

멜라민계 고유동화제의 다양한 조건에서의 합성 및 응용

윤성원^{1)*}·신경호²⁾·노재성¹⁾

¹⁾충남대학교 정밀공업화학과 ²⁾(주)신일케미칼

(2005년 5월 16일 원고접수, 2005년 8월 30일 심사완료)

Synthesis and Application of Melamine-Type Superplasticizer at the Different Synthetic Conditions

Sung-Won, Yoon^{1)*}, Kyoung-Ho, Shin²⁾, and Jae-Seong, Rho¹⁾

¹⁾Dept. of Fine Chemical Eng. and Chemistry, Chungnam National Univ., Daejeon, 305-764, Korea

²⁾Sinil Chemical Co., Ltd., Gyeongbuk, 770-844, Korea

(Received May 16, 2005, Accepted August 30, 2005)

ABSTRACT

It is well known that the fluidity and the fluidity loss of fresh concrete are affected by the kind of organic admixtures. Organic admixture can improve the properties of concrete. Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde(SNF) Superplasticizer is used representatively, but has a problem in fluidity loss. In this study, we synthesized the Sulfonated Melamine-Formaldehyde(SMF) superplasticizer at the various synthetic conditions and compared the physical properties with SNF superplasticizer. SMF superplasticizer is synthesized with four synthetic steps. Step 1 is hydroxymethylation, Step. 2 is Sulfonation, Step. 3 is Polymerization and Step. 4 is Stabilization. Synthesis of SMF superplasticizer depends on pH, temperature and reaction time. In this reaction, we changed the mole ratio of melamine to formaldehyde at 1:3, 1:4, and the amount of acid catalyst at Step. 3. After application of SMF superplasticizer and its mixture with SNF superplasticizer to cement pastes and mortars, we measured the physical properties of them at the different dosages(0.5, 1.0, 1.5 wt%) to cement. All samples including superplasticizer showed higher compressive strengths and slump, smaller pore size and porosity than CEM

Keywords: organic admixtures, SMF-type superplasticizer, SNF-type superplasticizer, fluidity, slump loss

1. 서 론

콘크리트용 혼화제는 시멘트, 물, 골재에 이어 제4의 성분으로서 콘크리트의 품질 및 시공성 개선을 위하여 널리 이용되고 있다^{1,2)}. 콘크리트의 성질은 유동성에 의해 좌우되고, 시멘트 입자의 분산에 의해 조절되어 진다. 더 높은 유동성을 가지기 위해서는 고유동화제(superplasticizer)의 첨가로 얻을 수 있으며, 현재 건축 구조물의 대형화 및 고층화에 따른 고유동화제의 역할이 점점 더 중요시 되고 있다³⁾. 1940년대 이후, 콘크리트의 작업성 및 내구성 개선을 위하여 사용되어온 AE제, AE감수제 등의 화학 혼화제는 감수 효과가 그다지 크지 않고 첨가량에 따라서는 시멘트의 경화를 불량하게 하는 등 문제점을 발생시켰다. 이들 문제점을 보완하기 위하여 새로운 고분자 계면활성

제의 일종인 고성능 감수제가 개발되었으며, 이들은 시멘트 입자에 흡착되어 고분산력을 발휘하므로, 콘크리트의 고유동화 및 고강도화를 실현시킬 수 있게 되었다^{4,8)}.

고유동화 혼화제의 주된 3가지종류는 변형된 리그닌 술포네이트계(modified lignosulfonates, LS), 술포네이트 나프탈렌-포름알데히드계(sulfonated naphthalene-formaldehyde, SNF)와 술포네이트 멜라민-포름알데히드계(sulfonated melamine-formaldehyde, SMF)가 있다. SNF계 고유동화제는 술포산기(SO₃²⁻)의 강력한 정전기적인 반발력에 의해 시멘트 입자를 분산시키지만, 시간에 따른 유동성 감소가 문제점으로 지적되고 있다. SNF계 고유동화제의 시멘트와의 상호작용은 Collepardi et al. 등에 의해 연구되었지만, SMF계 고유동화제의 중합 조건에 따른 콘크리트 및 모르타르에 끼치는 영향에 대한 연구는 보고되지 않고 있다^{9,10)}.

본 연구에서는 중합과정에서 Formaline/Melamine(F/M)의 비와 중합 단계에서 pH의 변화에 따른 반응조건으로 SMF계 고유동화제를 합성하여 현재 국내에서 시판되고 있는 E사의 제품과 물리적 성질을 비교하고, SNF계 고유

* Corresponding author

E-mail : yswkkn@hanmail.net

©2005 by Korea Concrete Institute

Table 1 Various synthetic conditions for the sulfonated melamine-formaldehyde superplasticizers

1) F: Formaldehyde, M: Melamine, 2) S: Sulfit

Sample name	F/M ¹⁾ (mole ratio)	S/M ²⁾ (mole ratio)	Step 1 hydroxymethylation			Step 2 sulfonation			Step 3 polymerization			Step 4 stabilization		
			pH	T(°C)	t(min)	pH	T(°C)	t(min)	pH	T(°C)	t(min)	pH	T(°C)	t(min)
M3-15	3.0	0.4	9.0 ~11.5	50	15	9.0 ~11.5	80	60	6.5	80	70	7.0 ~8.0	80	60
M3-30									6.0					
M3-45									5.0					
M3-60									4.5					
M4-15	4.0	0.4	9.0 ~11.5	50	15	9.0 ~11.5	80	60	6.5	80	70	7.0 ~8.0	80	60
M4-30									6.0					
M4-45									5.0					
M4-60									4.5					

동화제의 문제점으로 나타나는 시간에 따른 유동성 감소를 보상하기 위하여 SMF계 고유동화제를 일정비 혼합하여 시멘트 모르타르의 물리적 특성 및 수화 생성물을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

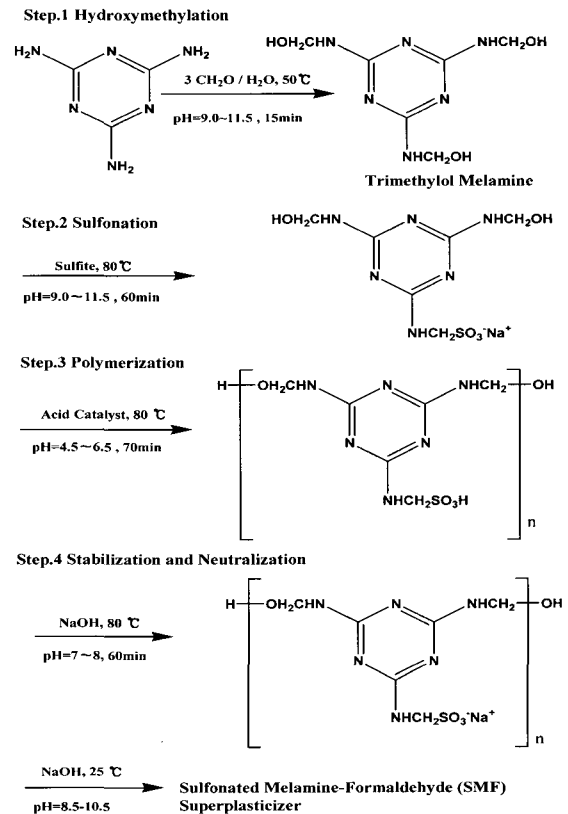
SMF계 고유동화제 합성에 사용된 시약은 멜라민과 37% Formaline(HCHO)은 K사의 시약을 정제 없이 사용하였고, Step 2단계에서 설폰화제로는 A사 sodium metabisulfite(Na₂S₂O₅)를 사용하였고, 중화제인 NaOH는 국내 S사의 1급 시약을, Step 3에서 중합시킬 때 사용한 산촉매로는 A사의 p-toluenesulfonic acid를 사용하여 pH를 조절하면서 합성하였다.

2.2 SMF계 고유동화제의 합성

온도계, 콘덴서 및 pH Meter (Orion 430, U.S.A)를 갖춘 1000 mL 4구 둥근 플라스크에 증류수와 37% HCHO를 넣은 후 기계식 교반기를 이용하여 100 rpm의 속도로 교반하면서 서서히 온도를 높여 50 °C에서 멜라민 분말을 넣은 후 pH를 조절하면서 중합을 하였다. 반응 조건에 따른 SMF계 고유동화제의 합성 종류를 Table 1에 나타내었다. 반응은 수산화메틸화 반응-설폰화 반응-중합-중화 단계 등 4단계로 나누어 진행하였으며, 최종 합성물의 비중을 1.20±0.02, 고형분 함량을 38~42 wt%의 범위로 계획하여 합성을 진행하였다. Step 4에서 중화제로는 40% NaOH수용액을 사용하여 pH(25 °C) = 8.5~10.5로 조절하여 반응을 종결하였다. 37% HCHO 용액 3 mol과 멜라민의 반응을 Scheme 1에 나타내었다¹¹⁻¹³⁾.

2.3 점도 및 비중 측정

합성된 SMF계 고유동화제의 점도를 측정하기 위하여 항온수조에서 25 °C로 유지시킨 후 Brookfield viscometer



Scheme 1 Synthetic scheme for the SMF-type superplasticizer using the trimethylol melamine

DVII+(Brookfield Engineering Co., U.S.A)모델의 spinder #3을 사용하여 측정하였다. 용액의 비중은 비중부액계(KS B 5213-'03)를 사용하여 액체 비중 측정방법(KS A 0601-'01)에 따라서 측정하였다.

2.4 미니 슬럼프 및 슬럼프 로스 측정

SMF계 고유동화제의 물리적 특성을 평가하기 위하여 국내(S사)에서 생산되고 있는 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)와 주문진 표준사(KS L 5100-'01)를 사용하여 시멘트페이스트 및 모르타르를 제작하였다. 사용된 OPC의 화학적

Table 2 Chemical compositions and physical properties of OPC

Materials	Chemical compositions (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss
OPC	21.8	4.73	2.65	62.8	2.55	2.14	0.19	0.67	0.81
	Blaine (cm ² /g)				Specific gravity (25 °C)				
	3,490				3.15				

조성 및 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 시멘트페이스트의 초기 유동성은 Perenchio등이 고안한 Mini-Slump법을 사용하였다. Mini-Slump법은 높이(H) 57 mm, 하부직경(D_B) 38 mm, 상부 직경(D_T) 19 mm의 Miniature Cone을 이용하여 시멘트페이스트의 흐름정도를 면적(cm²)으로 나타낸다¹⁴⁾. 물/시멘트 비(W/C)를 0.45로 하고, SMF계 고유동화제를 시멘트 중량에 대한 40%의 고흡분 기준으로 0.5~1.5 wt%범위로 첨가하여 교반기(Hamilton Beach Model 34-1 Food Mixer)를 사용하여 250 rpm에서 일정시간 균일하게 혼합(2분 교반→3분 정지→2분 재 교반, 2-3-2혼합법)하여, Miniature Cone에 시료를 투입후 1분간 유지한 다음 들어올려 퍼진 시멘트페이스트의 면적을 Mini-Slump로 하여 시멘트페이스트의 초기 유동성을 측정하였다. 초기 슬럼프와 매 30분 간격으로 90분까지 측정하여 경과시간에 따른 슬럼프 로스를 측정하였다. 매 측정 전 1분간 시멘트페이스트를 교반기로 교반하며, 30분간의 정지 때는 시멘트페이스트를 담은 비이커의 수분의 증발을 막기 위해 물을 적신 얇은 형겜으로 덮어두었다.

25 블리딩률

시멘트:표준사=1:2.45(S/C=2.45), W/C=45%로 하고, 고유동화제를 C×1.0 wt%로 첨가하여 혼합한 모르타르를 내경 76 mm, 높이 102 mm인 부식되지 않는 금속제용기에 넣어 폴리에틸렌 필름으로 수분증발을 방지하면서 표면에 서 유출되는 블리딩 수를 채취하여 ASTM C 243('95)의 방법에 준하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$BR(\%) = Mw/W \times 100 \quad (1)$$

여기서, Mw는 채취된 블리딩 수의 총량이고, W는 사용된 물의 양이다.

26 시멘트페이스트 응결 시간

KS L 5102('01)의 수경성 시멘트의 표준주도시험 방법에 의한 평균 주도값에 대해 각 시료의 물/시멘트 비(W/C)를 결정하여 제작한 시멘트페이스트의 길모어 침에 의한 응결시간을 KS L 5103('01)에 의해 측정하였다.

27 기공률 및 기공 크기 분포

28일간 습기함(23±2 °C, 상대습도 95%이상)에서 양생한 페이스트 시편을 직경 0.5~1 cm로 분쇄하고, 70~75 °C의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시킨 다음 진공 데시케이터내에서 냉각시켰다. 이 시편을 Mercury Intrusion Porosimetry (Micromeritics Co., Autopore IV 9520)를 이용하여 기공률 및 기공크기 분포를 측정하였다.

2.8 SEM images

수화 생성물의 종류를 관찰하기 위하여 28일간 습기함(23±2 °C, 상대습도 95%이상)에서 양생한 페이스트 시편을 아세톤으로 수화를 정지시킨 다음 SEM (JEOL, JSM-6300, UK)을 사용하여 2000배로 확대하여 수화상태 및 수화 생성물을 관찰하였다.

2.9 모르타르 압축강도

OPC : 표준사 : 물 : 고유동화제 = 1 : 2.45 : 0.45 : C × 0.5~1.5wt%의 비율로 배합하여 5×5×5cm cube mold에 성형하여 습기함(23±2°C, 상대습도 95%이상)에서 24h양생 후 탈형하여, 수중(물의 온도:23±2°C)에서 3, 7, 28일 양생하여 재령에 따른 압축강도시험을 KS L 5105('01)에 따라 시험을 하였다. 사용된 시험기는 만능재료 시험기(Daekyung Tech. Co., 100 Ton)을 사용하여 재령에 따른 모르타르의 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SMF계 고유동화제의 합성

3.1.1 물리적 특성

합성된 SMF계 고유동화제의 F/M의 비와 pH에 따른 점도의 변화를 Table 3에 나타내었다. 합성된 시료의 점도는 F/M의 비가 높은 수록, Step 3에서 pH값을 6이하에서 중합 할수록 높은 점도값을 나타내었다. 이 결과는, F/M의 비가 높을 수록, 중합시 pH값이 낮을수록 멜라민 고분자의 수지화 속도가 빨라져 망목상 구조로의 형성이 유리해짐으로 점도가 향상 되는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾.

3.1.2 슬럼프 플로어 측정

시멘트와 콘크리트에서는 초기 작업성의 유지가 제품의 품질을 결정하는 기본적인 요건이 된다. 합성된 SMF계 고유동화제의 유동성을 측정하기 위하여 시멘트 대비 0.5~1.5 wt%까지 사용량을 높이면서 시멘트페이스트의 유동성을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 각 시료의 시멘트에 대한 SMF계 고유동화제의 첨가량이 높아질수록 유동성이 증가하였고, 첨가량이 0.5 wt%인 경우는 다양한 합성 조건에 따라 합성된 시료들의 유동성은 큰 변화를 나타내지 않았지만, 첨가량이 1.0 wt% 이상에서는 급격한 유동성 증가를 보였다. M3-15는 사용량이 증가하여도 유동성의 변화는 없었으며, M4-15의 경우 사용량이 증가함에 따라 약간의 유동성 증가를 보였다. M3-60의 경우 오히려 슬럼프 플로어가 감소되었고, M4-60은 사용량에 따라 급격한 유동성 증가를 나타내었다. M3-60의 경우는 멜라민 고분자 망목상구조의 분자내 응집에 따른 분산력의 손실 때문인 것으로 사료되며, M4-60은 용매로 인한 망목상구조의 분산안정성 효과로 유동성이 증가되는 것으로 사료된다.

3.2 시멘트페이스트 및 모르타르에 대한 물리적 특성 평가

시멘트페이스트 및 모르타르에 대한 물리적 특성을 비교하기 위하여 SMF계 고유동화제는 합성된 M4-45와 국내 E사에서 생산되는 E를, SNF계 고유동화제는 국내 S사에서 생산되는 제품 N을 사용하였다. 또한, SMF계 고유동화제와 SNF계 고유동화제의 상호 보완적인 특성을 확인하기 위하여 M4-45와 제품 N을 50/50 wt%으로 혼합(시료명 : NM4-45)하여 실험하였다. 사용된 시료에 대한 물리적 특성을 Table 4에 나타내었다.

Table 3 The physical properties of SMF superplasticizer

Samples	F/M	Step 3 pH (at 25 °C)	Viscosity (at 25 °C)(cP)
M3-15	3	6.5	29
M3-30		6.0	49
M3-45		5.0	67
M3-60		4.5	122
M4-15	4	6.5	42
M4-30		6.0	52
M4-45		5.0	88
M4-60		4.5	197

Table 4 Physical properties of samples

Samples	Specific gravity (at 25 °C)	pH (at 25 °C)	Viscosity (at 25 °C)(cP)	Solid content (%)
M4-45	1.216	10.9	88	40.1
E	1.220	9.8	94	40.8
N	1.216	9.6	76	39.2
NM4-45	1.220	10.1	81	40.1

3.2.1 슬럼프 및 슬럼프 로스 측정

시료들의 유동성 유지 능력을 측정하기 위하여 물/시멘트비를 45 wt%(W/C=0.45)로 하고, 시멘트 대비 1.0 wt%(C×1.0 wt%)로 고유동화제를 첨가하여, 초기 슬럼프와 매 30분 간격으로 90분까지 측정하여 경과시간에 따른 슬럼프 로스를 Fig. 2에 나타내었다.

고유동화제를 첨가하지 않은 시료 CEM은 초기에 혼합할 때 낮은 슬럼프 값을 나타내었지만, 30분 이후는 슬럼프를 측정할 수 없었다. N의 경우 혼합 초기에 202.3 cm²로 가장 높은 슬럼프를 나타내었지만, 30분 경과 후 113 cm²로 약 44%의 급격한 감소율을 나타내었다. M4-45는 초기에 198.8 cm²로 N과 비슷한 슬럼프를 나타내었고, 30, 60, 90분 까지 147.4, 103.8, 80.1 cm²로 선형적인 슬럼프 감소를 나타내었다. E는 초기에 182.4 cm², 30분에서 111.8 cm²로 급격한 감소를 나타내었고, 그 후 완만한 감소를 나타내었다. 하지만, NM4-45의 경우 초기에 196.8 cm², 30에서 169.7 cm², 60분에서 124.6 cm²로 완만한 슬럼프 감소를 나타냈다. 이 결과는 숄폰산기(SO₄²⁻)의 강력한 정전

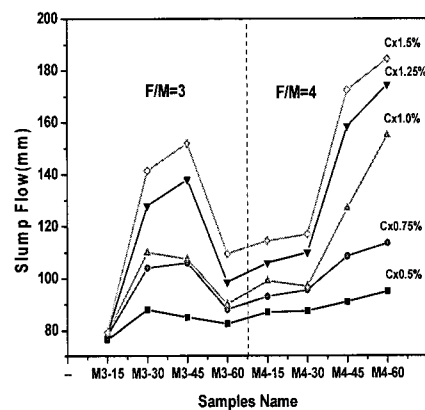


Fig. 1 Slump flow values of SMF-type superplasticizer at the different synthetic conditions and dosages to cement

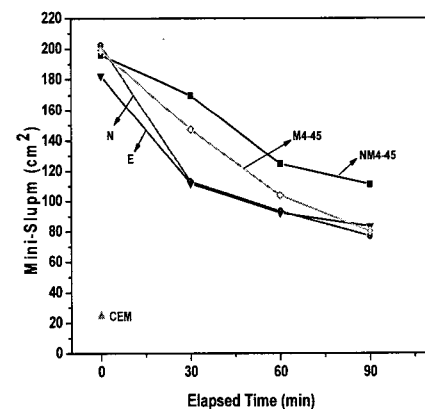


Fig. 2 Effects of various superplasticizer on the cement pastes slump with elapsed time (C×1.0 wt%)

기적인 반발력에 의해 시멘트 입자를 분산시키는 N의 특성, 망목상 구조를 가지는 SMF계 고유동화제가 숄폰산기(SO₄²⁻)의 강력한 정전기적인 반발력에 의한 시멘트 입자의 균일한 분산과 물과 혼합시 분자내 아민기(-NH₂)와 하이드록시기(-OH)에 의한 물의 표면 장력을 약하게 하여, 시멘트 입자 내에 침투하여 안정적인 수화를 이루게 하는 wetting effect에 의해 시간에 따른 슬럼프 유지능력이 다른 시료들과 비교할 때 우수한 것으로 판단된다.

3.2.2 블리딩률

고유동화제를 첨가하지 않은 CEM의 경우 7.4%의 블리딩률을 나타내는 반면, E와 M4-45는 각각 4.8, 4.9%로 비슷한 결과를 나타냈으며, N은 8.6%의 높은 블리딩률을 나타내며, 이 결과는 SNF계 고유동화제는 물과 시멘트 입자와 접하는 순간 음이온에 의한 정전기적인 반발력이 생기고, 분산된 시멘트 입자 표면에서의 수화가 이루어 지므로, 블리딩이 많이 생성되고, 시간에 따른 슬럼프 감소의 폭이 큰 현상과 관련 있다. NM4-45는 5.4% 나타났으며, E와 M4-45보다 높은 것은 N과의 혼합에 따른 상호

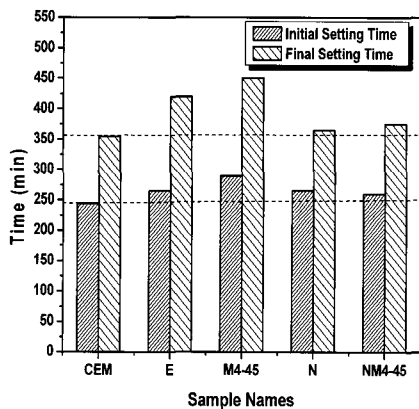


Fig. 3 Setting time of cement pastes added superplasticizer (C×1.0 wt%)

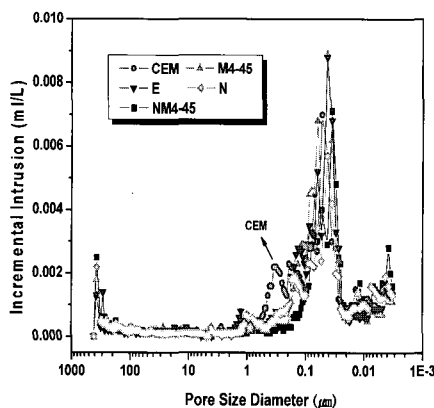


Fig. 4 Pore size distribution of cement pastes added superplasticizer at 28days (C×1.0 wt%)

보완적인 결과로 보여진다.

3.2.3 시멘트페이스트의 응결 시간

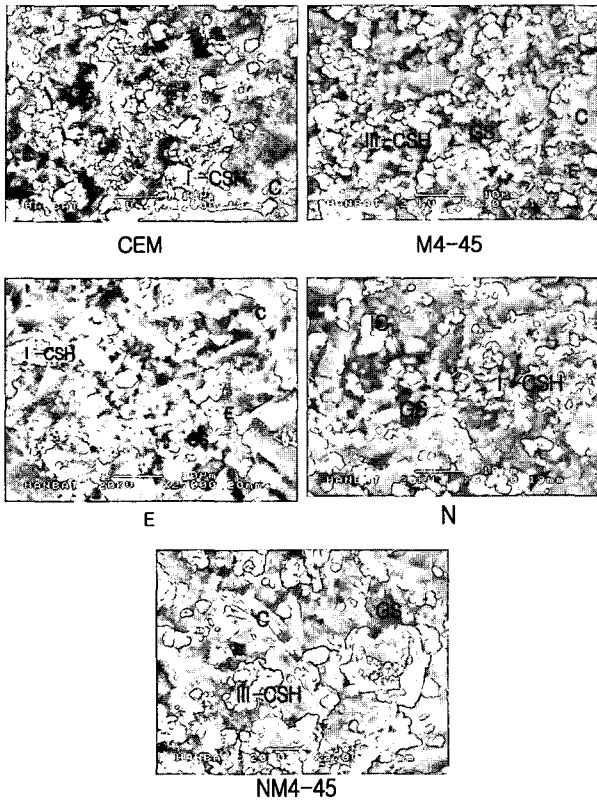
첨가량이 C×1.0 wt%에 대한 시멘트페이스트의 길모어 침(KS 5103-'01)에 의한 응결 시간 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. CEM의 경우 초결이 약 245분, 종결이 약 355분으로 측정되었으며, 시료 모두 시멘트만 사용할 때 보다 초결은 20~45분, 종결은 65~95분 정도 지연됨을 알 수 있었다. 이 결과는 SMF계 고유동화제와 같은 화학 혼화제가 시멘트 입자와 물과의 수화를 지연시키므로 시멘트페이스트가 초기 유동성을 가질 수 있게 한다는 것을 알 수 있다. N은 시멘트 성분 중 상대적으로 C₃S의 수화보다 C₃A의 수화를 촉진 시켜, 시간에 따른 급격한 슬럼프 감소와 높은 블리딩률에 의한 시멘트 입자 표면에서의 수화 반응으로 E, M4-45보다 종결 시간이 빨라짐을 관찰할 수 있었다^{16,17)}.

3.2.4 기공률 및 기공크기 분포

시멘트페이스트 응결 시간을 측정된 시편을 28일간 습기함(23±2°C, 상대습도 95%이상)에서 양생하여 기공률 및 기공크기 분포를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. CEM의 경우 0.2~0.6 μm 범위의 상대적으로 큰 기공이 존재하고 26.4%의 기공률을 나타내며, SMF를 사용한 시료 M4-45와 E의 경우 각각 0.02~0.2 μm, 0.02~0.35 μm 범위의 균일한 크기의 기공분포를 나타내었으며 기공률은 20.0%와 22.1%로 관찰되었다. 시료 N은 0.5~1.2 μm의 큰 기공과 0.02~0.2 μm 범위의 미세한 기공 분포와 기공률은 22.9%로 관찰되었는데, 이것은 N계 고유동화제의 특징으로, C₃A의 급격한 수화에 의해 수화반응이 시멘트 입자 표면에서 진행되므로, 시멘트 입자 내부의 균일한 수화 반응이 어렵기 때문인 것으로 판단된다. NM4-45는 0.02~0.16 μm 범위의 미세한 기공이 주로 관찰되었으며, 0.003~0.005 μm 범위의 아주 미세한 기공도 관찰되었고, 20.6%의 기공률을 나타내었다. 이 결과는 C₃A의 수화를 촉진하는 N계 고유동화제과 C₃S의 수화와 wetting effect에 의해 안정적이고 보다 균일한 수화를 이루게 하는 M4-45계 고유동화제의 상호 보완적인 역할에 의해 시료 N에서 보여지는 큰 기공의 생성이 억제되어 미세한 기공과 낮은 기공률을 가지는 것으로 판단된다. 이 결과들로 부터 고유동화제가 시멘트 입자를 고르게 분산시킴으로 균일한 수화반응을 일으켜, 시멘트페이스트에 미세하고 균일한 기공분포를 가지게 함을 확인 할 수 있었다.

3.2.5 SEM images

수화 생성물의 종류를 관찰하기 위하여 28일간 습기함(23±2°C, 상대습도 95%이상)에서 양생된 시편의 SEM images를 Fig. 5에서 나타내었다. CEM과 E는 조충전된



I, III-CSH: Calcium Silicate Hydrate
E: Ettringite, C: Ca(OH)₂, GS: Gel Pore

Fig. 5 SEM images of cement pastes added superplasticizer at 28 days (C×1.0wt%)

I-CSH 수화물과 에트링자이트 침상결정의 성장을 관찰할 수 있었고, M4-45는 밀충전된 III-CSH 수화물과 균일한 크기의 수화생성물을 관찰할 수 있었고, N은 조충전된 I-CSH 수화물과 판상형의 Ca(OH)₂ 결정이 주로 관찰되었으며, NM4-45는 밀충전된 III-CSH 수화물과 겔 공극 주위에서 판상형의 Ca(OH)₂ 결정이 비교적 많이 관찰되었다.

3.2.6 모르타르 압축강도

OPC : 표준사 : 물 : 고유동화제 = 1 : 2.45 : 0.45 : C × 0.5, 1.0, 1.5 wt%의 비율로 혼합한 시멘트 모르타르의 압축강도를 3, 7, 28일 양생하여 재령에 따른 압축강도 측정결과를 Table 5에 나타내었다. 시료 모두 CEM 보다 높은 압축강도를 나타내었으며, M4-45과 E의 경우 0.5, 1.0 wt%첨가시 압축강도는 향상되었지만, 1.5 wt% 첨가할 때는 오히려 낮은 결과를 나타내었다. 이것은 점도가 높고

첨가량이 많아질수록 멜라민 고분자의 분자 간 응집에 따른 시멘트 입자의 분산력 감소와 이에 따른 시멘트 입자와의 흡착력 감소로 인하여 압축강도가 감소 하는 것으로 판단된다. 그리고, 시료 N의 경우 0.5 wt% 첨가시 가장 높은 압축강도를 나타내었으며, 1.0, 1.5 wt% 첨가시 감소하였다. 이 결과는 N계 고유동화제를 소량 첨가하였을 경우 정전기적 반발력에 의한 입자의 균일한 분산을 가능하게 하여, 미세하고 균일한 기공크기 분포를 가질수 있으며, 첨가량이 증가할 수록 강한 정전기적인 반발력에 의한 모르타르의 거대기공의 증가로 인하여 압축강도가 감소하는 것으로 판단된다. 하지만, NM4-45의 경우 SMF 및 SNF계 고유동화제의 상호 보완적인 효과로 인하여 사용량이 증가할수록, 압축강도도 증가하는 결과를 나타내었다. 본 실험 결과를 바탕으로 SMF계 고유동화제 단독으로 사용하였을 경우 최적 첨가량은 약 1.0 wt%범위이며, SNF계 고유동화제의 경우 약 0.5 wt%범위이고, 혼합 사용시 1.5 wt%범위까지는 사용량에 따라 물리적 특성이 증가하였다.

4. 결 론

콘크리트에 사용되는 SMF계 고유동화제를 용매의 사용량(F/M=3.0, 4.0) 및 pH에 따라 4단계 중합방법으로 합성을 하여, 물리적 특성을 시판되고 있는 제품 E와 비교하였으며, SNF계 고유동화제와 혼합하여 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) F/M의 비가 높을수록, 낮은 pH상태의 중합일수록 멜라민 고분자의 수지화 속도가 빨라져 망목상 구조 형성이 유리하여 점도가 향상되는 것을 알 수 있었고, F/M=4와 pH가 5.0이하의 중합 조건에서 가장 좋은 결과를 나타내었다.
- 2) 초기 슬럼프와 매 30분 간격으로 90분까지 측정하여 경과 시간에 따른 슬럼프 로스를 측정된 결과, SMF계 고유동화제를 첨가하지 않은 시료는 초기에 혼합할 때 낮은 슬럼프 값을 나타내었지만, 30분부터는 슬럼프를 측정할 수 없었고, N의 경우 혼합 초기에 높은 슬럼프를 나타내었지만, 30분 경과 후 급격한 감소를 나타내었으며, SMF계 고유동화제는 시간이 경과할수록 완만한 감소를 나타내며, NM4-45의 경우

Table 5 Compressive strengths of cement mortar

Curing days	CEM	Compressive strength (MPa)											
		C×0.5 wt%				C×1.0 wt%				C×1.5 wt%			
		M4-45	E	N	NM4-45	M4-45	E	N	NM4-45	M4-45	E	N	NM4-45
3 days	23.8	26.3	24.1	28.2	26.2	28.6	26.2	26.3	28.6	25.3	26.9	21.4	29.2
7 days	27.1	29.9	28.1	33.9	30.3	32.4	31.2	32.7	34.5	30.8	30.7	28.5	33.0
28 days	37.2	38.4	36.2	39.4	38.3	40.7	39.7	36.7	43.7	38.8	39.2	36.3	43.2

- SNF계 와 SMF계 고유동화제의 상호 보완적인 효과로 인하여 혼합 초기에도 높은 슬럼프 값을 나타내며, 시간이 경과함에 따라 완만한 감소율을 나타내었다.
- 3) 응결 시간은 CEM의 경우 초결이 약245분, 종결이 약 355분으로 측정되었으며, 시료 모두 시멘트만 사용할 때 보다 초결은 15~45분, 종결은 10~95분 정도 지연됨을 알 수 있었다. N의 경우 시멘트 성분 중 C₃A의 수화를 촉진 시켜, 시간에 따른 급격한 슬럼프 감소와 높은 블리딩률에 의한 시멘트 입자 표면에서의 응결로 E, M4-45보다 종결 시간이 빨라짐을 관찰할 수 있었다.
 - 4) 기공률을 측정한 결과 고유동화제가 시멘트 입자를 균일하게 분산시켜 수화 반응이 양호하게 이루어지도록 하므로, 시멘트페이스트에서 미세하고 균일한 기공 분포를 관찰할 수 있었다.
 - 5) 시료 모두 CEM 보다 높은 압축강도를 나타내었으며, M4-45과 E의 경우 0.5, 1.0 wt%첨가시 압축강도는 향상되었지만, 1.5 wt% 첨가할 때는 오히려 낮은 결과를 나타내었다. 시료 N의 경우 0.5 wt% 첨가시 가장 높은 압축강도를 나타내었으며, 1.0, 1.5 wt% 첨가시 감소하였다. NM4-45의 경우 SMF계 와 SNF계 고유동화제의 상호 보완적인 효과로 인하여 사용량이 증가할수록, 압축강도도 증가하는 결과를 나타내었다. 본 실험 결과를 바탕으로 SMF계 고유동화제 단독으로 사용하였을 경우 최적 첨가량은 약 1.0 wt%범위이며, SNF계 고 유동화제의 경우 약 0.5 wt%범위이고, 혼합사용시 1.5 wt%범위까지는 사용량에 따라 증가하였다.
 - 6) 위의 실험 결과를 바탕으로 SNF 고유동화제와 SMF계 고유동화제를 혼합하여 사용할 경우 분자구조의 특이성에 따른 상호 보완작용으로 더욱 향상된 고유동화제의 특성을 기대할 수 있으리라 사료된다.

참고문헌

1. V. S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, 1984, pp.211~213.
2. 변근주, 혼화재료, 한국레미콘공업협회, 1988, pp.13~15.
3. S. Chandra and J. Bjornstrom, "Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1605~1611.
4. 김화중, 강인규, 김성훈, 황재현, "나프탈렌계 고성능감수제의 합성 및 그들의 시멘트와의 상호작용", 콘크리트학회 논문집 Vol.5 No.2, 1993, pp.121~126.
5. 김화중, 강인규, 김성훈, 김우성, 권영도, "카르본산계 고성능 감수제의 제조 및 그들의 흡착성(I)", 콘크리트학회 논문집, Vol.7 No.2, 1995, pp.175~181.
6. V. M. Mahotra, The effect of naphthalene sulfonate type and polycarboxylate type superplasticizers on the fluidity of belite-rich cement", *Proceedings of the Sixth CANMET/ ACI International Conference on Superplasticizers and Chemical Admixtures in concrete*, Nice France, Oct., 2000, pp.201~210.
7. 한천구, "최신 유동화 콘크리트의 개요 및 전망", 콘크리트학회 논문집 Vol.13, No.3, 2001, pp.26~31.
8. 노재성, 조현영, 홍성수, "시멘트 콘크리트 혼화제용 계면활성제의 연구동향과 과제", *Chemical Industry and Technology*, Vol.12 No.5, 1992, pp.112~113.
9. V. M. Malhotra, *Developments in the use of superplasticizer*, American Concrete Inst., Publication SP-68, Detroit, Michigan, U.S.A., 1981, pp.301~316.
10. M. Collepardi, M. Corradi and M. Valente, *Influence of polymerization of sulfonated naphthalene-formaldehyde condensates and its interaction with cement*, American Concrete Inst., Publication SP-68, Detroit, Michigan, U.S.A., 1981, pp.180~197.
11. S. M. Lahalih and M. Absi-Halabl, *A process for the synthesis of highly stable sulfonated melamine-formaldehyde condensates as superplasticizing admixtures in concrete*, U.S Patent No. 4, 677, 159 1987, pp.2~8.
12. M. Dupuis and S. Laprairie, *Processes for manufacture of sulfonated melamine-formaldehyde resins*, U. S. Patent No. 5,424,390, 1995, pp.2~7.
13. S. M. Lahalih and M. Absi-Halabi, "Effect of polymerization conditions of sulfonated-melamine formaldehyde superplasticizers on concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.18, 1988, pp.513~531.
14. Perenchio W. F., Whiting, D. A., and Kantro, D. L., "Water reducer, slump loss and entrained air void systems as influenced by superplasticizers", *Proc. 1st Int'l. Symp. Superplasticizers in Concrete, CANMET*, Ottawa, Canada; Amer. Conc.Inst. SP-62, 1979, pp.137~155.
15. K. Koeda, Production of aqueous solution of water-reducing agent", *J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Soc.*, Vol.75, 1954, pp.571~580.
16. S. Chandra and J. Biomstrom, "Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of portland cement mortars-Part I", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1605~1611.
17. S. Chandra and J. Biomstrom, "Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of portland cement mortars-Part II", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1613~1619.

요 약

플래쉬 콘크리트의 유동성 및 유동성 감소는 유기 화학혼화제의 종류에 영향을 받는다는 것은 잘 알려져 있다. 유기화학 혼화제는 콘크리트의 물성을 증가 시킬 수 있다. 술포네이트 나프탈렌 포름알데하이드(SNF, Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde) 고유동화제(superplasticizer)가 대표적으로 많이 사용되고 있으나, 유동성 감소의 문제점이 있다. 본 연구에서는 술포네이트 멜라민 포름알데하이드(SMF, Sulfonated Melamine-Formaldehyde) 고유동화제를 합성하여 SNF 고유동화제의 물리적 특성을 보완하고자 한다. SMF계 고유동화제를 4단계로 나누어 반응을 진행하였고, Step.1은 hydroxymethylation 단계이고, Step.2는 sulfonation 단계이고, Step.3은 중합단계이고, Step.4는 안정화 단계이다. SMF 고유동화제의 합성은 pH, 반응온도 및 반응시간에 영향을 받는다. 본 합성에서 우리는 멜라민과 포름알데하이드의 몰비를 1:3, 1:4로 변화 시키고, Step. 3에서 촉매의 양을 조절하면서 반응을 진행하였다. 그리고, SMF 고유동화제 및 SNF계 고유동화제와 혼합한 시료에 대해서 시멘트 대비 0.5, 1.0, 1.5 wt% 첨가하여 물리적 특성을 비교하였다. 고유동화제를 첨가한 시료는 첨가하지 않은 시료 CEM보다 높은 압축강도, 슬럼프 값을 나타내었고, 미세한 기공과 낮은 기공율을 보였다.

핵심용어 : 유기 혼화제, SMF계 고유동화제, SNF계 고유동화제, 유동성, 슬럼프 감소
