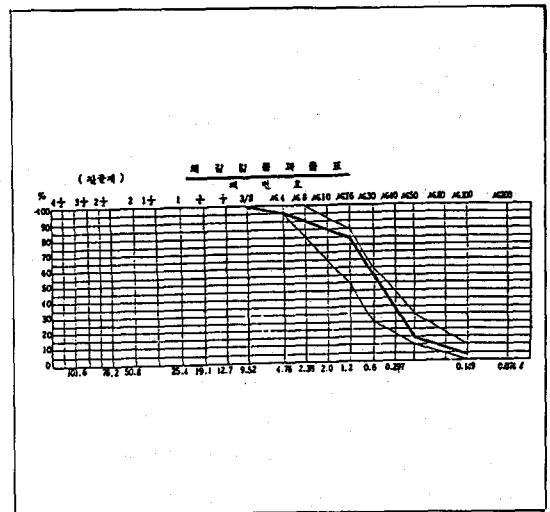
<그림-2> 굵은 골재의 입도분포



<표-4> 잔골재의 입도분포

체번호	0~#100	#100~#50	#50~#30	#30~#16	#16~#8	#8~#4
%	3.7	9.9	42.2	10.2	4.8	4.5

<그림-3> 잔골재의 입도분포 곡선



4) 망초제거 및 분리

냉동시켜 망초 및 불순물을 분리한다.

시 험 항 목	KS 규격
슬 럽 프	KS F 2402
감 수 율	KS F 2409에 의거 시험계산
압 축 강 도	KS F 2405

2.4 합성결과분석 및 물성적용 방법

1) 점도 측정

독일 HAAKE사의 RV-20을 이용하여 시료의 고형분을 40%로 동일하게 조절하고, 시료온도 20℃ 항온상태에서 측정하였다.

2) 비중 측정

일본 MIRAGE사의 electronic densimeters를 이용하여 액체 4℃에서 비중값을 기준으로 측정온도는 20℃로하여 보정된 비중값으로 측정하였으며 편차는 0.0001이다.

3) 수율 계산

합성된 시료중 순수 고성능 감수제와 망초의 생성 비율로 수율계산을 하였다.

4) 시멘트 콘크리트 적용시험

고성능 감수제의 콘크리트 적용시험은 <표-5>에 있는 KS규격에 의거 측정하였으며 <표-6>은 유동성 및 압축강도 배합비이고, <표-7>은 경시변화 및 감수율 배합비이다.

① 유동성 : <표-6>에서와 같이 기준 콘크리트의 슬럼프를 8cm로 하고, 이 배합에 고성능 감수제를 시멘트의 무게비로 0.5% 첨가하였을 때의 증가하는 슬럼프를 백분율로 비교분석하였다.

② 감수율 : <표-7>에서와 같이 기준 콘크리트의 슬럼프를 18±2.5cm로 하고, 이 배합에 고성능 감수제를 시멘트 무게비로 1.0% 첨가한 후 기준 콘크리트와 동일한 슬럼프가 되게 단위 수량을 감수시켜 고성능 감수제의 감수율을 비교 분석하였다.

③ 경시변화 : <표-7>에서와 같이 기준 콘크리트와 고성능 감수제가 첨가된 콘크리트의 슬럼프를 18±2.5cm로 맞춘후 일정시간이 경과하였을 때의 슬럼프가 어느정도 감소하는지를 비교분석하였다.

④ 압축강도 : <표-6>에서와 같이 기준 콘크리트

<표-6> 유동성과 압축강도 배합비(25-450-8)

W/C : 39%, S/A : 37%

구 분	단위 재료량(kg/m ³)				
	C	W	S	G	S.P(C×0.5%)
Plain	474	185	632	1122	-
A~E	474	185	632	1122	2.37

(S.P : Superplasticizer)

<표-7> 경시변화와 감수율 배합비(25-450-18)

W/C : 39%, S/A : 37%

구 분	단위 재료량(kg/m ³)				
	C	W	S	G	S.P(C×0.5%)
Plain	567	221	570	1011	-
A, C (감수 22%)	567	172	616	1094	5.67
B (감수 20%)	567	177	611	1086	5.67
D, E (감수 21%)	567	175	614	1090	5.67

와 고성능 감수제가 첨가된 콘크리트를 압축강도 발현율로 비교분석하였다.

3. 합성 및 물성적용 결과

3.1 합성결과

1) 점도

<그림-4>에서 보는바와 같이 본 실험에서 합성한 A, B중 A는 정제 나프탈렌을 이용한 것이고 B는 비정제 나프탈렌을 이용한 것으로 정제 나프탈렌의 경우가 비정제 나프탈렌의 경우보다 점도가 높게 나타

났는데 이것은 불순물이 적은 정제 나프탈렌의 경우가 축합반응이 잘 이루어진 것으로 생각된다. 그리고 합성시료 A, B와 시중품 C, D, E의 점도를 비교해 보면 A는 C, D와 B는 E와 서로 유사한 경향의 점도를 나타내었다.

2) IR(Infrared Spectra) 측정결과

<그림-5>는 합성시료와 시중품의 Infrared Spectra이다.

β -naphthalene peak는 $1650 \sim 1550\text{cm}^{-1}$ 에서, $-\text{SO}_3\text{H}$ 는 $1250 \sim 1150\text{cm}^{-1}$, $1080 \sim 1040\text{cm}^{-1}$, $700 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 에서 peak가 검출되는데 <그림-5>에서 보는바와 같이 각 spectrum에서 동일한 peak가 생성되므로 A~E는 화학적 성분과 결합구조가 유사한 것임을 알 수 있다.

3) 비중

고성능 감수제에 다른 불순물(망초의 기타)이 없다고 가정하였을 경우 비중과 평균분자량과는 비례관계가 있으므로 <그림-6>에서 보는바와 같이 본 실험에서 합성한 A, B와 시중품 C, D, E의 비중을 비교해 보면 서로 유사한 경향으로 나타났다. 따라서 합성한 시료와 시중품과의 평균 분자량도 큰 차이를 갖지 않고 서로 유사한 것으로 생각되어진다.

4) 수율

<표-8>에서 보는바와 같이 정제나프탈렌을 이용하여 합성한 것이 비정제 나프탈렌의 경우보다 수율이 높았는데 이것은 나프탈렌에 포함되어 있는 불순물의 함량차이 때문으로 생각되어진다.

3.2. 물성적용결과

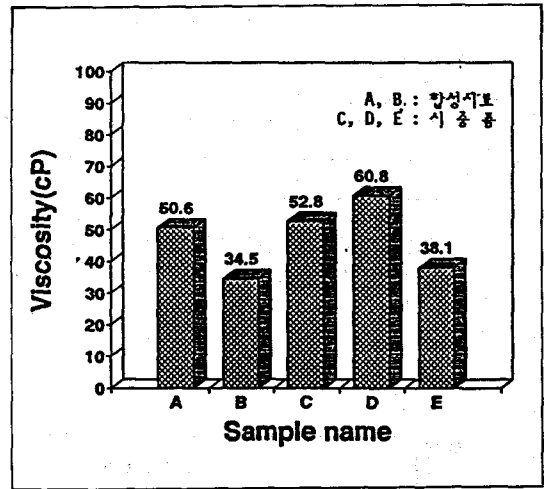
1) 유동성

<그림-7>에서 보는바와 같이 정제 나프탈렌을 이용하여 합성한 A와 시중품인 C의 경우 유동성이 약간 좋은 경향을 보였으며 전체적으로 보아 A~E 모두 유사한 유동성을 나타내었다. 반면 시멘트 중량의 1.0%를 사용했을 때는 경향성이 약간 다를 수 있다.

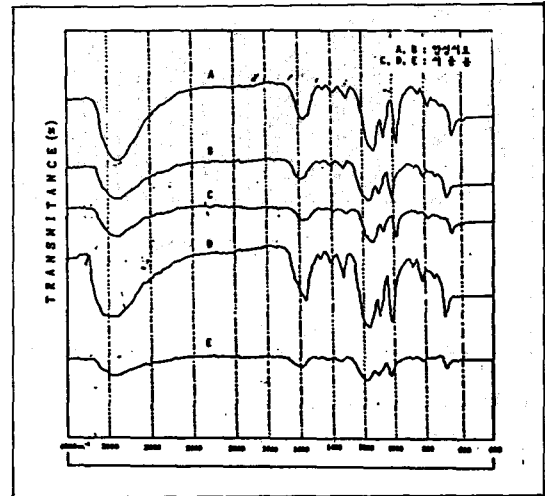
2) 점도와 유동성과의 관계

나프탈렌계 고성능 감수제의 평균분자량이 $4,000 \sim 8,000\text{g/mol}$ 일때 유동성이 좋은 것으로 알려져 있다. 따라서 나프탈렌계의 고성능 감수제는 고축합된 고점도의 특성을 갖는데 점도가 높을 수록 유동성이 좋다. 하지만 <그림-8>에서 보는바와 같이 D는 점도가 높은데도 유동성이 낮는데 그원인은 분자량의 분포가 불규칙하게 축합되어진 것으로 생각된다. 분자사슬의 길이가 일정할 경우 고점도의 고성능 감수

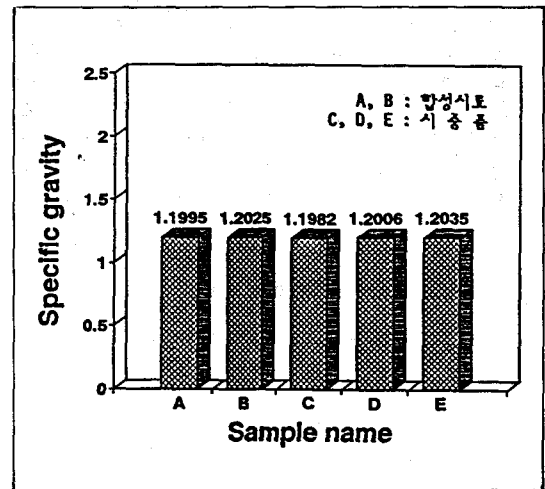
<그림-4> 합성시료와 시중품과의 점도비교



<그림-5> 합성시료와 시중품과의 IR 측정 peak비교



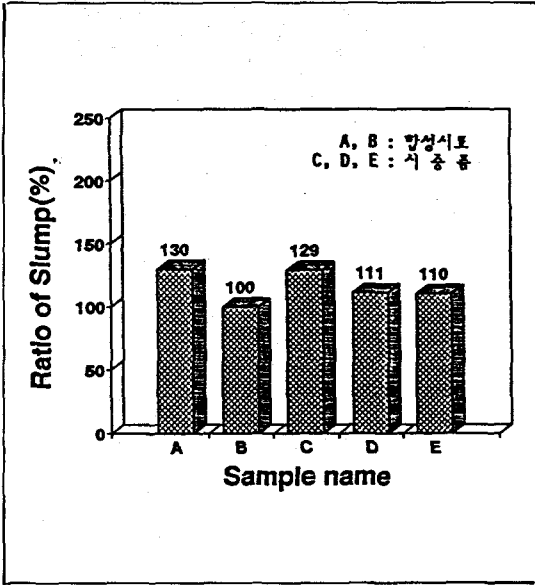
<그림-6> 합성시료와 시중품과의 비중비교



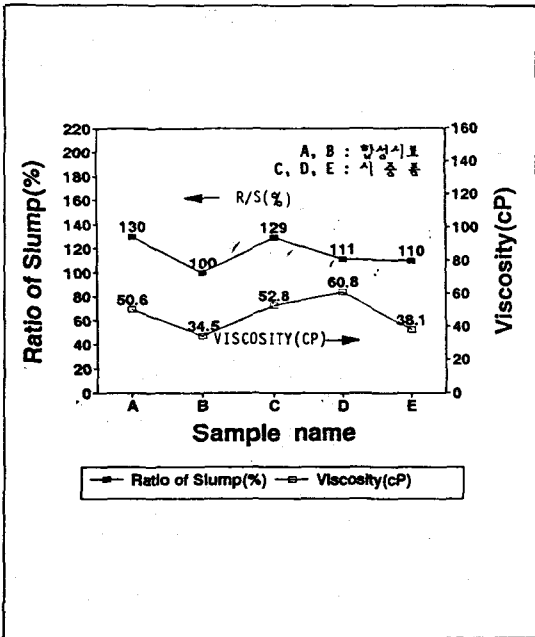
〈표-8〉 고성능 감수제 합성 수율

구 분	정제 나프탈렌	비정제 나프탈렌
중화후 전체 공형분량(g)	924	1019
여과후 전체전체 고행분량(g)	786	838
불순물 및 망초량(g)	144	181
수 율(%)	84.4	82.2

〈그림-7〉 고성능 감수제가 첨가되지 않은 콘크리트에 대한 첨가된 콘크리트의 slump 증가율(S,P 사용량 : c×0.5wt%)



〈그림-8〉 유동성과 점도와의 비교



제가 유동성이 좋다. 그래서 동일한 조건하에서 합성된 A, B를 비교해 보면 고점도의 A가 유동성이 높게 나타났다.

3) 경시변화

〈그림-9〉에서 보는바와 같이 P의 기준 콘크리트에 비하여 고성능 감수제가 첨가된 A~E는 slump loss가 크게 나타났는데 이러한 경향은 고성능 감수제의 특성이다.

4) 감수율

〈그림-10〉에서 보는바와 같이 본 실험에서 합성한 A는 C, D, E와 서로 비슷한 감수율을 나타내었다. 반면 B는 비정제 나프탈렌을 이용하여 합성한 것으로서 불순물로 인한 축합반응이 충분히 이루어지지 않아 감수율이 약간 떨어 지는 것으로 생각되어 진다.

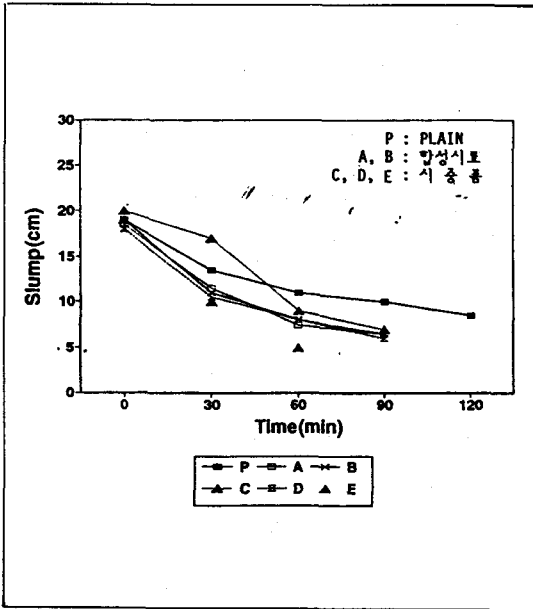
5) 압축강도

〈그림-11〉에서 보는바와 같이 재령 28일의 콘크리트 압축강도비는 기준 콘크리트를 100으로 했을 때의 상대 강도비로서 본 실험에서 합성한 A, B와 시중품인 C, D, E와 서로 유사한 경향이 강도 발현율을 나타낸 것으로 보아 본 실험에서 합성한 시료가 콘크리트의 강도발현에 나쁜 영향은 없는 것으로 보인다.

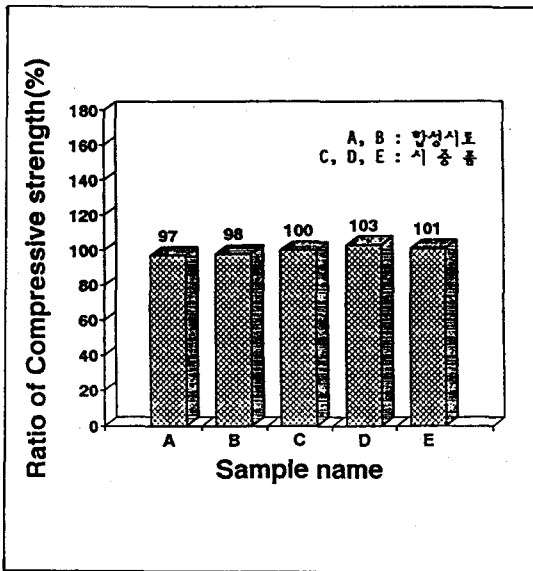
4. 결론

- 1) 비중은 합성시료와 기존 제품 모두 1.1980 ± 0.012 로 유사한 경향으로 나타났다.
- 2) IR 피크는 합성시료와 기존 제품 모두 특이하게 다른 피크는 나타나지 않고 서로 같은 성분의 것으로 생각된다.
- 3) 유동성은 고성능 감수제 사용량이 시멘트 무게비의 0.5%일 경우 합성시료와 기존 제품 모두 $120 \pm 10\%$ 로 유사한 경향으로 나타났으나 정제 나프탈렌을 이용한 합성시료가 유동성이 130%로 가장 우수했다.
- 4) 분자사슬 길이가 균일하다고 가정할 경우 분자량과 점도는 비례관계에 있으므로 점도가 높으면 유동성도 좋아 유동성 또한 점도와 비례관계가 있다고 할 수 있다.
- 5) 경시변화는 시간이 경과됨에 따라 합성시료와 기존제품 모두 기본배합보다 슬럼프가 급격히 떨어졌다. 이러한 경향은 고성능 감수제(표준형)의 기본적인 특성이라 할 수 있다.
- 6) 감수율은 고성능 감수제의 사용량이 시멘트 무게비의 1.0%일때 합성시료와 시중품 모두

〈그림-9〉 고유동화제 종류별 경시변화 비교



〈그림-11〉 고성능 감수제가 첨가되지 않은 콘크리트에 대한 첨가된 콘크리트의 압축강도 비(재령 28일)

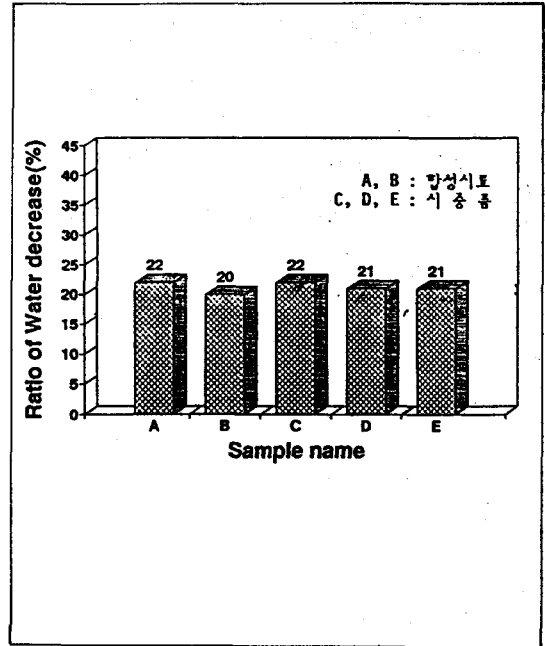


20% 이상의 감수율을 나타내었다.

7) 압축강도 발현율은 기준 콘크리트와 고성능 감수제가 첨가된 콘크리트의 경우 유사한 강도발현율을 나타냈었다.

결론적으로 본 실험에서 연구한 나프탈렌계의 고성능 감수제(표준형)의 합성은 고축합, 고점도의 합성시료를 제조하기 위해서는 정제나프탈렌이 유리하고 물성적용시 정제와 비정제 나프탈렌을 비교해 보면

〈그림-10〉 합성시료와 시중품과의 감수율 비교(S.P 사용량: C×1.0wt%)



유동성 및 감수율 측면에서 비정제 나프탈렌을 이용하여 제조하는 것도 가능하리라고 생각되어 진다. 하지만 나프탈렌계의 고성능 감수제(표준형)를 이용한 굳지 않은 콘크리트의 경우 시간이 경과됨에 따라 slump loss가 크므로 현재 각나라에서 이를 보완할 수 있는 고성능 감수제(지연형)에 대한 연구를 활발히 하고 있다.

〈참고문헌〉

1. ACI. JOURNAL, Title no.79-39, September-October 1982.
2. M. Collepardi, M. Corradi, G. Baldini, M. Panri, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol III pg. VI-20. Paris(1980)
3. F. Basile, S. Biagini, G. Ferrari-MAC, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. VI(1986)
4. ツーエムツー編, “新・コン크리트用 混和材料 - 技術と市場” (株) ツーエムツー(1988)
5. Charles L. Pouchert. The Aldrich Library of Infrared Spectra. EDITION III.