

나프탈렌계 고성능감수제를 첨가한 시멘트 모르타르의 유동성 및 강도특성

Flow and Strength Properties of Cement Mortar mixed with Naphthalene Superplasticizers

김화중*

강인규**

김성훈***

권영도****

황재현*****

Kim, Wha Jung Kang, Inn Kyu Kim, Sung Hoon Kweon, Young Do Hwang, Jae Hyun

요 약

앞 선 연구에서는 나프탈렌과 나프톨을 혼합 또는 단독으로 술폰화하고 이들을 포름알데히드와 반응시켜 축합물을 합성하였다. 본 연구에서는 이들 축합물의 시멘트 혼화제로서의 성능을 조사하기 위해 시멘트 모르타르의 플로우 및 강도 시험을 행하였다. 플로우 시험의 결과, 나프톨 단독 축합물(TSC) 및 나프탈렌 공축합물(NT5)을 첨가한 시멘트 모르타르의 플로우 값은 합성 나프탈렌 단독 축합물(NSS)을 첨가한 시멘트 모르타르의 플로우값 보다 큰 값을 나타냈다. 28일 압축 강도 시험에서는 나프탈렌 공축합물(NT5)을 첨가한 경화시멘트 모르타르가 나프탈렌(NSS) 또는 나프톨 단독 축합물(TSC)을 첨가한 경우보다 약 10% 높은 강도를 나타냈다. 이상의 결과로부터, 본 연구에서 사용한 나프탈렌계 고성능감수제(NT5, TSC)는 콘크리트용의 고성능 감수제로서 크게 기대되어 진다.

Abstract

In the previous study, naphthalene and/or naphthol were sulfonated with sulfuric acid and they were condensated with formaldehyde. The condensates prepared are subjected to the flow and strength tests of cement mortar to examine the chemical effects of cement admixtures. As the results of flow test, the flow of cement mortar mixed with naphthol condensates(TSC) and naphthol-naphthalene cocondensates(NT5) was larger than those mixed with synthetic naphthalene condensate(NSS).

In the experiments of compressive strength after 28 days curing, the hardned cement mortar containing naphthalene-naphthol condensates(NT5) showed a higher compressive strength than those containing naphthalene condensates(NSS) and naphthol condensates(TSC). As a results, the synthetic naphthalene condensates(NT5, TSC), which used in this study, are greatly expected as good superplasticizers for the concrete.

keywords : naphthalene, naphthol, superplasticizer, flow, strength

* 정회원, 경북대 건축공학과 교수
** 경북대 고분자공학과 교수
*** 경북대 염색공학과 교수
**** 경북대 고분자공학과 대학원생
***** 동양중앙연구소 연구원

• 본 논문에 대한 토의를 1994년 10월 31일까지 학회로 보내 주시면 1994년 12월호에 토의회담을 게재하겠습니다.

1. 서 론

20세기 인류의 4대 소재는 목재, 시멘트, 강재, 플라스틱으로 그 중 콘크리트의 기본요소인 시멘트는 재료의 자유로운 성형이 가능하고 경제적이며 재료의 입수가 용이하며, 특히 높은 강도를 쉽게 얻을 수 있다⁽¹⁾.

그런데 이러한 시멘트를 원료로 하는 콘크리트는 경화지연, 건조수축 등이 일어나는가 하면 내약품성이 약하고 작업성이 낮으며, 펌프카를 이용한 고층건물 공사현장에서는 유동성이 적어 펌프 압송에 어려운 점등이 있다.

이러한 콘크리트의 단점을 보완 개선하기 위한 수단으로 고분자가 혼용되거나 첨가되는 기술이 최근 널리 쓰이기 시작했다⁽²⁾.

그중에서 고분자분산제가 첨가되어 콘크리트의 유동성 및 작업성을 증대시키고 물 시멘트비를 감소시켜 고강도 콘크리트를 제조하기 위해 사용되고 있는데, 이를 유동화제 또는 고성능감수제라고 한다⁽³⁾. 이러한 유동화제는 수용성이며 소수성 콜로이드 입자에 대한 높은 분산성을 가져야 한다⁽⁴⁾.

앞선 연구⁽⁵⁾에서는 나프탈렌술폰산 포름알데히드 및 나프톨-나프탈렌 술폰산 포름알데히드 공축합물을 합성하고, 이들의 시멘트에 대한 흡착특성을 살펴보았다. 그 결과 수산기를 함유하는 나프톨 술폰산 포름알데히드 축합물 및 그의 공축합물이 수산기를 함유하지 않은 나프탈렌 술폰산 포름알데히드 축합물보다 시멘트에 대한 흡착량이 더 크다는 것을 알았다. 본 연구에서는 이들 축합물을 첨가하여 시멘트/모래의 비를 변화시킨 시멘트 모르타와 물/시멘트의 비를 변화시킨 시멘트 모르타의 플로우 실험과 재령 3, 7, 28일 후의 강도 실험을 통하여 고성능 감수제로서의 성능을 평가하였다.

2. 실험 개요

2.1 실험재료

기존의 연구⁽⁵⁾에서 나프톨 술폰산 포름알데히드

축합물(TSC), 나프탈렌-나프톨 술폰산 포름알데히드 공축합물(NT5), 나프탈렌 술폰산 포름알데히드 축합물(NSS)을 합성한 바 있다. 시멘트 모르타에 대한 혼화제로서 상기 3종류의 축합물을 사용하였다. 이들 고성능감수제의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

한편 시멘트는 Table 2에 나타내는 바와 같이 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 플로우실험을 위한 잔골재는 강사(낙동사)를 사용하였다.

또한 KS L 5105에 의거한 강도 실험에는 표준사(주문진산)를 사용하였다.

2.2 시멘트 모르타의 플로우 실험

합성한 고성능감수제(TSC, NT5, NSS)를 첨가한 시멘트 모르타의 플로우 실험은 시멘트 모래비(C/S)를 1 : 2, 1 : 3으로 하고 Table 4와 Table 5의 플로우 실험계획과 기준배합에 따라 행하였다.

시멘트, 모래, 물 그리고 고성능감수제를 일정량 섞어 2분간 고무 손비빔 후 플로우실험은 KSL 5105에 따라 행하였다.

또한 본 연구에서 합성한 유동화제를 일정량 사용하여 물 시멘트비(W/C)를 0.35-0.41로 변화시켜 시멘트모르타를 제조하여 플로우를 비교하였다. 이때 고성능감수제의 첨가는 시멘트의 0.5%이었고 비빔은 기계비빔을 이용하였다.

Table 1 Physical properties of superplasticizers

Designation	Main component	Phase	Color
TSC	sulfonated naphthol formaldehyde condensate	powder	dark brown
NT5	sulfonated naphthol-naphthalene formaldehyde cocondensate*	powder	dark brown
NSS	sulfonated naphthalene formaldehyde condensate	powder	brown

* naphthol / naphthalene = 5 / 5

Table 2 Physical properties of cement

Type	Specific gravity	Blaine (cm ² /g)	Setting time		Soundness	Compressive strength (Kgf/cm ²)		
			Init.	Final		3days	7days	28days
portland cement	3.15	3.240	5-06	7-20	good	194	261	323

Table 3 Physical properties of fine aggregate

Kind of aggregate	Max. size (mm)	F.M	Specific gravity	Water adsorption (%)	Volume percentage (%)	Unit weight (kg / ℓ)
river sand	3	2.25	2.49	1.02	60.2	1.553

Table 4 Outline of flow test

Cement : Sand	W/C ratio (%)	Kind of fine aggregate	Superplasticizer		Test of fresh cement mortar
			Kind	Dosage (%)	
1 : 2	42	river sand	TSC,	0.5	flow test
1 : 3			NT5,	1.0	
			NSS	1.5	

Table 5 Mix proportions of cement mortar for flow test

Cement : Sand	W/C ratio (%)	Superplasticizer (g)	Cement (g)	Sand (g)	Water (g)
1 : 2	42	2.25-6.75	450	900	189
1 : 3	42	2.25-6.75	450	1350	189

2.3 경화 시멘트 모르타의 강도 실험

본 연구에서 합성한 유동화제를 일정량 첨가하여 시멘트와 모래비를 1 : 2와 1 : 3으로 하고 시멘트 모르타의 플로우 값을 110-112mm 사이의 값을 나타내도록 조절한 시멘트 모르타를 사용하여 KSL 5105의 시험체 성형몰드(5cm×5cm×5cm)를 사용하여 압축 강도용 시편을 배합비에 따라 각각 4개씩 제작하였고, 휨강도용 시편은 JIS 규격의 몰드(4×4×16cm)를 사용하여 배합비에 따라 4개씩 제작하였다. 시험체를 실온에서 24시간 방치후 탈형하여 23±2℃의 물속에서 3, 7, 28일간 양생시킨 후 만능시험기를 이용하여 각 시험체의 압축 및 휨 강도를 측정하고 그 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시멘트 모르타의 플로우

3.1.1 플로우에 미치는 C/S의 영향

C/S를 1 : 2와 1 : 3으로 하고 W/C비를 42%

로 한 시멘트 모르타의 플로우 시험 결과를 Table 6에 나타내었다. 플로우값은 흘러내린 시멘트 모르타의 지름을 4방향에 대하여 측정하고 그 값을 평균한 것이다. 유동화제를 첨가한 시멘트 모르타의 플로우 값은 C/S가 1 : 2인 경우 플로우 값이 132~150mm로 유동화제를 첨가하지 않은 시멘트 모르타의 111mm 보다 현저하게 큰 값을 보였다.

또한 C/S가 1 : 3인 경우 유동화제를 첨가하지 않았을 때는 플로우가 거의 증대하지 않은 100mm이었으나 고성능감수제를 첨가함에 따라 플로우값이 최대 130mm까지 증가하였다. C/S를 1 : 2로 한 경우 고성능 감수제를 첨가하므로써 시멘트 모르타의 유동성이 19~35% 증가하였으며 C/S가 1 : 3인 경우는 4% 밖에 증가하지 않았는데 이는 고성능감수제의 시멘트 분산성이 모래양의 증가에 따라 대폭 감소한 것에 기인하는 것으로 보인다.

3.1.2 플로우에 미치는 W/C의 영향

Table 7 및 Fig. 1은 C/S를 1 : 2로 고정시키고 W/C를 변화시켜 플로우 값을 측정된 결과이다.

이 결과에서 보면 W/C를 변화시킴에 따라 혼화제를 첨가하지 않은 시멘트 모르타의 플로우값 보다 혼화제를 첨가한 시멘트 모르타의 플로우값이 증가하였으며 혼화제 종류에 따라 약간의 유동성의 차이는 있으나 W/C가 적을수록 유동성이 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 고성능감수제의 시멘트 분산성은 낮은 W/C에서 최대의 효과를 나타내며 W/C가 높은 경우에는 물의 영향으로 혼화제의 분산성이 저하되는 것으로 사료된다.

Table 6 Results of the flow experiment of fresh cement mortar mixed with superplasticizers

Water /Cement Ratio	Superplasticizer		Flow(mm)	
	Designation	Content (C×%)	Cement : Sand (Weight)	
			1 : 2	1 : 3
0.42	Plain	0.0	111	100
	TSC	0.5	148	103
	NT5	0.5	150	104
	NSS	0.5	132	104

3.1.3 플로우에 미치는 혼화제 양과 종류의 영향

Fig. 2와 Fig. 3은 합성한 고성능감수제를 시멘트에 대해 각각 0.5~1.5%로 변화시켜 첨가하고 C/S를 1 : 2와 1 : 3으로 하였을 때 플로우 실험을 행한 결과를 도식화한 것이다. C/S가 1 : 2인 경우 고성능감수제를 0.5% 첨가했을 때 약 30%의 플로우 증가율을 나타냈으나 그 이상의 첨가에서는 플로우 증가율이 둔화되었다. C/S를 1 : 3으로 한 경우는 그와 반대로 고성능 감수제를 0.5% 첨가했을 때는 약 4%의 낮은 플로우 증가율을 나타냈고 그 이상 첨가하였을 때는 플로우 증가율이 최대 30%를 나타내었다. 이는 플로우에 대한 C/S의 영향에서 고찰한 바와 같이 시멘트의 함량에 따른 고성능감수제의 분산력의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 혼화제의 종류에 따른 영향에서는 수산기(OH)를 함유하는 나프톨단독축합물 고성능감수제(TSC) 및 나프톨-나프탈렌 공축합물 고성능감수제(NT5)가 나프탈렌 단독축합물 고성능감수제(NSS)보다 높은 플로우 값을 보였으며, 첨가율에 따른 플로우 증가도 NSS에 비해 더 크게 나타났다. 그리고 W/C의 변화에 따른 플로우 값도 기대한 것과 같이 증가하였으며

특히 TSC의 플로우 증가 폭이 높게 나타났다.

이것은 기존⁽⁵⁾의 시멘트 흡착실험에서 고찰한 바와같이 TSC와 NT5의 경우는 나프톨의 수산기의 작용으로 시멘트에 대한 흡착량이 증가하고, 그로 인하여 시멘트의 분산력이 증대되는 것으로 고성능감수제의 시멘트흡착량과 유동성에 대한 여러 고찰^(6,7,8)과 일치하고 있다. 본 합성 나프톨-나프탈렌 포르말린 공축합물(NT5)의 경우 분무 건조법으로 염을 제거하고, 분산성에 큰 영향을 미친다고 알려져 있는 고성능감수제의 분자량을 조절할 경우 더욱 우수한 유동화성능을 나타낼 것으로 기대된다.

Table 7 Flow of the fresh cement mortar mixed with polycondensates as a function of the ratio of water and cement

Cement : Sand (weight)	Superplasticizer (%)	W/C	Flow*(mm)
1 : 2	Plain	35	114
		37	138
		39	157
		41	171
	TSC (0.5)	35	187
		37	202
		39	207
		41	218
	NT5 (0.5)	35	173
		37	185
		39	198
		41	213
NSS (0.5)	35	177	
	37	185	
	39	194	
	41	212	

* Sample number = 3.

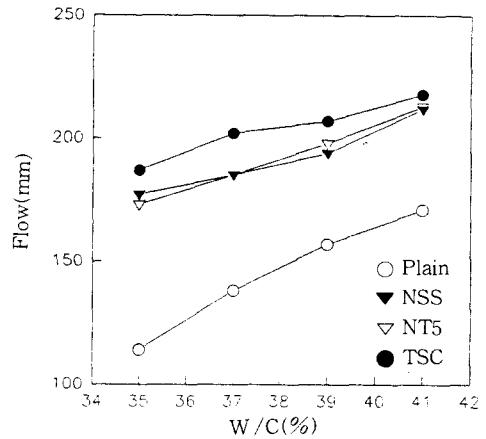


Fig. 1 Flow of the fresh cement mortar mixed with polycondensates as a function of ratio of water and cement(C/ S = 1 : 2)

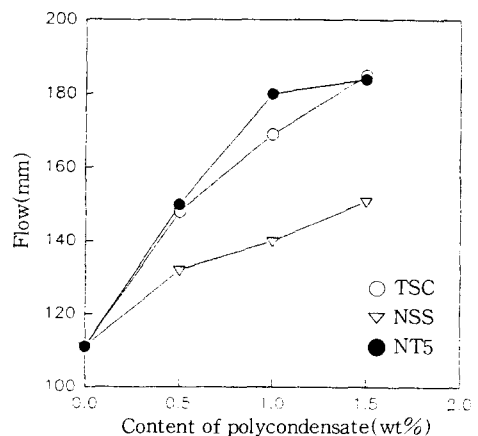


Fig. 2 Flow of the fresh cement mortar mixed with polycondensate as a function of content of polycondensates(C/ S = 1 : 2)

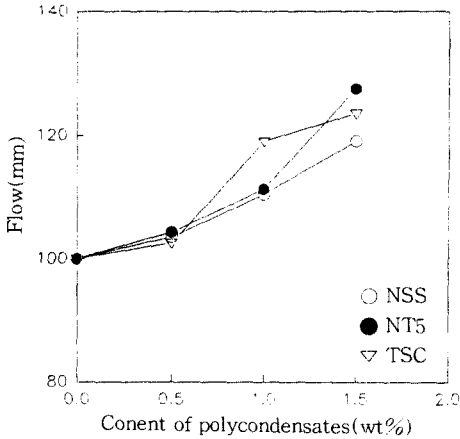


Fig. 3 Flow of the fresh cement mortar mixed with polycondensates as a function of content of polycondensates(C/ S=1 : 3)

3.2 경화 시멘트 모르터의 강도

시멘트모르터의 강도실험을 위해 C/S를 1 : 2 와 1 : 3의 두 경우로 하고 여기에 합성 고성능감수제를 시멘트에 대해 0.5%씩 넣고 물을 첨가하여 시멘트 모르터의 플로우를 111~112mm로 조절하였다. Table 8에는 이들의 배합비와 사용된 물의 양 그리고 시멘트모르터의 플로우값을 나타내고 있다. C/S가 1 : 2인 경우 고성능감수제를 넣지 않은 plain 모르터는 W/C가 35%였다. 고성능감수제를 0.5% 첨가하였을 때 NSS의 W/C는 30%, NT5 및 TSC는 각각 28%를 나타내었다. 즉 NSS를 첨가하였을 때는 14%의 감수율을 나타냈

Table 8 Mix proportions of cement mortar for the test of compressive and flexural strength

Designation	Cement : Sand	Flow (mm)	Water / Cement (wt%)	Unit weight (Kg / m ³)			
				Water	Cement	Sand	Superplasticizer
Plain	1 : 2	112	35	160	457	914	0
	1 : 3	112	44	201	457	1371	0
NSS	1 : 2	112	30	137	457	914	2.285
	1 : 3	112	38	174	457	1371	
NT5	1 : 2	111	28	128	457	914	2.285
	1 : 3	112	39	178	457	1371	
TSC	1 : 2	112	28	128	457	914	2.285
	1 : 3	112	38	174	457	1371	

고, NT5 및 TSC를 0.5% 첨가하였을 때는 각각 20%의 감수율을 나타냈다. 그리고 C/S가 1 : 3인 경우에는 세종류 혼화제 모두 plain의 W/C (44%)에 대해 평균 12%의 감수율을 나타냈다.

Table 9에는 합성한 고성능감수제를 시멘트 모르터에 0.5%씩 첨가하여 만든 시험체의 28일 강도를 나타냈다. C/S가 1 : 2인 경우에 plain의 압축강도는 292kgf/cm²이었으나 고성능감수제를 0.5% 넣은 경우 372~408kgf/cm²로 plain 보다 27~40%의 압축강도 증가를 나타냈다.

한편 Table 10에 나타낸 바와 같이 C/S가 1 : 3인 경우에는 plain의 경우 보다 혼화제에 따라 7~10%의 압축강도 증가를 나타냈다. 이와 같은 압축강도의 증가는 고성능감수제의 첨가에 따른 감수율의 증가가 주요한 원인이라고 생각된다.

한편 휨강도에서도 1 : 2인 경우 plain이 60kgf/cm²인데 비해 고성능감수제를 첨가한 경우 60~73kgf/cm²를 나타내어 plain과 비슷하거

Table 9 Compressive and flexural strength of hardened cement mortar after 28days curing*

Cement : Sand (weight)	Water /Cement (wt%)	Super-plasticizer	Curing time (day)	Compressive strength (kgf /cm ²)	Bending strength (kgf /cm ²)
1 : 2	35	Plain	28	292	60
	30	NSS	28	372	68
	28	NT5	28	408	60
	28	TSC	28	374	73

* Superplasticizer=0.5%×cement

Flow=110-115mm

Sample number=4

Table 10 Compressive and flexural strength of hardened cement mortar after 28days curing*

Cement : Sand (weight)	Water /Cement (wt%)	Super-plasticizer	Curing time (day)	Compressive strength (kgf /cm ²)	Bending strength (kgf /cm ²)
1 : 3	44	Plain	28	302	39
	38	TSC	28	333	41
	39	NT5	28	324	45
	38	NSS	28	332	41

* Superplasticizer=0.5%×cement

Flow=110-115mm

Sample number=4

나 최대 21%까지의 증가를 보였으며 1:3인 경우에서도 증가폭은 1:2보다 다소 적었으나 강도향상을 나타냈다. 이상과 같이 본 실험에서 사용한 고성능감수제의 첨가는 시멘트 모르타의 감수 효과를 발생시켜 압축강도 및 휨강도의 증가를 보였으며 특히 C/S가 1:2인 경우에 뚜렷한 증가를 보였다.

Fig. 4 및 5는 각종 합성축합물을 첨가하고 C/S를 1:2와 1:3으로 한 시멘트 모르타로부터 만든 시험체의 양생시간과 압축강도의 관계를 각각 도식화한 것이다. C/S가 1:2인 경우에 양생

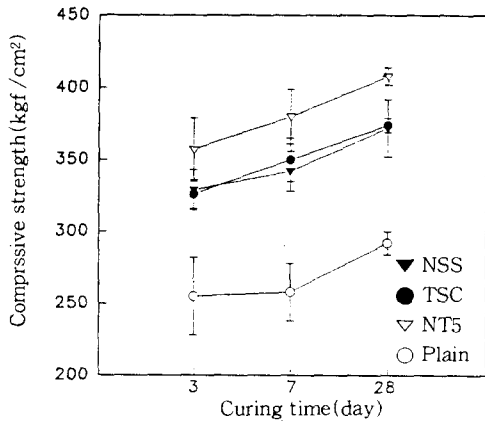


Fig. 4 Relationship between compressive strength and curing time of fresh cement mortar containing 0.5% polycondensates(C/ S=1:2)

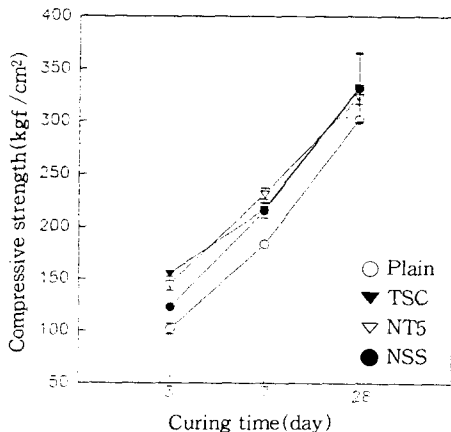


Fig. 5 Relationship between compressive strength and curing time of cement mortar containing 0.5% polycondensates(C/ S=1:3)

시간을 3, 7, 28일로 변화시켜 압축강도를 측정 한 결과, 양생시간에 관계없이 NT5를 첨가한 시험체가 가장 높은 압축강도를 나타내었고, TSC 및 NSS를 첨가한 시험체는 plain과 NT5의 중간값을 나타내었다. 한편 C/S를 1:3으로 한 경우는 plain과 고성능감수제를 첨가한 모르타의 강도 차이가 비교적 적게 나타났다.

이상에서 알 수 있듯이 C/S가 1:2일 때 합성한 고성능 감수제를 0.5% 첨가하므로써 14~20%의 감수효과를 나타냈고 그 결과 27~40%의 강도 증가를 가져왔다. 한편 C/S를 1:3으로한 경우 합성한 고성능감수제를 0.5% 첨가하므로써 약 12%의 감수율을 보였고 그 결과 7~10%의 낮은 강도증가를 나타냈다.

4. 결 론

기존의 연구⁽⁵⁾에서 합성한 나프톨 단독축합물(TSC), 나프탈렌 단독축합물(NSS) 및 나프톨-나프탈렌 공축합물(NT5)을 시멘트 모르타에 첨가하여 아직 군지 않은 시멘트 모르타의 플로우 및 경화 시멘트 모르타의 강도특성을 조사하였다.

그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 합성한 고성능감수제는 시멘트 함량이 적은 C/S 1:3보다 1:2에서 더욱 높은 분산효과를 나타냈다.

2) 합성한 고성능감수제는 물의 함량이 적을수록 높은 분산효과를 나타냈다.

3) 시멘트 모르타의 플로우는 첨가한 고성능감수제의 종류에 따라 다소 차이는 있으나 첨가량이 많아짐에 따라 증가하였다.

4) 합성축합물을 시멘트 모르타에 첨가하므로써 동일 플로우값에서 14~20%의 감수율을 나타냈다.

5) 합성 축합물을 0.5% 첨가한 시멘트 모르타는 28일 압축 강도에 있어서 plain 모르타보다 C/S 1:2인 경우 27~40%, C/S 1:3인 경우 7~10%로 각각 증가하였다.

6) 본 연구에서 사용한 TSC, NT5 축합물은 NSS와 함께 시멘트 모르타에 첨가되었을 때 높은 유동성과 감수율 증대에 따른 강도 증대를 가져와 고성능감수제로서 기대되어진다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 한국과학재단의 특정목적 기초 연구비 지원으로 이루어진 연구로 재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 문영호, "최근의 콘크리트용 신소재", pp. 99 (1990).
2. ACI Committee 548, "Guide for the Use of Polymers in Concrete", *J of ACI*, 83, No. 5 (1986).
3. ACI Committee 212, "Admixtures for Concrete", *Concr. Int.*, May 1981, 24-65.
4. 시에엠시어編, "콘크리트용 혼화재료技術と市場", (株)시에엠시어, 1988.
5. W. J. Kim, I. -K. Kang, J. H. Hwang, and S. H. Kim, "Synthesis of Naphthalene Superplasticizers and Their Interaction with Cements", *J. Korea Concr. Inst.*, 5(2), pp. 121~128(1993).
6. S. Nagataki, E. Sakai, and T. Takeuchi, "The Fluidity of Fly Ash-Cement Paste with Superplasticizer", *Cement and Concrete Research* Vol. 14, 631-638(1984).
7. M. Pauri, G. Ferrari, and M. Collepardi, "Combined Effect of Lignosulfonate and Carbonate on Pure Portland Clinker Compounds Hydration. IV. Hydration of Tricalcium Aluminate-Sodium Oxide Solid Solution", *Ibid*, Vol. 13, 61-68(1983).
8. P. J. Andersen, "The Effect of Superplasticizers and Air-Entraining Agent on The Zeta-Potential of Cement Particles", *ibid*, Vol. 16, 931-940(1986)
9. J. H. Cunningham, B. L. Dury, and T. Gregory, "Adsorption Characteristics of Sulphonated Melamine Formaldehyde Condensates by High Performance Size Exclusion Chromatography", *ibid*, Vol. 19, 991-926(1989)
10. F. Basile, S. Biagini, G. Frrari and M. Collepardi, "Properties of cement mixes containing naphthalene sulfonated polymers of different molecular weight", 8th International Congress, 1981, VI, 264-268.

(접수일자 : 1994. 2. 15)