

시멘트 모르타르용 cPSMA-PSMA 마이크로캡슐 흡수제 제조 및 적용

황기섭 · 장석수* · 정용욱* · 이승한* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, *계명대학교 토목공학과

(2011년 7월 12일 접수, 2011년 9월 4일 수정, 2011년 9월 7일 채택)

Synthesis and Application of cPSMA-PSMA Microcapsule Absorbent for Cement Mortars

KiSeob Hwang, SeokSoo Jang*, YongWook Jung*, SeungHan Lee*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Deagu 704-701, Korea

*Department of Civil Engineering, Keimyung University, Deagu 704-701, Korea

(Received July 12, 2011; Revised September 2011; Accepted September 7, 2011)

초록: 콘크리트 제조 시 잉여수의 지연 흡수를 위하여 가교된 crosslinked poly(styrene-*alt*-maleic anhydride)(PSMA)가 core이고, PSMA가 shell인 마이크로캡슐 흡수제를 침전중합법으로 제조하였다. Shell의 두께를 조절하기 위하여 (core 단량체의 질량)/(shell 단량체의 질량) 비가 1/1, 1/2 및 1/3이 되도록 하여 cPSMA-PSMA를 중합하였다. FTIR spectrometer를 사용하여 시멘트 포화 수용액 내에서 PSMA가 가수 분해 반응이 일어남을 확인하였다. TEM 분석으로 core/shell 단량체 비가 1/2(cPSMA #3)일 때 마이크로캡슐 구조를 잘 형성하는 것을 관찰하였고, 1/1(cPSMA #2)과 1/3(cPSMA #4)은 불완전한 마이크로캡슐 구조임을 관찰하였다. 시멘트 포화 수용액에서 cPSMA #3의 팽윤비는 초기 20분까지 증가한 후 2시간까지는 감소하였으며, 그 후 24시간까지는 다시 증가하였다. 제조된 cPSMA #3을 시멘트 페이스트에 첨가한 후 시간에 따른 점도 측정 결과 1시간까지는 거의 변화가 없었지만, 그 후 급격한 점도 증가가 일어났다. Core로만 구성된 cPSMA #1을 0.5 wt% 첨가한 시멘트 모르타르의 압축강도는 무첨가 시멘트 모르타르에 비해 약 5% 높게 나타났으며, cPSMA #3을 첨가한 모르타르는 약 7% 증가로 가장 높게 나타났다.

Abstract: We synthesized microcapsule absorbent with crosslinked poly(styrene-*alt*-maleic anhydride) (PSMA) as a core and PSMA as a shell by a precipitation polymerization method for the delayed absorption of excess water in cement mortar. cPSMA-PSMAs with core-shell structure were synthesized with ratios of 1/1, 1/2 and 1/3 as core monomer mass to shell monomer mass to control shell thickness. We observed the hydrolysis of PSMA in cement-saturated aqueous solution by a FTIR spectrometer. We observed good core-shell structure microcapsules for 1/2(cPSMA #3), but observed incomplete core-shell structure for 1/1(cPSMA #2) and 1/3(cPSMA #4) of core/shell monomer ratios. The swelling ratio of cPSMA #3 in cement-saturated aqueous solution was increased until 20 min. After that it was decreased until 2 hrs swelling time, and they started to increase again. The viscosities of cement paste with cPSMA #3 microcapsules were very slowly increased until 1 hr and increased fast after 1.5 hrs. Cement mortar with 0.5 wt% cPSMA #1 having only core part showed about 5% increase in compressive strength compared to that of plain cement mortar. cPSMA #3 added cement mortar showed the highest compressive strength with 7% increase.

Keywords: poly(styrene-*alt*-maleic anhydride), hydrolysis reaction, core-shell, microcapsule, absorbent.

서 론

일반적으로 콘크리트는 시공성능을 고려하여 이론 수량보다 더 많은 양의 물을 첨가하고 있다. 콘크리트 제조 시 시멘트와 반응하는 결합수 즉, 이론 수량 W/C(water/cement)는 25~30 wt%이지만, 실제 투입되는 단위수량은

약 50~60 wt% 정도의 수준으로 결합수 외 과량으로 사용하는 25~30 wt%의 잉여수는 작업성(workability) 개선목적으로 사용되는 수량이다.^{1,2} 이러한 잉여수의 증가는 콘크리트의 압축강도를 저하시키게 되며, 출액(bleeding)과 건조수축 균열을 증가시키는 원인이 되기도 한다.^{2,3} 또한 콘크리트의 염해, 중성화 및 동결융해와 같은 장기열화의 원인으로 콘크리트의 내구수명을 저해시킨다.

최근 이러한 현상을 예방하기 위하여 탈수 거꾸집을 사용하여 잉여수를 제거하는 연구가 진행되고 있지만, 콘크리트 표면의 잉여수만 제거되고, 수압차에 의한 탈수로

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

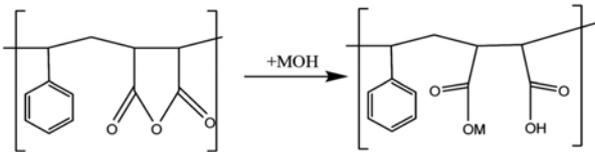


Figure 1. Hydrolysis of PSMA in alkaline aqueous solution.

상부의 탈수 효과는 떨어지는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 초기에는 배합수의 흡수를 방지하고, 일정시간 경과 후 shell 부분이 알칼리성 시멘트 수용액에서 배합수에 용해되어 제거됨으로써 흡수성이 있는 core 부분이 배합수를 흡수하는 core-shell 구조의 마이크로캡슐 흡수제를 제조하고자 한다.

Poly(styrene-*alt*-maleic anhydride)(PSMA)는 styrene(St)과 maleic anhydride(MA) 단량체들을 사용하여 중합하였다. 적정량의 MA를 용매인 toluene에 먼저 용해시키고 개시제와 St을 적하하면서 중합하면 거의 완벽한 교대 공중합(alternating copolymer)체를 형성하는^{4,5} 침전중합이 된다.⁶ 중합 시 PSMA의 중합은 유기 과산화물을 개시제로 라디칼 중합을 하며 PSMA는 투명하고, 내열성이 크고, 입자의 안정성이 높고,⁷ anhydride기의 반응성을 가진다. PSMA는 Figure 1에서 보는 바와 같이 PSMA의 anhydride ring이 알칼리 수용액을 만나게 되면 가수분해 되어 ring이 열리고, 가교 여부에 따라 팽윤 혹은 용해된다.^{8,9}

알칼리 수용액에서 용해되는 PSMA의 성질을 이용하여 sizing(paper), binder 그리고 coating 영역에 적용되기도 한다.⁸

본 연구에서는 가교된 PSMA를 core로 하고, 가교되지 않은 PSMA를 shell로 하는 마이크로캡슐 흡수제 중합 및 모르타르 적용에 관한 연구이다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 가교된 cPSMA core와 가교되지 않은 PSMA shell을 제조하기 위하여 침전(precipitation) 중합을 실시하였다. 중합 시 사용된 용매는 toluene(동양제철화학)을 사용하였고, 단량체로는 St(Aldrich)과 MA(Aldrich)를 중합 금지제 제거 컬럼(inhibitor remover column)으로 거른 후 사용하였다. 가교제는 divinyl benzene(DVB, Aldrich)을 중합 금지제 제거 컬럼으로 거른 후 사용하였다. 개시제는 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, 대정화금)을 정제 없이 사용하였다.

중합 장치. 중합 장치는 상하 분리형 1000 mL 5구 pyrex 유리 반응조를 사용하였으며, 교반기는 Daihan Scientific사의 WiseStir™을 사용하였다. 중합 온도를 조절하기 위하여 SIBATA사의 water bath WB-23을 사용하였다.

침전 중합. cPSMA(crosslinked PSMA)의 중합은 H. Liu가 수행한 방법으로¹⁰ 실시하였다. 용매인 toluene 200 mL에 MA 10.8 g(0.11 mole)을 반응조에 넣어 30분 동안 용해시킨

후 St 9.8 g(0.10 mole), AIBN 0.6 g 그리고 DVB 0.03 g을 혼합 후 적하 깔때기를 이용하여 적하시키며 중합하였다. 교반기, 콘덴서, 질소 가스, 온도계 및 적하 깔때기를 연결하고 질소 분위기에서 75 °C, 100 rpm으로 1시간 동안 중합시켰다.

Core-shell 구조의 cPSMA-PSMA 중합 방법은 core인 cPSMA 중합 후, shell의 두께를 조절하기 위하여 Table 1과 같은 조성으로 MA와 St을 50 °C에서 toluene에 용해시킨 후 적하 깔때기를 이용하여 천천히 적하시키며 1시간 동안 core 중합과 동일한 조건으로 중합을 실시하였다.

중합이 완료되면 water bath의 뜨거운 물을 상온의 물로 교체하여 반응조 온도를 낮추고 거름종이(filter paper)가 설치된 깔때기에서 거른 후, toluene으로 3회 세척하였다. 그 후 50 °C 건조 오븐에서 24시간, 50 °C 진공 오븐에서 24시간 건조시켰다.

팽윤비 측정. Nylon screen(250 mesh)으로 tea bag을 만들어 중합된 고분자 0.1 g을 넣어 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비를 각각 측정하였다. 시멘트 포화 수용액 제조는 D. I. water 2000 mL에 시멘트를 과량 투입하고 유리봉으로 잘 섞어 3시간 이상 침전시킨 후 상층 액을 사용하였다.

FTIR 분석. 각각의 중합된 고분자 및 시멘트 포화 수용액으로 팽윤된 고분자를 건조하여 KBr과 혼합 후 pellet을 만들어 투과법으로 4000에서 400 cm⁻¹ 범위에서 FTIR spectrometer(Jasco, FT/IR 620)로 4 cm⁻¹ resolution으로 100회 scan하여 분석하였다.

FE-SEM 분석. 각각의 중합된 고분자들을 toluene으로 3배 희석하고 slide glass에 떨어뜨린 후 건조시켰다. 건조된 각각의 시료들을 Pt coating 후 Hitachi S-4300(Fe-SEM)으로 관찰하였다.

TEM 분석. 각각의 중합된 고분자를 epoxy resin(Epon 812 kit, TedPella)을 사용하여 심어넣기(embedding)한 후 ultramicrotome(MT-X, RMC)을 사용하여, 두께 약 600 Å로 절단하고 carbon type 300 mesh copper grid에 샘플을 올렸다. TEM 분석은 H-7600(Hitachi)으로 관찰하였으며, staining하지 않고,¹¹ contrast를 조절하여 실시하였다.¹²

cPSMA-PSMA를 혼합한 시멘트 페이스트의 점도 측정. 물과 시멘트 혼합비를 50:100으로 시멘트 페이스트를 제조한 후 cPSMA-PSMA들의 core 부분의 질량이 시멘트 질량 대비 0.5 wt%가 되도록 혼합하여 6시간 동안 점도를 측

Table 1. Composition of cPSMA-PSMA Polymerization

	Polymer	St (g)	MA (g)	Toluene (mL)	DVB (g)
Core	cPSMA #1	9.8	10.8	200	0.03
	cPSMA #2	9.8	10.8	200	-
Shell	cPSMA #3	19.6	21.6	400	-
	cPSMA #4	29.4	32.4	600	-

정하였다. cPSMA의 혼합비율을 0.5 wt%로 정한 이유는 팽윤비 측정 결과 cPSMA가 약 50배 팽윤하는 것으로 나타나 시멘트 수화에 필요한 이론 수량을 제외한 잉여수를 흡수하기 위함이다.

점도계는 Brookfield viscometer DV II+ programmable 을 사용하였고, spindle은 s5를 사용하여 6 rpm으로 회전 시키며 시간이 지남에 따른 점도 변화를 측정하였다.

모르타르 압축강도 측정. 압축강도 측정용 모르타르 공 시체의 제작 및 측정은 KS L ISO 679에 준하여 실시하였으며, 각각의 중합된 흡수제를 혼입한 시멘트 모르타르와 무첨가 시멘트 모르타르(이하 Plain)를 제조하였다.

압축강도 측정은 식 (1)과 같이 시험기가 나타낸 최대 하중을 공시체 단면적으로 나누어 압축강도 $R_c(N/mm^2)$ 로 표시하였다.

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad (1)$$

여기서, F_c 는 최대압축과하중(N), A 는 가압판 또는 보조판의 면적(mm^2)을 나타낸다.

압축강도 측정은 7일, 14일 그리고 28일 양생한 후 3개의 공시체에 대해서 측정하였으며, 평균값을 구하였다.

결과 및 토론

팽윤비 측정. 250 mesh의 nylon screen을 사용하여 tea bag 방법으로 cPSMA와 cPSMA-PSMA들의 팽윤비를 각각 측정하여 Figure 2와 Figure 3에 각각 나타내었다. Figure 2는 시간에 따른 팽윤비 측정 결과 중 팽윤비 감소가 일어나는 것을 더 잘 나타내기 위하여 0분부터 120분까지의 팽윤비 결과를 나타내었다. Figure 3은 0분부터 팽윤이 더 이상 일어나지 않은 24시간까지 측정결과를 나타내고 있다. 흡수제들의 팽윤비는 식 (2)와 같이 계산하여 나타내었다.

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (2)$$

여기서, Q 는 팽윤비, W_1 은 건조 흡수제의 질량, W_2 는 수분을 흡수하여 팽윤된 흡수제의 질량을 각각 나타낸다.¹³⁻¹⁶

Figure 2에서 보면 cPSMA #1은 시간이 지남에 따라 팽윤비가 계속적으로 증가하여 5분경과 후 13.9배, 1시간 경과 후 38.4배, 2시간 경과 후 46.7배 팽윤하는 것으로 나타났다.

이에 반해 cPSMA #2는 5분에 21.5배, 1시간 후에는 18.3배로 오히려 감소하였으며, 2시간 경과 후에는 증가하여 20.5배를 나타내었다. cPSMA #3은 20분에 20.6배, 1시간 후에는 16.2배로 오히려 감소하였으며, 2시간 후에는 14.1 배로 더욱 감소하였다. cPSMA #4는 5분에 16.6배, 1시간 후에는 12.8배로 오히려 감소하였으며, 2시간 후에는 11.1배로 더욱 감소하였다. cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4가

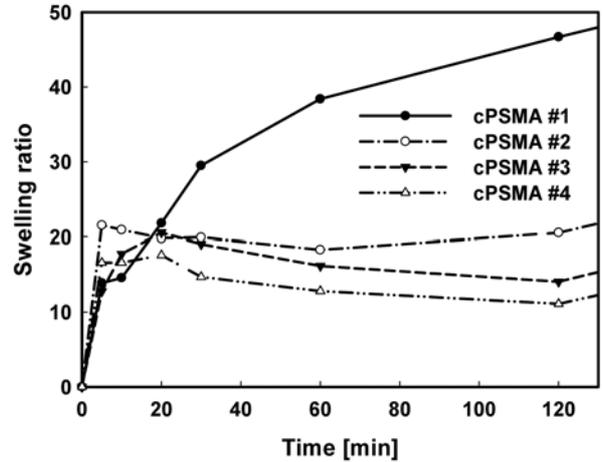


Figure 2. Swelling ratios of cPSMA and cPSMA-PSMA in cement-saturated aqueous solution.

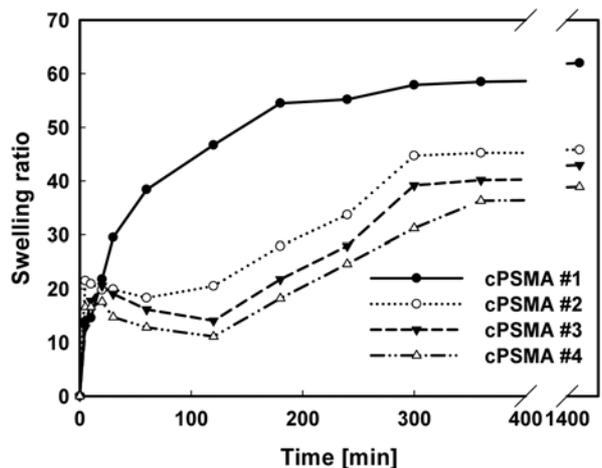


Figure 3. Swelling ratios of cPSMA and cPSMA-PSMA in cement-saturated aqueous solution.

5분까지는 팽윤비가 증가하다가 이후 120분까지는 팽윤비가 오히려 감소하였다. 이와 같은 현상은 shell로 존재하는 PSMA가 pH 12인 시멘트 알칼리 포화 수용액에 의하여 가수분해 반응 후, PSMA의 용해 단계가 두 단계로 일어나기 때문으로 판단된다. 즉 첫번째 단계에서는 shell 부분이 물을 흡수하여 팽윤하고, 두번째 단계에서는 팽윤된 shell 부분의 PSMA가 주변의 물에 용해되어 제거되기 때문이다.

Figure 3에서 보면 cPSMA #1, cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4의 팽윤비가 3시간 후 각각 54.5배, 27.9배, 21.8배 및 18.2배로 증가하였고, 6시간 후 각각 58.5배, 45.2배, 40.2배 및 36.3배로 계속 증가하였다. 또한 24시간 후 62.0배, 45.8배, 43.0배 및 38.9배로 각각 팽윤이 포화되었

다. Figure 3에서와 같이 120분 이상에서는 팽윤비가 다시 증가하는 이유는 shell 부분이 용해되어 제거된 후, core인 cPSMA가 pH 12인 시멘트 알칼리 포화 수용액에 의하여 가수분해 반응 후, 흡수 팽윤하기 때문으로 판단된다. 가교가 된 cPSMA 부분은 알칼리 수용액에 의해 가수분해 반응이 일어난 후 물을 흡수하여 팽윤하지만, 가교 구조 때문에 물에 용해하지 않고 계속적으로 팽윤하여 24시간 후에는 거의 팽윤이 포화됨을 알 수 있었다.

FTIR 분석. cPSMA와 cPSMA-PSMA 각 시료들과 시멘트 포화 수용액에서 팽윤 후 건조시킨 이들 시료들을 KBr 분말과 혼합 후 pellet을 제조하여 투과 법으로 FTIR 분석을 실시하였다.

cPSMA와 cPSMA-PSMA의 팽윤전 FTIR spectrum들을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보면 3050부터 3020 cm^{-1} 의 범위에서 benzene ring의 (C-H) 연신(stretching)을 나타내며, 2960부터 2880 cm^{-1} 의 범위에서 $-\text{CH}_2$ 의 (C-H) 연신을 나타내고 있다. 1850와 1780 cm^{-1} 의 피크들은 anhydride의 cyclic C=O를 나타내며, 1222 cm^{-1} 의 피크는 anhydride의 cyclic C-O-C를 나타내고 있다. 이는 알칼리 수용액에서 가수분해 가능한 MA의 anhydride 작용기가 가수분해 반응하지 않고, cPSMA-PSMA로 중합된 것을 확인할 수 있었다.¹⁷⁻¹⁹

cPSMA와 cPSMA-PSMA의 시멘트 포화 수용액에서 팽윤 후 건조시킨 고분자들의 FTIR spectrum 비교를 위하여 cPSMA #1과 cPSMA #4에 대하여 팽윤 전, 후의 FTIR spectrum들을 비교하여 보았다. 이 때 팽윤 건조 조건은 시멘트의 수화반응 시 발생하는 열량으로²⁰ 상승되는 온도가 concrete 크기에 따라 30에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 까지 다양하므로, 50 $^{\circ}\text{C}$ 건조 오븐에서 일주일 동안 건조시켰다. 팽윤 전, 후의 FTIR spectrum들은 Figure 5에 나타내었다. cPSMA #1의 팽윤 후 spectrum인 H-cPSMA #1을 보면 1850와 1780 cm^{-1}

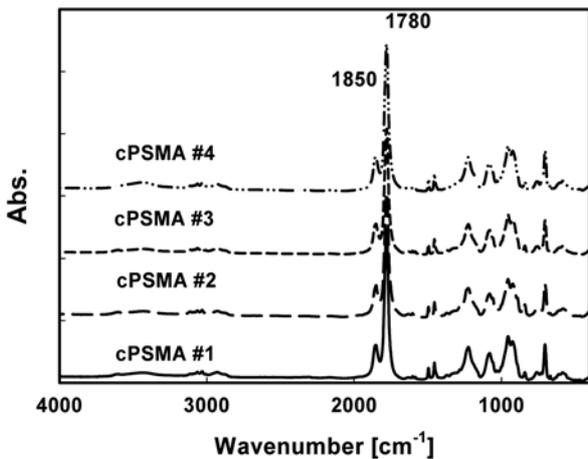


Figure 4. FTIR spectra of cPSMA and cPSMA-PSMA in 4000-400 cm^{-1} region.

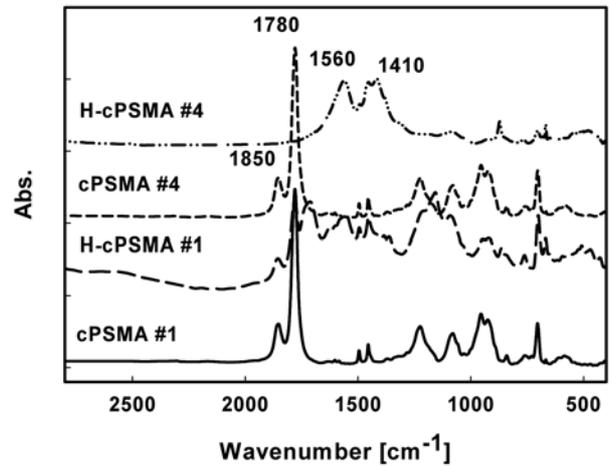


Figure 5. FTIR spectra of cPSMA and cPSMA-PSMA before and after hydrolysis.

의 피크들이 일부 남아 있고, 1560와 1450 cm^{-1} 부터 1410 cm^{-1} 범위에서 새로운 피크들이 관찰되었다. 1560 cm^{-1} 의 피크는 carboxylic anion의 비대칭 연신(asymmetric stretching)을 나타내며, 1450에서 1410 cm^{-1} 은 carboxylic anion의 대칭 연신(symmetric stretching)을 나타낸다. cPSMA #4의 팽윤 후 spectrum인 H-cPSMA #4를 보면 1850와 1780 cm^{-1} 의 anhydride cyclic C=O 피크가 사라지고, 1560와 1410 cm^{-1} 에 새로운 carboxylic anion 피크들이 나타났다. H-cPSMA #1과 H-cPSMA #4의 시멘트 포화 수용액에서 팽윤 후 건조된 시료인 FTIR spectrum들을 보면, anhydride 일부 또는 전부가 pH 12인 알칼리성의 시멘트 포화 수용액에 의하여 가수분해되어 carboxylic anion이 형성된 것으로 판단된다.^{14,16,21}

FE-SEM 분석. cPSMA의 입자 크기를 알아보기 위하여 slide glass에 중합된 고분자를 toluene에 희석시켜 떨어뜨린 후 건조시켜 FE-SEM 분석을 실시하였다. cPSMA #1과 shell 두께를 조절하기 위하여 사용한 shell용 단량체 첨가량이 다른 cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4의 FE-SEM 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. 각각의 입자크기들은 cPSMA #1의 경우 191.1~287.2 nm, cPSMA #2는 243.6~292.1 nm, cPSMA #3은 103.3~364.0 nm 그리고 cPSMA #4는 348.9~545.0 nm 범위로 각각 나타났다. 이는 Table 1에 나타난 것과 같이 shell용 단량체 첨가량의 증가에 따라 입자 크기가 증가함을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 중합된 시료들의 무게 측정 결과투입된 단량체들의 고분자 전환율은 95% 이상으로 나타났으며, 이에 따라 단량체 투입에 따른 부피 증가에서, $V = 4/3(\pi r^3)$ 에 의하여 입자의 반지름을 증가를 계산하였다. cPSMA #1의 입자 반지름에 비하여 cPSMA #2, cPSMA #3 그리고 cPSMA #4는 1.26배, 1.44배, 그리고 1.59배로 나타나게 된다. FE-SEM 분석 결과에서도, 합성된 입자의 직경이 단량체 투입량에 따라 증가함을 알 수 있었다.

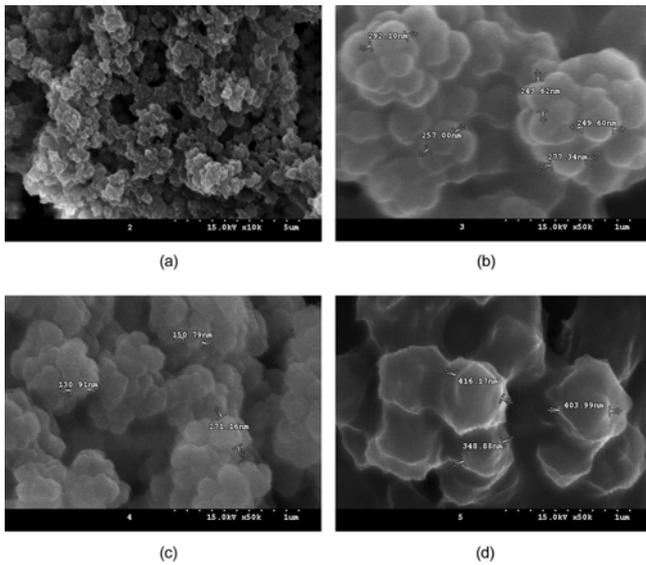


Figure 6. FE-SEM images of cPSMA. (a) cPSMA #1; (b) cPSMA #2; (c) cPSMA #3; (d) cPSMA #4.

TEM 분석. cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4 마이크로캡슐의 모폴로지를 알아보기 위하여 TEM 분석을 실시하였다. Figure 7은 cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4의 TEM 분석 결과이다. TEM 분석은 샘플의 staining 없이 contrast만 조절하여 측정하였다. Figure 7(a)의 cPSMA #2 TEM image를 보면 중심부의 검은 부분이 cPSMA로 판단되고, 그 주위에 있는 부분이 PSMA로 판단된다. cPSMA는 가교되어 밀도가 높아 검은 색을 나타내는 것으로 판단되며, 주위의 PSMA는 cPSMA 주변에 묻어 있는 형태를 보이는 것으로 판단된다. Figure 7(b)의 cPSMA #3 TEM image는 core-shell 형태를 나타내고 있으며, 역시 중심부에 cPSMA, 그 주위에 shell인 PSMA로 관찰되었다. Figure 7(c)의 cPSMA #4 TEM image는 core-shell 형태를 나타내지 않고 있으며, 검은 부분의 cPSMA와 주변의 PSMA가 불완전하게 얹혀 있는 것으로 판단된다. 이는 cPSMA와 PSMA가 침전 중합에 의해 제조되며, core인 cPSMA의 경우에는 가교 반응에 의하여 밀도가 상대적으로 높아 타원형을 유지하지만, 가교되지 않은 PSMA의 경우 첨가량이 적을 때는 shell을 형성하지 못하는 것으로 관찰되었으며, 첨가량이 많을 때는 cPSMA와 PSMA가 얹혀지는 것으로 판단된다.²² 본 실험 조건에서는 core-shell을 형성하는 최적의 shell용 단량체 첨가량은 core 단량체의 두 배 정도인 것으로 확인되었다.

cPSMA-PSMA를 혼합한 시멘트 페이스트의 점도 측정. 물과 시멘트의 비를 50:100으로 하고, cPSMA의 팽윤비를 Figure 2에 나타난 결과에 따라 50배로 설정하고, 잉여수 흡수를 위해 core인 cPSMA의 질량이 시멘트 질량의 0.5 wt%가 되도록 cPSMA #1, cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4를 각각 혼합하여 Table 2와 같이 시멘트 페이스트를 제조하였다.

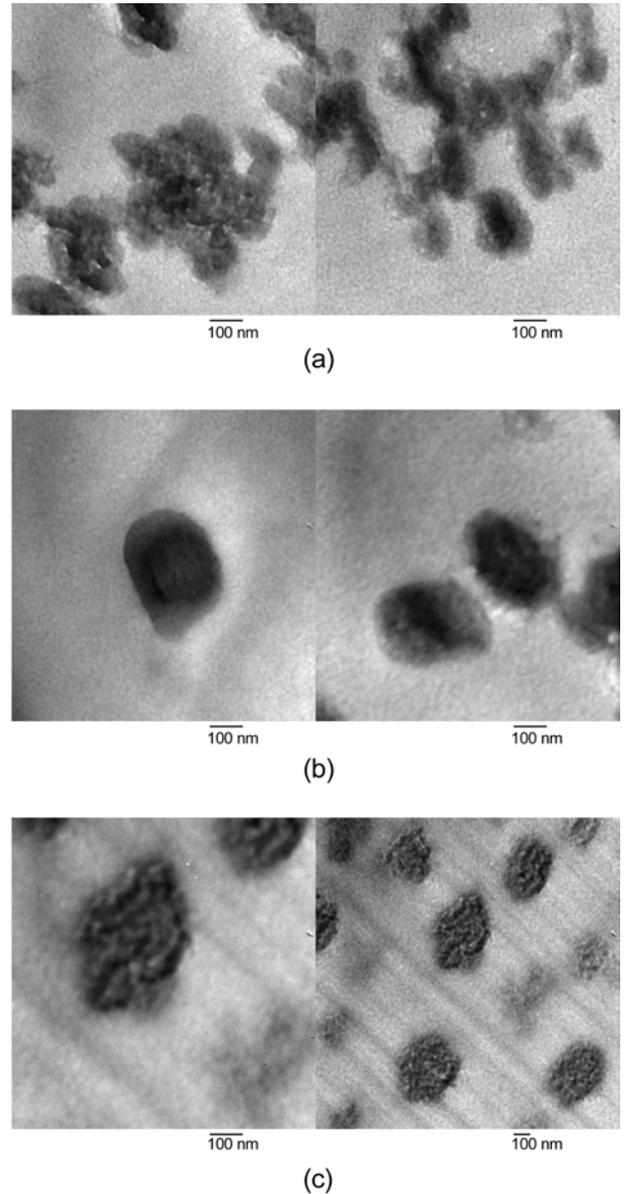


Figure 7. TEM images of cPSMA-PSMA. (a) cPSMA #4; (b) cPSMA #5; (c) cPSMA #6.

제조된 시멘트 페이스트의 점도 변화는 0시간부터 6시간까지 측정하였다.

Figure 8은 cPSMA 계열의 고분자를 혼합한 시멘트 페이스트의 시간에 따른 점도변화를 나타낸 것이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 물과 시멘트만 혼합한 시멘트 페이스트(이하 Plain)는 시간의 증가에 따라 점도가 서서히 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, core 부분으로만 이루어진 cPSMA #1은 시간의 증가에 따라 점도가 plain 보다 매우 빠르게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Core-shell 구조인 cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4를 첨가한 경우에는

Table 2. Mixture Composition for the Viscosity Measurement of Cement Paste with cPSMA Series

Polymer	Added amount(g)	Cement(g)	Water(g)
Plain	-		
cPSMA #1	1.5		
cPSMA #2	3.0	300	150
cPSMA #3	4.5		
cPSMA #4	6.0		

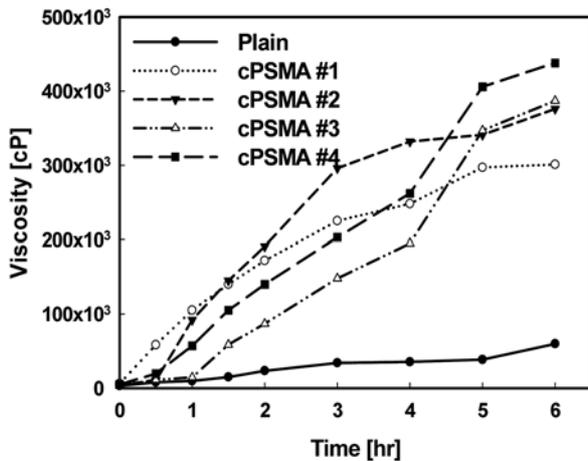


Figure 8. Viscosities of cement paste with cPSMA series.

각각 30분, 1시간 및 30분까지는 점도가 거의 변화가 없었으나, 1시간, 1시간 30분 및 1시간 이후에는 각각 점도가 빠르게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 shell의 PSMA가 pH 12의 알칼리성인 시멘트 페이스트 내에서 가수분해 반응 후 용해되기 때문으로 판단된다. cPSMA #3이 cPSMA #2와 cPSMA #4 보다 더 오랜 시간 후 점도 변화가 빠르게 증가하는 이유는, Figure 7의 TEM 분석에서 보는 바와 같이 cPSMA #3은 shell 형성이 잘 이루어졌지만, cPSMA #2와 cPSMA #4는 shell의 형성이 제대로 이루어지지 않아서 점도의 변화 시간이 짧은 것으로 판단된다.

이러한 점도 변화를 관찰한 결과, cPSMA-PSMA 마이크로캡슐 흡수제인 cPSMA #3를 사용하면 약 1시간 이상의 작업시간을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

모르타르 압축강도 측정. Core로만 이루어진 cPSMA #1의 첨가량에 따른 압축강도의 영향을 알아보기 위하여 제조된 cPSMA #1을 시멘트 대비 각각 0.3, 0.5 및 1.0 wt% 첨가하고, 시멘트 대비 물의 양을 50 wt%로 하여 모르타르를 제조하였다. 제조된 모르타르는 7일, 14일 및 28일 양생 후 압축강도를 측정하였다.

cPSMA #1을 첨가한 모르타르의 압축강도 결과는 Figure 9에 나타내었다. Figure 9를 보면 무첨가 시멘트인 plain의 28일 압축강도는 33.2 MPa로 나타났으며, cPSMA

#1을 0.3, 0.5 및 1.0 wt% 첨가한 모르타르의 압축강도는 각각 34.3, 34.9 및 33.6 MPa로 나타났다. Figure 9의 결과에 나타난 바와 같이 cPSMA #1은 0.5 wt% 첨가할 때 가장 높은 압축강도를 보였다.

cPSMA #1이 0.5 wt%일 때 최대 압축강도를 나타내었으므로, core 부분의 질량이 시멘트 질량 대비 0.5 wt%가 되도록 Table 1을 참고하여 마이크로캡슐 흡수제인 cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4를 각각 1.0, 1.5 및 2.0 wt% 첨가하여 모르타르를 제조하였다. 제조된 모르타르는 7일, 14일 및 28일 양생 후 압축강도를 측정하였다. cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4를 각각 첨가한 모르타르의 압축강도 측정 결과를 Figure 10에 나타내었다. Figure 10의 28일 양생 후 모르타르의 압축강도를 보면, 무첨가 시멘트인 plain은 33.2 MPa를 나타내고 있으며, cPSMA #2는 35.2,

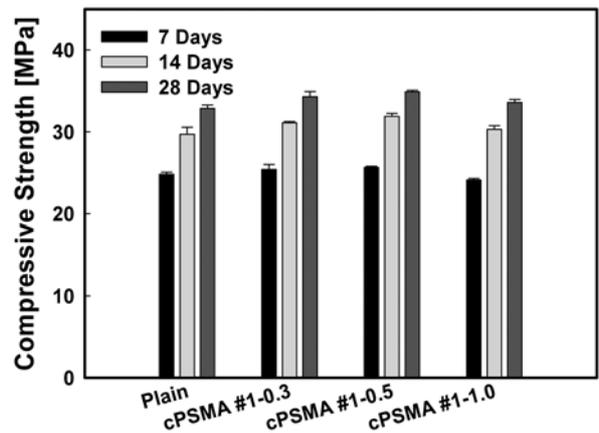


Figure 9. Compressive strength of cement mortars with various amounts of cPSMA #1.

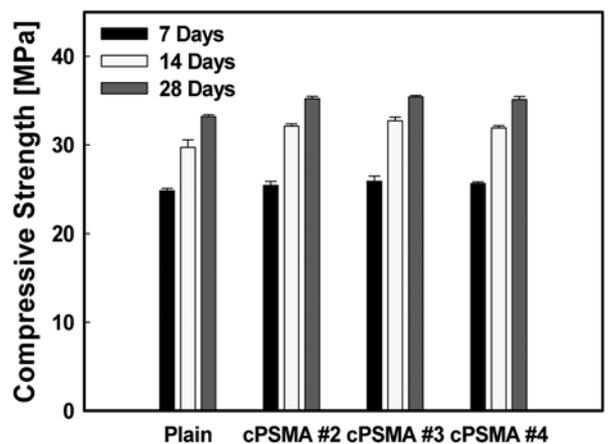


Figure 10. Compressive strength of cement mortars with microcapsule cPSMA series.

cPSMA #3은 35.4 그리고 cPSMA #4는 35.1 MPa을 나타내고 있다. 마이크로캡슐 구조의 cPSMA들은 모두 무첨가 시멘트 모르타르보다 더 높은 압축강도를 보였고, 그 중 cPSMA #3이 가장 높은 압축강도를 나타내었다.

결 론

콘크리트 제조 시 작업성을 확보하고, 잉여수를 지연 흡수하기 위하여 마이크로캡슐 흡수제를 제조하였다. 마이크로캡슐 흡수제는 core-shell 구조의 cPSMA-PSMA를 침전증합법으로 제조하였다. cPSMA와 cPSMA-PSMA는 알칼리 수용액에서 anhydride 작용기가 가수분해한 후 가교 여부에 따라 흡수하거나 용해되는 특징을 갖고 있다.

제조된 cPSMA #1의 시멘트 포화 수용액에서의 팽윤비 측정결과 24시간 후 62.0배를 나타냈으며, cPSMA #3의 팽윤비는 초기 20분까지 증가한 후 2시간까지는 감소하였으며, 그 후 24시간까지는 다시 증가하였다.

PSMA의 anhydride 작용기를 확인하고, 시멘트 포화수용액에서 가수분해 여부를 알아보기 위하여 FTIR 분석을 실시한 결과, 팽윤 전에는 1850와 1780 cm^{-1} 에서 anhydride의 cyclic -C=O 를 확인할 수 있었다. 또한 팽윤 후 1850와 1780 cm^{-1} 의 피크들은 사라지고 1560와 1410 cm^{-1} 에서 carboxylic anion 비대칭과 대칭 연신의 새로운 피크들이 나타나는 것을 관찰하여 가수분해 반응이 이루어짐을 알 수 있었다. FE-SEM 분석에서는 core로만 이루어진 cPSMA #1의 입자 크기에 비해 shell용 단량체 첨가량을 증가시킬수록 입자크기가 커짐을 알 수 있었다. TEM 분석에서는 cPSMA #3가 core-shell 구조를 잘 형성하였으며, cPSMA #2와 cPSMA #4는 불완전한 core-shell 구조 형태를 보였다.

시멘트와 물, 그리고 cPSMA #1, cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4를 각각 혼합하여 시간에 따른 점도 변화를 관찰한 결과 시멘트와 물만 혼합한 페이스트는 점도가 서서히 증가하였고, cPSMA #1은 시멘트 페이스트보다 매우 빠른 점도 증가를 보였다. cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4는 각각 30분, 1시간 및 30분까지 점도 변화가 거의 없었으나, 그 후 급격한 점도 변화를 보였고, 그 중 cPSMA #3은 1시간 이후 급격한 점도 변화를 보여 가장 오랜 시간 동안 흡수를 지연시키는 것으로 관찰되었다. cPSMA #1의 첨가량에 따른 압축강도 측정 결과 시멘트 대비 0.5 wt% 첨가하였을 때 가장 높은 강도(34.9 MPa)를 나타냈으며, 마이크로캡슐 구조의 cPSMA #2, cPSMA #3 및 cPSMA #4는 무첨가 시멘트 모르타르의 압축강도보다 약 7% 증가한 35.1~35.4 MPa의 압축강도를 나타내었다.

이들을 종합하여 보았을 때, core와 shell 단량체 비가 1:2일 때 core-shell 구조를 잘 형성하였고, 가장 긴 시간 동안 흡수를 지연시켜, 한 시간 이상의 작업성을 확보하는 것으로 관찰되었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. D. A. Williams, A. W. Saak, and H. M. Jennings, *Cement Concrete Res.*, **29**, 1491 (1999).
2. C. Y. Rha, J. W. Seong, C. E. Kim, S. K. Lee, and W. K. Kim, *J. Math. Sci.*, **34**, 4653 (1999).
3. C. Y. Rha, C. E. Kim, C. S. Lee, K. I. Kim, and S. K. Lee, *Cement Concrete Res.*, **29**, 231 (1999).
4. M. Wang, X. Zhu, S. Wang, and L. Zhang, *Polymer*, **40**, 7387 (1999).
5. S. -S. Hou and P. -L. Kuo, *Polymer*, **42**, 2387 (2001).
6. X. Yin and D. H. Stöver Harald, *Macromolecules*, **36**, 8773 (2003).
7. A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, and A. Önal, *Energy Convers. Manag.*, **49**, 373 (2008).
8. T. Pompe, S. Zschoche, N. Herold, K. Salchert, M. -F. Gouzy, C. Sperling, and C. Werner, *Biomacromolecules*, **4**, 1072 (2003).
9. S. M. Henry and H. Liu, *Biomacromolecules*, **7**, 2407 (2006).
10. C. Tang, S. Ye, and H. Liu, *Polymer*, **48**, 4482 (2007).
11. T. M. Chou, P. Prayoonthong, A. Aitouchen, and M. Libera, *Polymer*, **43**, 2085 (2002).
12. J. E. Jönsson, H. Hassander, and B. Törnell, *Macromolecules*, **27**, 1932 (1994).
13. I. Ogawa, H. Yamano, and K. Miyagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 217 (1993).
14. Y.-D. Luo, C.-A. Dai, and W.-Y. Chiu, *J. Colloid Interface Sci.*, **330**, 170 (2009).
15. A. Li, J. Zhang, and A. Wang, *Polym. Adv. Tech.*, **16**, 675 (2005).
16. J. Snuparek and V. Cermak, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1345 (1997).
17. X. Yin and D. H. Stöver Harald, *Macromolecules*, **35**, 10178 (2002).
18. O. G. Atici, A. Akar, and R. Rahimian, *Turk. J. Chem.*, **25**, 259 (2001).
19. N. Ogawa, K. Honmyo, K. Harada, and A. Sugii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2851 (1984).
20. P. K. Meth and P. J. Monteiro, *Concrete Microstructure, Properties, and Materials*, 3rd Ed., McGraw-Hill, N.Y., 2006.
21. C. M. Jugroot, T. G. M. van de Ven, and M. A. Whitehead, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7022 (2005).
22. Y. Wang, R. N. Dave, and R. Pfeffer, *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 85 (2004).