

카르본산계 고성능감수제의 제조 및 그들의 시멘트 흡착성(I)

Preparation of High Range Water Reducer Containing Carboxylic Acid and Their Cement Absorptivity(I)

김화중*

강인규**

Kim, Wha Jung Kang, Inn Kyu

김성훈***

김우성****

권영도*****

Kim, Sung Hoon Kim, Woo Sung Kwon, Young Do

요 약

스티렌과 무수말레인산의 라디칼 공중합에 의해 스티렌-무수말레인산 공중합체 (SMA)를 합성하고 SMA를 m-amino phenol과 치환반응하여 m-amino phenol이 치환된 스티렌-무수말레인산 공중합체 (mSMA)도 합성하였다. 합성한 SMA와 mSMA를 황산화하여 각각 황산화SMA (SSMA) 및 황산화 mSMA (SmSMA)를 제조하였다. 공중합체의 합성은 적외분광스펙트럼의 특성피크로부터 확인할 수 있었다. 원소분석 결과 mSMA의 m-amino phenol의 치환율은 44%이었고 이것은 황산화 과정을 거치면서 35%로 감소하였다. 공중합체의 시멘트에 대한 흡착실험 결과 공중합체의 첨가량이 적을수록 흡착율이 높게 나타났고, 첨가량에 관계없이 SSMA의 흡착율이 SmSMA의 그것보다 크게 나타났다. 본 연구에서 합성한 공중합체(SSMA, SmSMA)는 시멘트 분산제로서의 가능성이 기대되어진다.

Abstract

Styrene-Maleic anhydride copolymer (SMA) was prepared by the radical copolymerization of styrene and maleic anhydride using α - α' azobis(isobutyronitrile) as an initiator. SMA was further reacted with m-amino phenol to obtain aminophenol-substituted SMA (mSMA). Sulfonated SMA and mSMA were also prepared by the reaction of copolymers with sulfuric acid. The copolymers were characterized by infrared spectroscopy. It was found from the results of elemental analysis that the substitution degree of aminophenol in the mSMA is 44% and the degree is lowered to 35% after sulfonation. The percentage of copolymers adsorbed on the surface of cement particles was increased with a decrease of added copolymers. While, the amount of sulfonated SMA absorbed on the surface of cement particles was larger than that of the sulfonated mSMA. The copolymers synthesized in this study are probably expected as a high range water reducer for concrete.

Keywords : copolymers, water reducer, sulfonation

* 정회원, 경북대 건축공학과 부교수
** 경북대 고분자공학과 부교수
*** 경북대 임색공학과 부교수
**** 경북대 고분자공학과 대학원생

• 본 논문에 대한 토의를 1995년 6월 30일까지 학회로 보내 주시면 1995년 8월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

1. 서 론

1970년대 이후 산업사회의 급속한 발달로 건축 구조물의 대형화 및 초고층화가 이루어졌으며 이에 따라 건축물 시공시 콘크리트의 운반, 타설을 위하여 펌프를 이용하는 경우가 증가하였다. 그러나 콘크리트의 낮은 작업성으로 펌프압송시 펌프의 막힘, 과도한 에너지소비 등의 난점을 유발하였다. 이를 개선하기 위하여 과량의 물을 첨가하는 경우 경화콘크리트의 강도를 저하시켜 콘크리트의 내구성에 심각한 영향을 미치게 된다.⁽¹⁾

한편 이러한 콘크리트의 작업성 및 내구성 개선을 위하여 1940년대 이후 AE제, AE감수제와 같은 화학혼화제가 사용되어 왔다.^(2,6) 그러나 이들 화학혼화제는 감수효과가 그다지 크지 않고 첨가량에 따라서는 시멘트의 경화를 불량하게 하는 등 문제점을 발생시켰다.⁽⁷⁾ 이러한 문제점을 보완하기 위하여 새로운 고분자 계면활성제의 일종인 고성능 감수제가 개발되었으며 이들은 시멘트입자에 흡착되어 고분산력을 발휘하므로 콘크리트의 고유동화 및 고강도화를 실현시킬 수 있게 되었다.⁽⁸⁾

현재 국내외에서 사용되고 있는 고성능 감수제는 나프탈렌계, 멜라민계, 아미노술폰산계, 폴리 카르본산계 등 4가지로 대별된다.^(9,10) 이 중에서 폴리 카르본산계 고성능 감수제는 분산성이 우수하고 측쇄에 기능단을 도입하여 새로운 성질을 갖게 할 수 있으며, 특히 시멘트 분산유지효과가 뛰어난 것으로 알려지고 있다.⁽¹¹⁻¹³⁾ 본 연구자들은 이전의 보고에서 새로운 나프탈렌계 고성능감수제를 합성하고 이들을 첨가한 시멘트 모르타의 유동성 및 강도특성에 대해 연구한 바 있다.^(15,18)

본 연구에서는 스티렌과 무수말레인산 (0.5mol), 무수말레인산 49g (0.5mol), α - α' 공중합체를 합성하고 이들을 술폰화한 것 그리고 스티렌과 무수말레인산 공중합체를 m-amino phenol과 치환반응 시킨 것을 술폰화하여 카르본산형 수용

성 공중합체를 합성하였다. 이들 공중합체의 확인은 적외선 분광기, 자외선분광기, 원소분석으로 행하였다. 또한 공중합체들의 시멘트입자 표면에 대한 흡착율을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 사용재료

공중합체의 합성에 사용된 스티렌 (Junsei Chem. Co.)은 감압정제하여 사용하였고 무수말레인산 (Showa, Chem. Inc.)은 벤젠으로 재결정하여 사용하였다. 그리고 황산, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 염산, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르는 석산제약의 1급 시약을 사용하였다. 발연황산 (Merck), m-아미노페놀 (Fluka chemica), α - α' azobis(isobutyronitrile) (Junsei Chem. Co. Ltd)은 특급시약을 그대로 사용하였다. 시멘트는 A사의 제품을 사용했고, 시멘트의 주성분은 Table 1과 같다.

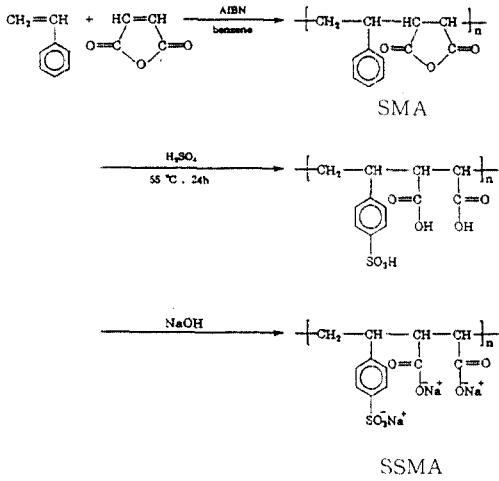
2.2 합성

2.2.1 스티렌-무수말레인산 공중합체 (SMA)의 제조

2000ml 삼구 플라스크에 스티렌 52g azobis(isobutyronitrile) 1.64g (2.0 mol%)을 벤젠 500ml를 넣어 용해시켜 70℃에서 기계식교반기를 사용해 350rpm으로 교반하면서 2시간 동안 반응을 행하여 흰 침전의 합성물을 얻었다. 이 합성물을 여과지로 흡입여과하여 분리시킨 후 48시간 진공건조하였다. 건조한 합성물을 다시 테트라히드로푸란에 용해시킨 후 디에틸에테르 중에서 재침전시켜 분리한 후 60℃에서 48시간 진공건조하여 최종 합성물을 얻었다. 이를 SMA라 칭하였으며 그 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical properties of cement used in this study

Chemical properties(%)											SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +CaO=100			(CaO+MgO+Al ₂ O ₃)/SiO ₂
ig.loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	FCaO	Si ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
0.8	-	21.6	5.8	3.41	63.99	2.89	2~3	1.1	0.1	0.7	23.63	6.35	70.02	3.365



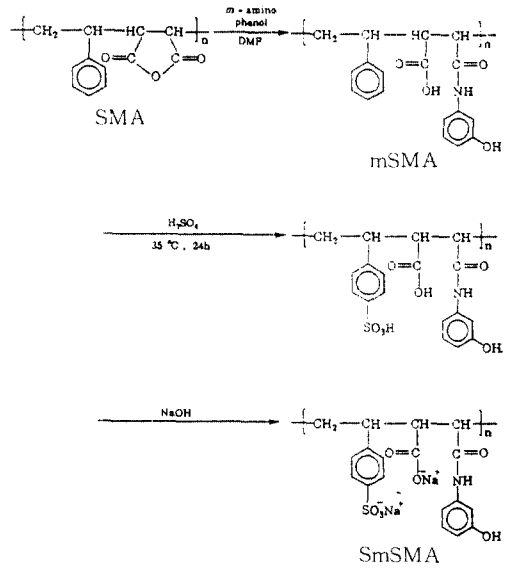
Scheme 1 Synthesis of sulfonated styrene-maleic anhydride copolymers (SSMA)

2.2.2 황산화 스티렌-무수말레인산 공중합체 (SSMA)의 제조

1000ml 삼구 플라스크에 2.2.1절에서 합성한 SMA 20g (0.1mol)과 황산 200g (2.04mol)을 넣고 50°C에서 기계식 교반기를 사용해 2시간 교반하여 용해하였다. 온도를 실온으로 내린 후 30ml의 발연황산을 넣고 다시 가열하여 50°C에서 반응하였다. 다시 온도를 실온으로 내리고 200ml의 증류수로 반응물을 희석시킨 후 수산화칼슘 수용액 200ml를 적하하여 미반응 황산을 염으로 석출시켜 여과지로 흡입여과하여 제거하였다. 그리고 여과하여 얻은 용액을 0.5N 수산화나트륨 수용액으로 중화하여 pH 8~8.5로 조정하였다. 이를 SSMA라 칭하였으며 그 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

2.2.3 m-Amino phenol이 치환된 스티렌-무수말레인산 공중합체 (mSMA)의 합성

1000ml 삼구 플라스크에 SMA 35g (0.168mol)을 250ml의 디메틸포름아미드에 녹이고 여기에 미리 디메틸포름아미드 250ml에 m-amino pheno 18.3g(0.168mol)을 용해시킨 것을 질소 기류하에서 0~5°C를 유지하면서 30분에 걸쳐 적하하여 30분간 반응시킨 후 다시 상온에서 2시간 반응시켰



Scheme 2 Synthesis of m-aminophenol-substituted styrene-maleic anhydride copolymers(mSMA) and their sulfonation(SmSMA)

다. 반응이 끝난 후 묽은 염산 용액에 부어 침전시켰으며 흡입 여과한 후 탈이온수로 수회 세척하고 건조시켰다. 이것을 다시 탈이온수로 2시간 환류시킨 후 흡입여과하여 분리시키고 60에서 48시간 진공건조 하였다. 이를 mSMA라 칭하고 반응과정을 Scheme 2에 나타내었다.

2.2.4 황산화 m-amino phenol 치환 스티렌-무수말레인산 공중합체 (SmSMA)의 제조

1000ml 삼구 플라스크에 mSMA 20g (0.064mol)과 황산 200g (2.04mol)을 넣고 30°C에서 기계식 교반기를 사용해 2시간 교반하여 용해시켰다. 다시 온도를 실온으로 내린 후 발연 황산 30ml을 1시간에 걸쳐 천천히 적하시키고 다시 온도를 상승시켜 30°C에서 반응시켰다. 다시 온도를 내려 0~5°C를 유지하면서 200ml 증류수로 반응물을 희석시킨 후 수산화칼슘 수용액 200ml를 적하하여 미반응 황산을 염으로 석출시켜 여과지로 흡입여과하여 제거하였다. 여과하여 얻은 용액을 0.5N 수산화나트륨 수용액으로 중화하여 pH 8~8.5로 조정하였다. 이를 SmSMA라 칭하고 반응과정을 Scheme 2에 나타내었다.

2.3 공중합체의 분석

스티렌-무수말레인산 공중합체는 테트라히드로퓨란에 녹이고 디에틸에테르 중에서 침전을 형성시켜 분리시킨 후 60°C에서 48시간 진공건조하여 정제하였다.

m-Amino phenol 치환 스티렌-무수말레인산 공중합체는 묽은 염산 수용액으로 침전을 형성시키고 탈이온수상에서 환류시켜 분리시킨 후 60°C에서 48시간 진공건조하였으며 이들 공중합체의 숯혼화 합성물은 pH를 8~8.5로 조절하여 투석막(Sigma Chem. Co. MW. Cut off=1000)을 사용해 48시간 투석시킨 후 24시간 동결건조하여 Perkin-Elmer Model 240C를 사용하여 원소분석을 행하였다. 적외흡수분광분석은 시료를 KBr pellet으로 만들어 Midac FT-IR spectrophotometer를 사용하여 4000~500cm⁻¹ 영역에서 측정하였다.

분자량측정은 폴리스티렌을 표준 검정곡선으로 하여 시료를 테트라히드로퓨란에 용해시킨 후 Waters Model R401 ALC/GPC를 사용하여 행하였다.

한편 공중합체들을 0.5N 수산화나트륨 수용액으로 pH 12로 조절한 증류수에 녹여 Shimadzu UV-2100 spectrophotometer를 사용하여 자외 흡수분광 분석을 행하였다.

2.4 공중합체들의 시멘트 표면에서의 흡착

공중합체가 시멘트 입자에 흡착되는 양을 측정하기 위하여 SSMA와 SmSMA를 시멘트 중량의 0.5% (0.25g), 1% (0.5g), 1.5% (0.75g)로 하여 증류수 50g에 각각 녹여 수용액을 만들었다. 여기에 시멘트 50g을 첨가하여 자석교반기로 계속 교반하면서 30초, 1분, 3분, 5분, 10분 간격으로 시멘트 페이스트(paste)를 5ml씩 취하여 워시 튜브에 옮겨 담아 2700rpm의 속도로 15분간 원심분리를 하였다.

원심분리를 하면 시멘트 및 시멘트에 흡착된 합성고분자는 가라앉게 되며 상층부의 용액에는 흡착되지 않은 공중합체가 남게 된다. 상층액 중에

서 2ml씩 취하여 자외 흡수분광기로 각각 250nm (SmSMA)과 256nm (SSMA)에서의 흡광도를 측정하였다. 그리고 각 공중합체의 농도에 따른 UV 흡광도를 조사하고 최소자승법으로 합성고분자의 농도와 UV 흡광도의 관계식을 구하여 공중합체의 농도에 따른 UV흡광도 검정곡선을 작성하였다. 이 검정곡선으로부터 시멘트입자에 대한 흡착율을 조사하였다. 이 때 사용된 시멘트의 물리적 성질을 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Physical properties of portland cement used in this study

Type	Specific gravity	Blaine (cm ² /g)	Setting time(hr:min)		Soundness	Compressive strength(kgf/cm ²)		
			Initial	Final		3 Days	7 Days	28 Days
Portland cement	3.15	3,240	5-06	7-20	good	194	261	323

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합체의 확인 및 분석

공중합체의 합성을 확인하기 위해 적외 흡수분광법을 사용하였다. SMA와 SSMA의 적외분광 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1-(a)에서 1870cm⁻¹와 1770cm⁻¹부근의 anhydride C=O의 신축진동에 기인하는 피크, 3000cm⁻¹~3100cm⁻¹에서 방향족 C-H의 신축진동에 기인하는 피크 그

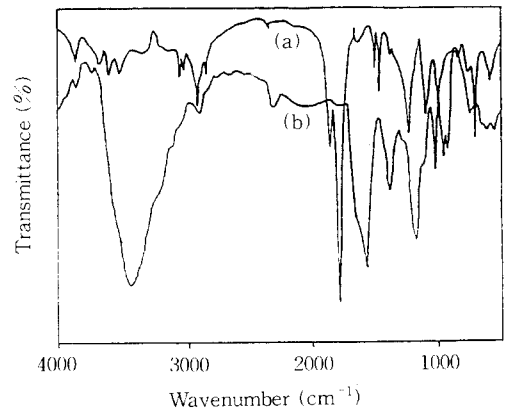


Fig. 1 Fourier transform infrared spectra of (a), SMA and (b), SSMA by KBr pellet.

리고 $2900\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 에서 지방족 C-H의 신축진동에 기인하는 피크가 나타난 것으로부터 공중합체가 합성되었음을 확인하였다. 또한 Fig. 1-(b)에서 1600cm^{-1} 와 1400cm^{-1} 부근의 COONa ($\text{C}=\text{O}$) 신축진동에 기인하는 피크, 1190cm^{-1} 부근에서 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 의 신축진동에 기인하는 피크 및 3400cm^{-1} 부근에서 염으로 미전환된 COOH 에 기인하는 피크가 나타났으므로 SSMA합성을 확인할 수 있었다.

또한 합성한 mSMA와 SmSMA의 적외분광 스펙트럼을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(a)에서 SMA의 anhydride 특성 피크($1770\text{cm}^{-1}\sim 1870\text{cm}^{-1}$)가 사라지고 Fig. 2-(b)에서 1650cm^{-1} 와 1550cm^{-1} 부근의 amide I과 amide II에 기인하는 피크가 나타났고, 3400cm^{-1} 부근의 COOH 에 기인하는 피크가 나타났으므로 mSMA의 합성을 확인하였다. 한편 Fig 2-(c)를 보면 3400cm^{-1} 부근에서 OH에 기인하는 피크가 나타났으므로 SmSMA가 합성되었음을 알 수 있었다.

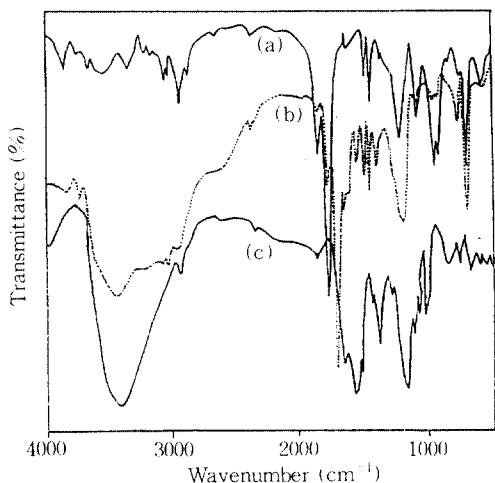


Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of (a), SMA; (b), mSMA and (c), SmSMA by KBr pellet.

또한 0.5N NaOH 수용액을 사용해 pH 12로 조정된 증류수에 각 공중합체를 녹여 자외흡수분광을 측정하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3으로부터 알 수 있는 바와 같이 SmSMA와

Table 3 Results of elemental analysis of styrene-maleic anhydride copolymers

Copolymer	Elemental Analysis (%)				
	C	H	N	O*	(S,O,Na)**
SMA	67.43	5.00	0	27.57	—
SSMA	45.48	3.16	0	—	51.36
mSMA	61.47	3.16	1.96	33.41	—
SmSMA	39.14	3.45	1.13	—	56.28

* $\text{O}(\%) = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N})(\%)$

** $(\text{S}, \text{O}, \text{Na})(\%) = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N})(\%)$.

SSMA에 존재하는 페닐기에 의한 최대흡수 파장이 각각 250nm와 256nm에서 나타났다.

Table 3에는 스티렌과 무수말레인산으로 제조된 공중합체들의 원소분석 결과를 나타내었다. 스티렌과 무수말레인산이 1 : 1로 반응하였다고 가정했을 때의 이론적 원소분석값은 C : 71.29%, H : 4.95%, O : 23.76%이다. 따라서 Table 3에 나타난 실험값을 이론값과 비교해보면 산소(O)의 1600cm^{-1} 와 1400cm^{-1} 부근에서 COONa 에 기인하는 피크, 1660cm^{-1} 와 1550cm^{-1} 부근의 amide I과 amide II에 기인하는 피크 실험값이 25.27%로서 약간 증가하였다. 이것은 SMA 공중합체 중에 무수말레인산이 약간 과량 함유되어있음을 의미한다. 한편 아미노페놀을 치환반응 하므로써 mSMA의 산소퍼센트는 증가하였고 질소(N)가 새롭게 나타났다. 이 질소의 실험값을 근거로 계산한 결과 무수말레인산에 대한 아미노페놀의 치환율은 44% 이었다. SmSMA의 질소값으로부터

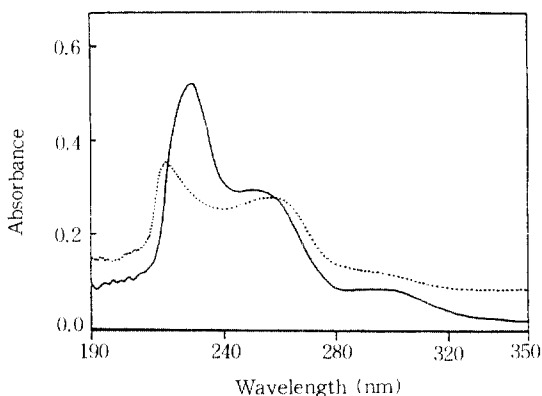


Fig. 3 Ultraviolet spectra of (—), SSMA and (---), SmSMA in deionized water.

계산된 아미노페놀의 함량은 35%이었는데, 이렇게 SmSMA에서 아미노페놀의 함량이 감소되는 것은 황산화과정에서 아미드결합의 가수분해가 부분적으로 일어났기 때문이다.

3.2 공중합체의 시멘트 표면에서의 흡착

0.5N NaOH 수용액을 이용하여 pH 12로 조절된 증류수에 공중합체들을 농도가 다르게 녹여 자외선 스펙트럼의 흡광도를 측정하고, 이것을 공중합체의 농도에 대해 플롯(plot)하여 검정곡선을 작성하여 Fig. 4에 나타내었다. 공중합체들의 흡광도를 측정된 파장은 SmSMA의 경우 250nm 였으며 SSMA의 경우 256nm 이었다. 또한 검정곡선에서 각파장의 흡광도와 농도는 직선적인 비례관계가 나타났다.

공중합체들을 시멘트 중량에 대해 0.5, 1.0, 1.5% 첨가하였을 때 흡착시간과 공중합체의 흡착율의 관계를 Fig. 5~Fig. 7에 나타내었다. 공중합체의 첨가량이 0.5%, 1.0%, 1.5%로 증가함에 따라 SSMA 및 SmSMA의 시멘트표면에서의 흡착율은 감소하였다. 공중합체의 첨가량이 적은 경우 최대 흡착율에 이르는데 소요되는 시간이 짧았다.

한편 같은 흡착시간에서 공중합체의 흡착율을 비교하면 SSMA의 흡착율이 SmSMA보다 높게

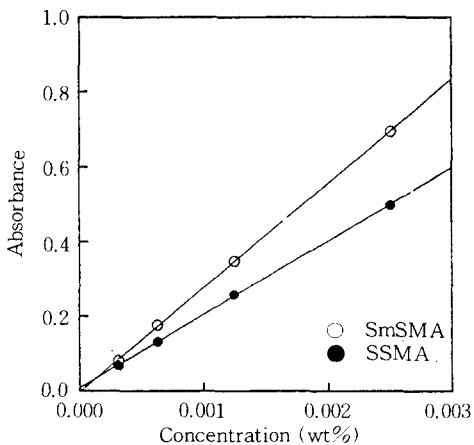


Fig. 4 Ultraviolet absorbance of SSMA (256nm) and SmSMA (250nm) in water at pH 12 as a function of copolymer concentration.

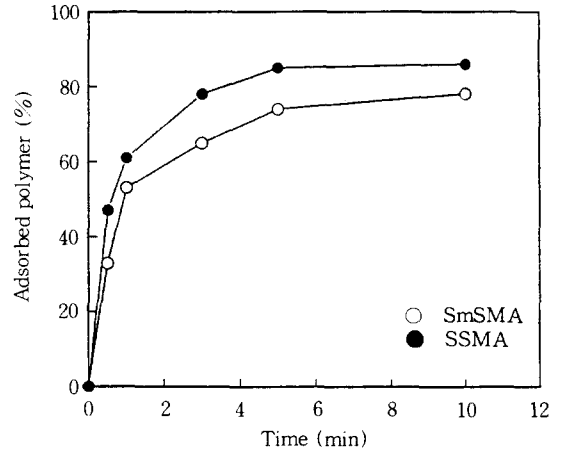


Fig. 5 Percentage of SSMA and SmSMA adsorbed on the surface of cement particles (polymer/ cement=0.005).

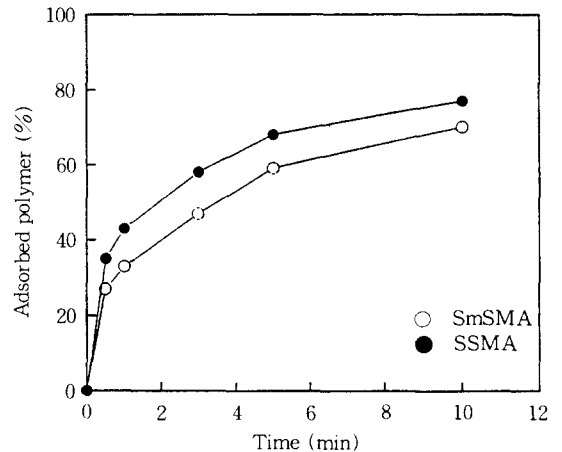


Fig. 6 Percentage of SSMA and SmSMA adsorbed on the surface of cement particles (polymer/ cement=0.01).

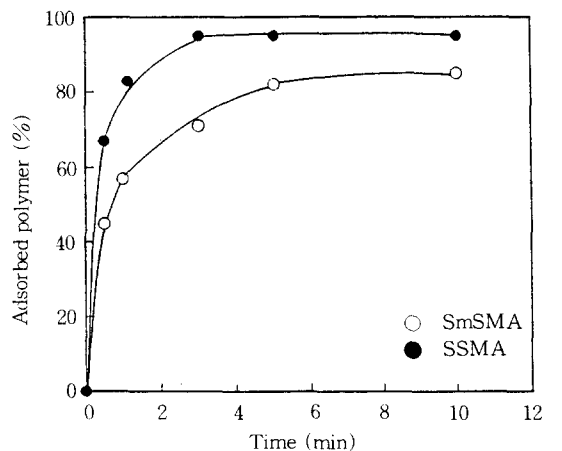


Fig. 7 Percentage of SSMA and SmSMA adsorbed on the surface of cement particles (polymer/ cement=0.015).

나타났다. 이러한 두 합성물의 흡착율의 차이는 폴리카르본산계 고성능 감수제의 시멘트표면에 흡착되는 형태와 관계가 있을 것으로 생각된다. 즉, 폴리카르본산계의 일반적인 흡착형태로 알려진 유연한 loop형의 흡착형태가 SmSMA상에서 새롭게 도입된 페닐기의 영향으로 흡착능이 방해 받을 것으로 생각된다. 또한 정전기적 반발력 측면에서도 SmSMA에서 페닐기의 치환은 음이온인 COO^- 를 감소시키는 결과를 초래하여 전체적으로 SSMA의 음전하 밀도보다 SmSMA의 음전하 밀도가 낮아지기 때문이라 생각된다.

일반적으로 시멘트입자의 분산안정성은 흡착된 계면활성제의 전기적 반발력과 입체효과에 의해 설명되고 있다.^(19, 20) 시멘트 모르타르에 대한 유동화제의 분산효과는 시멘트 입자표면의 제타전위를 크게 하여 전기적 반발력을 증대시키는 것과, 시멘트 입자표면의 흡착층을 입체적으로 확장시킴으로서 반발력을 높이는 것으로 대별될 수 있다. 나프탈렌 및 멜라민계 고성능감수제는 시멘트 입자표면에 봉상으로 여러층 흡착하여, 화학구조중에 포함되어 있는 술폰기의 음이온에 의한 강력한 전기적 반발력에 의해 시멘트 입자들을 분산시키는 것으로 알려져 있다.⁽²⁰⁾ 이 경우 시멘트 입자표면에 흡착한 감수제의 양이 많을수록 제타전위가 증가되는 것으로 보고되고 있다.⁽⁸⁾ 따라서 공중합체들의 흡착량을 조사함으로써 전기적 반발력의 크기를 추정할 수 있으며 이로부터 분산성, 감수성을 간접적으로 예측할 수 있다.^(9, 21) 그러나 폴리카르본산계 감수제에서는 카르복시기 및 술폰기의 음이온에 의한 전기적 반발력과 주쇄 혹은 측쇄에 의한 입체효과의 상승작용에 의해 입자의 분산이 일어나므로^(11, 12) 흡착율이나 제타전위만으로 분산력을 예측(DLVO 이론)하는 것은 제한이 따를 것으로 사료되며 이는 기존의 실험결과에서도 찾아볼 수 있다.⁽¹⁴⁾ 본 연구에 이은 제 2보의 연구에서는 공중합체를 첨가한 시멘트 모르타르의 실질적인 분산력 (플로우)과 흡착율의 관계에 대해 보고할 예정이다.

4. 결 론

상기 실험결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 스티렌과 무수말레인산으로부터 스티렌-무수말레인산 공중합체 (SMA) 및 아미노페놀이 치환된 SMA (mSMA)를 합성하였다.
- 2) SMA와 mSMA를 각각 황산화하여 수용성 공중합체 SSMA 및 SmSMA를 제조하였다.
- 3) mSMA의 아미노페놀 치환율은 44%이고, SmSMA는 35%이었다.
- 4) 공중합체의 시멘트에 대한 흡착율은 공중합체의 첨가량이 적을수록 크게 나타났다.
- 5) SSMA의 시멘트 입자에의 흡착율은 SmSMA보다 크게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 한국과학재단의 특정목적 기초 연구비 지원으로 이루어진 것으로 재단에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 김무한, "건축재료학" p.195 (1982).
2. KS F 2560, 콘크리트용 화학 혼화제".
3. KS F 1004, "콘크리트 용어".
4. シ-エムシ, "新・コンクリート用混和材料, 技術と市場", (1988).
5. 羽原俊庫, 月刊 生コンクリート, Vol. 9, No. 11, pp.92-107, (1890).
6. M. R. Rixom, "Chemical Admixtures for Concrete", (1978).
7. 大藪 明, "コンクリート用混和材料-實用コンクリート技術(上) 建築技術", (1974).
8. 服部健一, "コンクリート工學", 14, 12 (1976).
9. 太田, "〈高性能AE減水劑〉材料學會, 材料講習會〈新世代のコンクリート〉", (1993).
10. 田中・太田, "〈高性能AE減水劑の化學構造と作用機構〉", エヌエムビ-研究所報, No. 9, pp.5-11, (1992).
11. 太田, 古澤, 土谷, セメント・コンクリート論文集, No. 47, p.220 (1993).

12. 田原秀行, 日本油化學協會油技術講座第 32集, 69 (1988).
 13. 太田, 田中, 瓜生, Polymer Preprints, Japan Vol. 38, No. 7, p.683 (1989).
 14. 杉本 貢, “高流動化のための材料”, 콘크리트工學, Vol. 32, No.7, pp.64-69 (1994)
 15. 김화중, 강인규, 황재현, 김성훈, “나프탈렌계 고성능감수제의 합성 및 그들의 시멘트와의 상호작용”, 한국 콘크리트학회 논문집 제 5권 2호, p.121 (1993)
 16. 김화중, 강인규, 김성훈, 권영도, 황재현, “나프탈렌계 고성능감수제를 첨가한 시멘트 모르타의 유동성 및 강도특성”, 한국 콘크리트학회 논문집 제 6권 4호, p.85 (1994)
 17. 강인규, 김화중, 황재현, 윤반식, “몰탈 및 콘크리트용 감수제의 제조방법과 그 감수제”, 대한민국 특허 제 077515호 (1994)
 18. 강인규, 김화중, 황재현, 윤반식, “몰탈 및 콘크리트용 감수제의 제조방법과 그 감수제”, 대한민국 특허 제 077516호 (1994)
 19. T. Sato and R. Ruch: Surfactant Series 9, Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption, Marcel Dekker Inc., N. Y., (1980).
 20. 古澤邦夫: 高分子の吸着と分散安定化作用, 高分子, 40卷, pp.786-789 (1991)
 21. 坂井悦郎. 他: セメントの初期水和物反應速度に及ぼす芳香族スルホン酸ナトリウムの影響, 日本化學會誌, p.208, (1977)
- (접수일자 : 1995. 3. 7)