

멜라민계 기능성 분쇄조제의 합성 및 이를 적용한 시멘트의 물리적 특성

최병욱¹, 장준호¹, 정용욱^{2*}

¹계명대학교 토목공학과, ²계명대학교 첨단건설재료실험센터

Synthesis of melamine-type functional grinding aids and physical properties of cement applied to them

Byung-Wook Choi¹, Chun-Ho Chang¹, Yong-Wook Jung^{2*}

¹Department of Civil Engineering, Keimyung University

²Advanced Construction Materials Testing Center, Keimyung University

요약 본 연구는 분쇄효율 향상 및 시멘트의 품질 문제 해결 등 고품질의 시멘트를 제조하기 위하여 멜라민계 기능성 분쇄조제의 합성 및 이를 적용한 시멘트의 물리적 특성을 검토하였다. 시멘트 클링커의 분쇄 효율 및 제조된 시멘트의 물리적 특성을 향상시키기 위하여 멜라민계 공중합체를 methylation, sulfonation 및 산촉매를 이용하여 polymerization의 3단계로 나누어 반응을 진행하였다. 합성된 멜라민계 공중합체를 시멘트 클링커 분쇄 공정에 적용하여 기존의 분쇄효율을 향상시키기 위하여 사용되는 DEG(Diethylene glycol)와 압축강도를 향상시키기 위하여 사용되는 TIPA계(Triisopropanol amine) 분쇄조제와의 물리적 특성을 비교하였다. 연구결과 분쇄능의 경우 유기 고분자의 시멘트 입자로의 안정한 흡착으로 표면 에너지를 감소시킴에 따라 기존 DEG와 TIPA계 분쇄조제 대비 분말도는 4~6% 증진시키는 것으로 나타났으며, 압축강도는 기존 DEG 대비 초기 강도에 있어서는 약 30%, 28일 재령의 경우 약 13% 이상의 강도 증진 효과가 확인됨에 따라 전체적인 품질은 기존 분쇄조제 대비 향상된 것으로 나타났다.

Abstract This study intended to manufacture high quality cement, such as solving the quality problem of cement which has been emerging recently, along with improving grinding efficiency. To this end, the synthesis of melamine-functional pulverizing agents and the physical properties of cement applying them were reviewed and the reaction was carried out by dividing the melamine airborne compound into three stages of polymerization using methylation, sulfonation, and acid catalyst to improve the crushing efficiency of cement clinker and the physical properties of manufactured cement. The obtained melamine type copolymer was applied to the grinding process of cement clinker. And it's grinding efficiency and compressive strength were compared with DEG(diethylene glycol) and TIPA(triisopropanol amine). When it comes to the grinding efficiency, by lowering surface energy with stable adsorption from organic polymer to cement particles, the fineness showed 4-6% up. In the meantime, the compression strength hiked 30% from its initial strength compared to the conventional DEG. At the age of 28days, the strength showed approximately 13% improvement. Therefore, it is confirmed that the overall quality has been elevated in comparison with the conventional one.

Keywords : Cement, Melamine Type, Grinding Aids, Strength Development, Flowability

*Corresponding Author : Yong-Wook Jung(Keimyung Univ.)

Tel: +82-53-580-6708 email: jyw@kmu.ac.kr

Received March 12, 2019

Revised April 11, 2019

Accepted June 7, 2019

Published June 30, 2019

1. 서론

최근 콘크리트 구조물의 대형화 및 극한조건에서의 시공 등 다양한 조건에서의 콘크리트 타설이 증가함에 따라 고성능 콘크리트의 수요가 증가하고 있으며 이에 대한 연구도 다양하게 수행되고 있다. 이러한 연구는 일반적으로 콘크리트 제조시 여러 종류의 혼화재료를 사용하는 방법과 고성능 시멘트를 사용하여 콘크리트의 성능을 향상시키는 방법이 대표적이다[1,2]. 이 중 고성능 시멘트를 생산하는 방법 중 하나로 시멘트 생산시 기능성 분쇄조제를 사용하는 방법이 있다. 시멘트의 분쇄조제는 시멘트 제조 공정 중 클링커 분쇄과정에서 소요에너지 저감과 분쇄효율을 증대시키기 위해 통상 사용된다[3].

분쇄조제는 클링커와 석고의 미분쇄 과정에서 미량의 첨가로 분쇄효율을 높여 에너지 절감과 생산성을 높이기 위해 사용되고 있다. 소량의 분쇄조제 첨가만으로도 분쇄능 향상이나 에너지 효율이 상당부분 개선됨에 따라 분쇄조제는 대량의 분쇄 조작이 필요한 시멘트 공정이나 광공업 등에서 이용되어 왔다. 특히 동력비가 전 공정비의 약 50%를 차지하는 시멘트 산업의 경우 분쇄조작에 다량의 전력이 소요되므로 분쇄 효율의 향상은 시멘트 생산에 있어서 매우 중요하다[4].

시멘트를 제조하기 위하여 클링커(Clinker) 분쇄시 분쇄효율을 향상시킬 목적으로 일정량 첨가하는 분쇄조제로는 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG)이 1970년대부터 일반적으로 적용 되어 왔다[5,6]. DEG는 미세한 시멘트 입자들간의 응집을 억제하며, 볼밀(ball mill) 내부의 코팅을 방지함으로 생산성을 향상시키고, 또한 시멘트 생산 시 제조원가의 절반을 차지하는 전력 소비를 줄여줌으로 대표적인 분쇄조제로 가장 범용적으로 사용되어 왔다[7,8]. 그러나 최근 석회석의 품질이 저하되고 이를 주원료로 하는 시멘트 역시 강도 발현 등 품질에 많은 문제를 야기 시키고 있다. 또한 최근에는 분쇄촉진 외에 시멘트의 품질을 개선할 수 있는 특수 용도의 성능을 가진 분쇄조제가 개발 중이거나 적용되고 있어 단순히 분쇄효율 기능만의 DEG는 더 이상 대안이 될 수 없어

한계를 노출시키고 있다[9,10].

따라서 본 연구에서는 분쇄효율 향상과 더불어 최근 대두되고 있는 시멘트의 품질 문제 해결 등 저비용, 고품질의 시멘트를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 열경화성 수지인 멜라민(melamine)을 단량체(monomer)로 하고, 시멘트입자로의 침투 흡윤 작용이 용이하도록 하이드록실기(-OH)를 부여하여 메틸올 멜라민(methylol melamine)을 합성하였다. 여기에 시멘트 입자의 유동성을 향상시키기 위하여 분산기인 술폰산기(SO₄²⁻)를 고분자 구조 내 도입함으로 분쇄 효율의 증대, 시멘트의 강도 증진이 가능한 멜라민계 공중합체를 합성하고 이를 적용한 시멘트의 분쇄능, 강도발현율, 유동성 등을 실험적으로 검증하였다.

2. 고분자 합성 및 실험

2.1 사용 재료

2.1.1 고분자 합성용 단량체

시멘트 분쇄조제 합성용 단량체로는 다음과 같은 재료를 사용하여 특별한 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다.

멜라민(melamine, FW 126.12), 포르말린(formaldehyde 37% sol., FW 30.03, d = 1.090, Fp 56°C), 중아황산소다(sodium metabisulfite, FW 190.11), 술폰닐릭산(sulfanilic acid, 99%, FW 173.19), p-톨루엔술폰파닐릭산(p-toluene sulfonic acid 99.0%, FW 190.22, mp 103~106°C, bp 140°C, Fp 180°C), NaOH (sadium hydroxide 50%, FW 40.00, d 1.515), 아세트산(acetic acid, FW 102.09, d 1.080, Fp 48°C, bp 138~140°C)을 사용하여 합성을 진행하였다.

또한 반응 중 잔류하는 sulfite 이온의 함량을 측정하기 위하여 Merck Co., Ltd.의 sulfite test kit (측정 범위 10~400 mg/l SO₃²⁻)을 사용하여 황산화 반응(sulfonation) 정도를 확인하였으며, 산촉매 투입 후 또는 중화 단계에서 반응물의 pH를 측정하기 위하여 Merck Co., Ltd.의 pH test kit(측정 범위: pH 0~6.0)

Table 1. Chemical composition of materials

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
Clinker	22.2	5.82	3.10	64.5	2.40	0.60	0.54	0.20	0.64
CaSO ₄ · 2H ₂ O	3.33	1.15	0.25	31.8	-	42.6	0.47	0.10	20.3

을 사용하여 산도를 측정하였다.

2.1.2 클링커 및 석고

분쇄조제의 성능을 비교 평가하기 위하여 국내 D사의 클링커(clinker)를 사용하였으며, 응결시간 조절제로 사용된 이수석고(CaSO₄·2H₂O)는 U사의 인산부산석고를 사용하여 시멘트를 제조하였다. Table 1에 사용재료의 화학성분을 나타내었다.

2.1.3 표준사

제조된 시멘트의 물리적 특성을 확인하기 위하여 KS L ISO 679의 규정에 준하는 이산화규소의 함량이 98% 이상이고, ISO 기준모래의 입도 분포를 충족하는 표준사를 이용하여 모르타르의 압축강도 등의 물리적 특성을 평가 하였다.

Table 2. Various synthesis conditions of Sulfonated methyol melamine copolymer

Sample Name	F/M ¹⁾	S/M ²⁾	Polymerization
			pH
M374	3.0	0.75	4.5
M375			5.5
M384		0.85	4.5
M385			5.5
M394			4.5
M395			5.5
M474	4.0	0.75	4.5
M475			5.5
M484		0.85	4.5
M485			5.5
M494			4.5
M495			5.5
M574	5.0	0.75	4.5
M575			5.5
M584		0.85	4.5
M585			5.5
M594			4.5
M595			5.5

F/M¹⁾ : Formaldehyde/Melamine
S/M²⁾ : Sulfate/Melamine

2.2 멜라민 공중합체의 합성

멜라민 단량체와 포름알데하이드와의 친핵성 첨가 반응에 의해 합성된 메티올 멜라민에 양이온에 대한 안정한 흡착, 분산 및 친수성 부여를 위하여 중아황산소다(sodium metabisulfite, Na₂S₂O₅)를 멜라민 대비(S/M) 일정 몰비로 조절하여 술폰화 반응을 진행하였다.

술폰화된 메티올 멜라민에 술폰산(sulpanilic acid), p-톨루엔술폰산(p-toluene sulfonic acid), 아세트

산(acetic acid)을 산촉매(acid catalyst)로 pH를 4.5, 5.5로 조절하면서 중합을 진행하였다. 반응온도는 80 ℃, 반응시간을 6시간으로 하여 포름알데하이드와 멜라민과의 비(F/M = 3.0, 4.0, 5.0) 및 술폰산 이온과 멜라민과의 비(S/M = 0.75, 0.85, 0.95)에 의해 합성되어진 중합체를 수산화나트륨(50% NaOH)을 사용하여 pH를 8.5로 조정하고 냉각시키면서 반응을 종료하였다.

Table 2에 Sulfonated methyol melamine copolymer의 합성을 위한 다양한 합성조건과 Fig. 1에 최종 생성물인 sulfonated methyol melamine 중합체의 구조를 나타내었다.

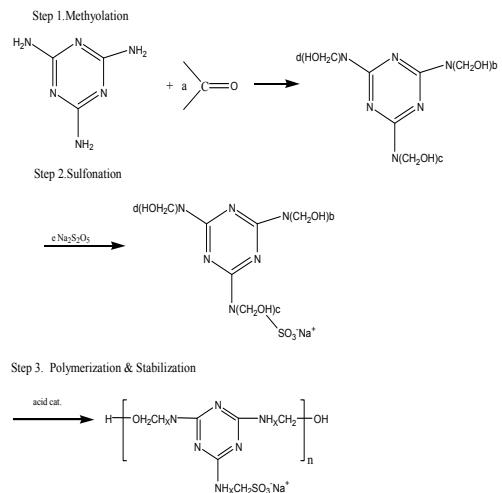


Fig. 1. Synthesis scheme of Sulfonated methyol melamine copolymer

2.3 시멘트 클링커의 분쇄능 시험

합성된 유기 고분자의 분쇄능 시험은 Fig. 2의 시험용 볼밀(ball mill)로 수행하였으며 시간 단축을 위해 시멘트 클링커를 Jaw crusher로 5 mm이하로 분쇄하여 이수 석고(CaSO₄·2H₂O)와 95.5 : 4.5의 비율로 사용하였다.

분쇄 조제는 분쇄 효율 향상을 위한 DEG(99%, FW 106.12, mp -10℃, bp 245℃, d 1.118)의 경우 국내 H사의 것을 사용하였고, 고기능성 분쇄 조제인 TIPA(85%, FW 191.27, mp 48~52℃, bp 190℃, d 1.126)계 분쇄 조제는 G사의 제품을 사용하였다.

분쇄조제의 투입량은 시멘트 중량의 0.02wt%의 양으로 물에 5배 희석하여 사용하였으며, KS L 5106에 준하여 시간경과에 따른 분말도 및 KS L 5112에 준한 45µm 표준체에 의한 잔사율을 측정하여 각각의 분쇄 효율을 평가하였다.



Fig. 2. Ball mill for laboratory & Jaw crusher

2.4 슬럼프 플로 및 슬럼프 플로 손실량

슬럼프 플로시험을 위한 시멘트 페이스트의 반죽질기는 시멘트 300g, 물 120g (물/시멘트=0.4)의 배합으로 교반기를 사용하여 250r/min에서 일정시간 균일하게 혼합하였다. 미니 슬럼프 콘의 규격은 상·하부 직경 50mm, 높이 50mm의 콘을 사용하였고, 혼합은 2분 교반, 3분 정치, 2분 재교반의 순으로 혼합하여 시험을 수행하였다. 유동성 측정은 미니 슬럼프 콘을 들어 올렸을 때 시멘트 페이스트의 흐름정도를 서로 직교하게 측정하여 두 값의 평균값으로 나타내었다. 초기 슬럼프와 매 30분 간격으로 90분까지 측정하여 경과시간에 따른 슬럼프 플로의 손실량(loss)을 측정하였다. 매번 측정 전 1분간 시멘트 페이스트를 교반기로 교반하였으며, 30분간의 정치 때에는 시멘트 페이스트를 담은 비커의 수분 증발을 막기 위하여 물을 적신 얇은 형짚으로 덮어두었다. 미니 슬럼프 시험에 사용된 슬럼프 콘 및 시험전경을 Fig. 3에 나타내었다.

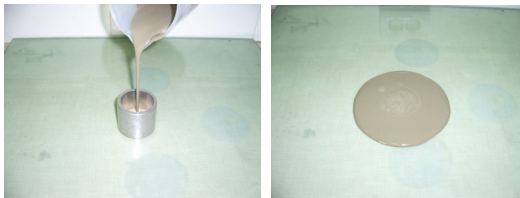


Fig. 3. Mini slump test of cement paste

2.5 모르타르의 압축강도

모르타르 시험을 위한 배합은 시멘트 450g, 표준사 1,350g, 사용수 225g의 비율로 배합하여 40×40×160mm 시편을 12개씩 제작하였으며, 23±2℃, 상대습도 95%이상에서 24시간 양생 후 탈형하였다. 모르타르의 압축강도는 KS L ISO 679: 2016에 준하여 재령 1, 3, 7, 28일 강도를 측정하였다[11].

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시멘트 클링커의 분쇄능

다양한 조건에서 합성된 유기고분자의 시멘트 클링커 분쇄능 평가를 위해 시험용 볼밀을 이용해 10분, 15분, 20분, 25분 간격으로 분쇄 후 분말도 측정 및 45 μ m 체 잔사율 시험을 수행하고 그 결과를 Table 3과 Table 4에 나타내었다.

분쇄효율의 척도인 분말도 시험에서 F/M=3 과 F/M=5의 경우 DEG와 TIPA계 분쇄조제 보다 약 3~6% 감소하였지만, F/M=4인 경우 5~15% 향상된 결과를 나타내었다.

F/M=3인 경우 methyol melamine의 hydroxyl group의 비율이 상대적으로 낮아, 분자량 형성에 불리하게 작용하였고, 분자량이 감소할수록 분쇄된 클링커 입자로 흡착이 증진되어 정전기적 반발력에 의한 입자의 균일한 분산력이 감소하는 것으로 사료된다.

또한, F/M=5인 경우 methyol melamine의 hydroxyl group의 비율이 상대적으로 높아, 분자량 형성이 과도하게 증진되어 입자로의 안정한 흡착, 강구(steel ball)로의 흡착 및 반발력 감소로 상대적으로 분쇄 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 또한 술폰산의 비율이 낮을수록 향상된 분쇄 효율을 나타내었다. 중합 촉매로 sulfanilic acid를 사용하였을 때 p-toluene sulfonic acid 및 acetic acid를 사용한 경우 보다 약 3~8% 향상된 결과를 나타내었고, 생산효율의 척도인 45 μ m 체 잔사율 시험 결과 약 0.67~0.79% 낮은 결과를 나타내어 시멘트 공정에서 분급기로의 회수율을 감소시켜 생산성 향상 등의 효과를 얻을 수 있다. 위의 결과를 바탕으로 분말도 및 잔사율 결과가 양호한 M474S~M495S의 분쇄조제로 제조된 시멘트를 사용하여 압축강도 등의 물리적 특성을 평가하였다.

Table 4 및 Fig. 4와 같이 45 μ m 체 잔사율 시험 결과는 DEG 및 TIPA의 경우 9.8% 및 10.2%의 결과를 나타내었으며, 합성된 유기고분자의 경우 F/M=3인 경우 낮은 분자량 및 분자량 분포로 균일한 클링커 입자로의 흡착 및 분산력이 미비하여 낮은 분말도 및 13.5~15.1%의 높은 잔사율을 나타내어 상대적으로 낮은 생산효율의 결과를 나타내었다.

F/M=5인 경우 높은 hydroxyl group에 의한 망목상 분자구조로의 형성에 의한 높은 분자량으로 강구로의 코팅 및 시멘트 입자간의 응집으로 인해 상대적으로 분

Table 3. Blaine test of synthesized copolymer

Sample Name	Catalyst											
	Sulfanilic acid				p-toluene sulfonic acid				acetic acid			
	Blaine (cm ² /g)				Blaine (cm ² /g)				Blaine (cm ² /g)			
	10min.	15min.	20min.	25min.	10min.	15min.	20min.	25min.	10min.	15min.	20min.	25min.
DEG	1,095	1,986	2,869	3,466	-	-	-	-	-	-	-	-
TIPA	1,062	1,855	2,864	3,362	-	-	-	-	-	-	-	-
M374	986	1,562	2,366	3,069	966	1,605	2,466	3,122	922	1,432	2,256	2,866
M375	965	1,756	2,766	3,102	976	1,723	2,728	3,126	983	1,785	2,731	3,142
M384	920	1,766	2,806	3,009	931	1,771	2,833	3,088	955	1,806	2,872	3,109
M385	890	1,695	2,861	3,202	896	1,683	2,892	3,272	906	1,715	2,961	3,303
M394	1,002	1,806	2,869	3,106	1,013	1,822	2,905	3,156	1,051	1,872	2,896	3,175
M395	998	1,821	2,865	3,110	1,060	1,872	2,926	3,108	1,023	1,855	2,896	3,158
M474	1,066	1,896	2,902	3,562	1,078	1,846	2,928	3,498	1,093	1,906	2,955	3,512
M475	1,036	1,923	2,956	3,602	1,031	1,985	2,971	3,672	1,106	1,993	2,987	3,653
M484	1,010	1,995	2,982	3,598	1,008	2,008	3,009	3,605	1,038	2,006	3,072	3,628
M485	1,063	1,898	2,966	3,469	1,052	1,926	2,942	3,499	1,103	1,928	2,896	3,492
M494	1,106	2,062	3,005	3,506	1,160	2,105	3,012	3,555	1,136	2,085	3,025	3,573
M495	1,122	2,088	3,086	3,568	1,138	2,138	3,123	3,592	1,189	2,138	3,125	3,609
M574	1,023	1,956	2,956	3,468	1,062	1,996	3,112	3,518	1,036	1,912	2,905	3,405
M575	1,022	1,869	2,912	3,492	1,058	1,909	2,972	3,532	1,009	1,909	2,901	3,417
M584	922	1,902	2,888	3,326	908	1,913	2,908	3,356	953	1,911	2,908	3,406
M585	844	1,765	2,823	3,306	874	1,777	2,855	3,346	893	1,805	2,926	3,422
M594	892	1,856	2,765	3,265	881	1,850	2,815	3,375	922	1,922	2,805	3,312
M595	906	1,911	2,806	3,308	929	1,929	2,853	3,298	935	1,953	2,948	3,371

말도 및 잔사율이 10.9~12.6%로 약간 높은 결과를 나타내었다. 또한 F/M=4의 경우 유기고분자의 시멘트 입자로의 안정한 흡착에 따른 surface energy의 감소로 높은 분말도 및 7.8~10.1%의 낮은 잔사율 결과를 보여 가장 향상된 분쇄 효율을 나타내었다.

위의 결과를 바탕으로 분쇄 효율적인 면에서 메티올 멜라민 형성에서 최적의 멜라민과 hydroxyl group과의 몰비(mole ratio)는 4(F/M=4)인 것으로 사료되며, 숄 폰산과의 비율은 0.85, 반응 시 최적 pH는 4.5일 때 가장 우수한 분쇄 효율을 나타내었다.

3.2 슬럼프 플로 및 손실량

제조된 시멘트 각각의 유동특성 분석을 위해 슬럼프 플로 및 시간에 따른 손실량을 측정하고 그 결과를 Table 5에 나타내었으며, 시멘트 페이스트의 슬럼프 플로 및 손실량 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Table 4. Residual rate test by the 45 μm sieve

Sample Name	Residual rate by the 45 μm sieve (%)		
	Sulfanilic acid	p-toluene sulfonic acid	acetic acid
DEG	9.8	-	-
TIPA	10.2	-	-
M374	13.8	12.6	13.1
M375	14.6	13.5	13.9
M384	15.1	14.8	15.2
M385	14.3	13.2	14.6
M394	14.8	15.1	15.9
M395	13.5	14.5	14.3
M474	8.8	10.2	9.5
M475	9.8	10.3	10.6
M484	7.8	11.0	10.2
M485	9.5	9.5	9.1
M494	10.1	10.3	9.9
M495	9.9	9.4	10.6
M574	11.6	10.9	11.2
M575	11.3	10.5	10.2
M584	10.9	11.2	10.2
M585	12.5	11.9	13.1
M594	11.8	12.2	10.9
M595	12.6	13.3	12.5

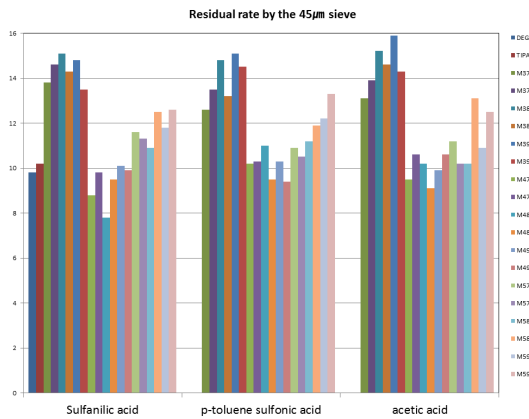


Fig. 4. Residual rate by the 45 µm sieve of synthesized copolymer

범용적인 분쇄조제인 DEG의 경우 초기 플로가 182mm로 나타났으며, 30분 이후 급격한 슬럼프 손실로 인해 60분에서는 133mm로 약 49 mm의 슬럼프 손실량을 나타내었다.

기능성 분쇄조제인 TIPA인 경우 초기 플로가 178mm이고 60분 후 115mm로 63mm의 슬럼프 손실을 나타내었다. 이 결과는 상대적으로 시멘트의 초기 강도 향상을 위한 페라이트 상에서 해리되는 Fe³⁺으로의 흡착에 따른 시멘트의 수화 특성에 기인한 결과로 판단된다.

Table 5. Slump flow test of cement paste

Sample Name	Slump flow (mm)				
	0 min.	15min.	30min.	45min.	60min.
DEG	182	167	155	146	133
TIPA	178	162	143	130	115
M474S ¹⁾	188	171	162	151	146
M475S	180	168	159	150	138
M484S	189	176	168	159	151
M485S	183	170	162	153	146
M494S	186	173	162	151	142
M495S	185	176	157	143	136

M474S¹⁾ : F/M=4.0, S/M= 0.75, pH=4.5, S=Sulfanilic acid

합성된 멜라민계 유기고분자의 경우 초기플로의 경우 분산기(dispersing group)인 술폰산기에 의한 시멘트 입자의 안정한 분산 특성으로 180mm이상의 결과를 나타내었고, 시간의 경과에 따른 슬럼프 손실은 메타올 멜라민 고분자 구조 내 hydroxyl group의 결합수와의 수소결합(hydrogen bond)과 습윤 작용(wetting effect)에 의한 결합 안정화 효과로 상대적으로 슬럼프 손실량은 38 ~ 49mm로 낮은 결과를 나타내었다.

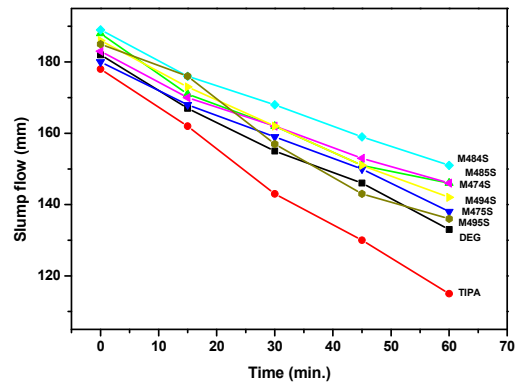


Fig. 5. Slump flow and loss of cement made from synthetic organic polymer

술폰산기가 상대적으로 많이 부여된 M494S, M495S의 경우 높은 초기 분산에 따른 슬럼프 손실이 높게 발생하였으며, 술폰산기가 낮게 부여된 M474S, M475S의 경우 초기 분산력도 미비하였으나 상대적으로 분자량이 낮은 특성으로 고분자 자체의 응집에 의한 슬럼프 손실은 적게 나타났다.

합성된 유기고분자 중 M484S의 경우 적절한 hydroxyl group에 의한 결합수와의 수소 결합(hydrogen bond)과 습윤작용(wetting effect)에 의한 결합 안정화 효과와 분산기인 술폰산기에 의한 초기 분산력 또한 높은 결과를 나타내었다. 이 결과는 최적의 hydroxyl group과의 술폰산기와의 몰비(mole ratio)에 따른 유기 고분자의 수용액 내에서의 팽윤으로 인하여 시멘트 입자의 응집을 방해하고, 시멘트 입자에 흡착하여 입자간의 입체적 반발력(static repulsion)을 증대시키는 효과로 판단된다.

3.3 모르타르 압축강도

Table 6과 Fig. 6은 합성된 유기고분자의 재령별 압축강도 특성을 나타낸 것으로 초기 재령 1일에서 합성된 유기고분자의 경우 범용적인 DEG는 10.3MPa의 결과를 나타낸 반면, 합성 시료 모두 10.9 ~ 13.2MPa의 결과를 보여 약 5 ~ 28%의 강도 증진 효과를 나타내었다. 또한 기능성 조제인 TIPA의 12.1MPa 대비 M484S의 경우 약 9%의 강도 증진효과를 나타내었다.

Table 6. Compressive strengths test of synthesized copolymer

Sample Name	Compressive strengths (MPa)			
	1day	3day	7day	28day
DEG	10.3	22.2	34.8	47.8
TIPA	12.1	25.6	37.5	50.9
M474S	11.8	23.8	35.8	49.2
M475S	10.9	24.7	36.2	48.8
M484S	13.2	27.1	39.8	53.8
M485S	12.5	26.8	38.5	52.6
M494S	11.8	26.6	37.3	51.9
M495S	11.2	25.9	37.0	52.3

이러한 결과는 재령이 경과할수록 시멘트 내의 석고에 의한 초기 수화생성물인 에트린자이트(ettringite)의 모노설페이트(monosulfate)상으로의 전환과 시멘트 광물질인 알라이트(C₃S, Alite)의 칼슘 실리케이트(Calcium Silicate Hyd-rate) 수화물로의 상전이에 의한 원인으로 인해 나타난 것으로 판단된다.

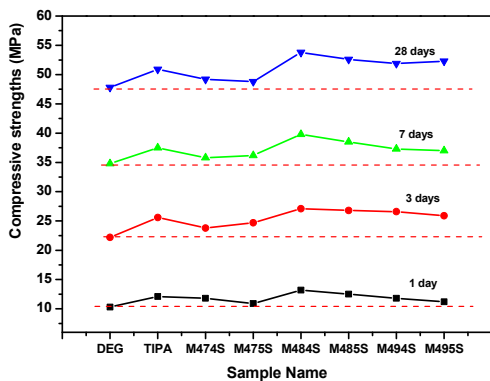


Fig. 6. Compressive strengths characteristics of synthesized copolymer by age

DEG의 경우 재령의 경과에 따른 강도 증진은 재령 28일에서 47.8MPa로 TIPA계 50.9 MPa보다 약 6% 감소하였으며, 합성된 유기고분자의 경우 48.8~53.8MPa보다 약 2.0~12.5%의 강도 감소 결과를 나타내었다.

이와 같이 범용적으로 시멘트 클링커의 분쇄 효율을 향상시키기 위하여 사용되는 DEG의 경우 분쇄 효율은 향상된 결과를 보였지만, 시멘트 콘크리트의 궁극적인 목적인 압축강도 향상에는 기여도가 낮은 것으로 나타났다.

TIPA계 및 합성된 멜라민계 유기고분자의 경우 고분자 구조 내 hydroxyl group에 의한 시멘트 입자의 습윤

침투 작용 및 술폰산기에 의한 시멘트 입자의 균일한 분산작용으로 인한 안정한 시멘트 수화물의 생성으로 M484S 기준으로 TIPA계 보다 약 3.3%의 향상된 강도 결과를 나타내었다. 이상의 결과를 바탕으로 sulfonated methyol melamine의 최적 합성조건은 F/M=4, S/M=0.85, 중합 촉매는 sulfanilic acid 및 중합 시 pH=4.5일 때 안정한 고분자 중합, 향상된 시멘트 분쇄 효율 및 제조된 시멘트의 물리적 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 기존 분쇄조제의 대체를 위해 멜라민계 공중합체와 합성하고 이를 적용하여 시멘트 클링커의 분쇄 효율 및 압축 강도 특성을 검토한 것으로 연구의 결론은 다음과 같다.

1. Sulfonated methyol melamine의 최적 합성 조건은 F/M=4, S/M=0.85, 중합 촉매는 sulfanilic acid, 중합 시 pH=4.5일 때 가장 안정한 고분자의 합성이 가능한 것으로 나타났다.
2. 분쇄능은 유기 고분자의 시멘트 입자로의 안정한 흡착으로 표면 에너지를 감소시킴에 따라 기존 DEG와 TIPA계 분쇄조제 대비 분말도는 4~6% 증진, 잔사율은 7.8%로 기존 대비 2~3% 감소해 분쇄효율이 향상되는 것으로 나타났다.
3. 합성 유기 고분자의 유동특성은 술폰산기에 의한 안정한 분산작용으로 초기 흐름값이 189mm, 60분후 흐름값이 151mm로 기존 대비 초기 플로가 높고 시간에 따른 손실량은 낮은 향상된 유동 특성을 나타내었다.
4. 압축강도는 기존 DEG 대비 초기 강도에 있어서는 약 30%, 28일 재령의 경우 약 13% 이상의 강도 증진 효과가 확인됨에 따라 전체적인 품질은 기존 분쇄조제 대비 향상된 것으로 나타났다.

References

[1] B. W. Jo, R. G. Moon and J. B. Park, "An Experimental Study on the High Strength Concrete using Nano Cement," Proceedings of the Korea Society of Civil Engineers, pp. 534-538, 2004.

- [2] K. T. Koh, J. J. Park, J. S. Lee and S. W. Kim, "Shrinkage Properties of High Performance Concrete Incorporating Mineral Admixtures," JOURNAL OF THE KOREAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, Vol. 23, No. 6A, pp. 1133-1141, 2003.
- [3] S. H. Kim, "Grinding and Separation Techniques in Cement Industry," CERAMIST, Vol. 2, No. 2, pp. 133~144, 1987.
- [4] J. R. Lee, B. Y. Jun and W. S. Kim, "Contribution of Japanese Cement Industry towards Addressing Environmental Issues," Magazine of the Korea Concrete Institute, Vol. 19, No. 2, pp. 22-27, 2007.
- [5] S. B. Shin, E. H. Kim, K. Y. Park and C. Y. Cha, "An Experimental Study on the Grinding Aids Application for Manufacture of Construction Dry Motar," Proceedings of the korea concrete institute, pp. 241-242, 2012.
- [6] K. M. Kim, D. S. Lim, Y. S. Song and H. K. Hur, "A Experimental Study of Grinding Performance of Clinker according to the Variety of Mills," Proceedings of the korea concrete institute, pp. 585-586, 2015.
- [7] S. W. Yoon and B. W. Choi, "Physical Properties of Cement with Various Grinding Aids," Proceedings of the korea concrete institute, pp. 31-32, 2010.
- [8] S. H. Lee and W. K. Kim, "Portland Cement Manufacturing Process and Clinker Formation Mechanism," Magazine of the Korea Concrete Institute, Vol. 30, No. 3, pp. 22-26, 2018.
- [9] J. W. Bang, M. J. Park, B. J. Lee and Y. Y. Kim, "Effects of Triethanol Amine and Triisopropanol Amine on the Compressive Strength and Discoloration of Mortar," Journal of the Korea Concrete Institute, Vol. 30, No. 3, pp. 241-246, June 2018.
DOI: <https://doi.org/10.4334/JKCI.2018.30.3.241>
- [10] S. M. Choi, J. M. Kim, Y. J. Bok, J. S. Sun and J. H. Sung, "Optimization of Pulverizing Condition for CaO-Al₂O₃ Composite in Batch Type Ball Mill," Proceedings of the korea concrete institute, pp. 171-172, 2013.
- [11] KSL ISO 679. 2016. Methods of Testing Cements Determination of Strength. Korean Standards Association.

최 병 옥(Byung-Wook Choi)

[정회원]



- 2005년 2월 : 경북대학교 토목공학과 (공학석사)
- 2017년 2월 : 계명대학교 토목공학과 (박사과정 수료)
- 1997년 12월 ~ 2018년 10월 : 한국건설생활환경시험연구원 책임연구원
- 2018년 11월 ~ 현재 : 한국건설생활환경시험연구원 지원장

<관심분야>

건설재료, 생활환경

장 준 호(Chun-ho Chang)

[정회원]



- 1999년 2월 : 경북대학교 토목공학과 (구조전공 박사)
- 2002년 2월 : (미) 버클리대학교 태평양지진연구소 (연구원)
- 2006년 3월 ~ 현재 : 첨단건설재료센터 부센터장
- 2002년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 토목공학과 교수

<관심분야>

복합재료, 내진보강

정 용 옥(Yong-Wook Jung)

[종신회원]



- 1999년 2월 : 계명대학교 토목공학과 (공학석사)
- 2004년 8월 : 계명대학교 토목공학과 (구조공학박사)
- 2004년 12월 ~ 2011년 8월 : 계명대학교 첨단건설재료실험센터 책임연구원
- 2011년 9월 ~ 현재 : 계명대학교 첨단건설재료실험센터 교수

<관심분야>

콘크리트 구조, 건설재료