

제 출 문

국토해양부장관 귀하

이 보고서를 “수용성 고분자를 이용한 콘크리트용 마이크로캡슐 혼화제의 개발”과
제의 보고서로 제출합니다.

2011. 12. 28.

주관연구기관명 : (주)케어콘

주관연구책임자 : 이진용

연구원 : 김동환

조현식

서재호

조영근

이봉춘

최영준

최영철

김주형

문장조

김영환

보고서 요약서

과제고유번호	10CCTI-C054273	해 당 단 계 연 구 기 간	2010.12.29~ 2011.12.28	단 계 구 분	(2차년도)/ (2차년도)
연 구 사 업 명	중 사 업 명	건설기술혁신사업			
	세부사업명				
연 구 과 제 명	대 과 제 명				
	세부과제명	수용성 고분자를 이용한 콘크리트용 마이크로캡슐 혼화제의 개발			
연 구 책 임 자	이진용	해당단계 참 여 연구원수	총: 11명 내부: 4명 외부: 7명	해당단계 연 구 비	정부:314,000천원 기업:105,000천원 계: 419,000천원
		총연구기간 참 여 연구원수	총: 23 명 내부: 8명 외부: 15명	총연구비	정부:629,000천원 기업:210,000천원 계: 839,000천원
연구기관명 및 소 속 부 서 명	(주)케어콘/개발부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 :한국건설생활환경시험연구원, (주)지알엔지니어링 연구책임자 :조영근, 문장조				
요약				보고서면수	106
콘크리트에 혼입하는 급결제, 지연제 등의 혼화제를 심물질로 마이크로 캡슐화하여 한중, 서중콘크리트, 매스콘크리트에 사용되는 혼화제(급결제, 촉진제, 지연제 등)의 성능 발현시기를 자유롭게 조절함으로써 콘크리트의 품질 저하를 해결하고 콘크리트 공사의 공기단축을 이룰 수 있는 충분한 물리적 강도와 내구성을 갖춘 마이크로 캡슐형 혼화제 개발을 위해 Sodium Silicate, 전분(Starch), 아크릴계 수지, 왁스를 이용해 벽재물질을 개발하고, 화학적 제법보다는 대량생산이 용이한 유동층 공정을 채택하여 마이크로캡슐 혼화제를 개발하였으며, 실내시험 과 현장적용을 통해서 성능을 규명 하였다.					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	마이크로캡슐 혼화제, 벽재물질, 콘크리트, 급결제, 지연제			
	영 어	microcapsule admixture, capsule material, concrete, accelerator, retarder			

요 약 문

I. 제 목

수용성 고분자를 이용한 콘크리트용 마이크로캡슐 혼화제의 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

가. 연구개발의 목적

마이크로 캡슐이란 직경이 수 μm 에서 수백 μm 사이의 불과한 눈에 보이지 않는 아주 작은 용기를 말하며, 불안정하거나 지속성이 약한 유효성분을 고분자, 세라믹 또는 유무기 복합체로 둘러싸거나, 코팅하는 기술이 마이크로 캡슐의 근본 기술이라고 할 수 있음.

이 용기의 내부에 넣어져 있는 물질을 심물질이라 부르며, 이것은 용기의 벽에 의해 보호되고 있으며, 심물질이 외부 환경으로 방출되는 시기, 장소 및 속도는 벽 재료의 두께 등을 변화시켜 자유로이 조절할 수 있음. 벽의 재료는 막을 만들 수 있는 물질이라면 모두 가능하지만 실용적으로 넓게 이용되고 있는 재료는 주로 천연 및 합성 고분자임.

심물질의 기능은 원래의 재료 그대로의 기능을 가지고 있으며, 마이크로 캡슐을 만들게 될 때 캡슐 벽재에 의하여 그 기능에 계단형이나 경사형과 같은 시간적인 특성을 부여할 수 있음.

본 연구는 콘크리트에 혼입하는 급결제, 지연제 등의 혼화제를 심물질로 마이크로 캡슐화하여 한중, 서중콘크리트, 매스콘크리트에 사용되는 혼화제(급결제, 촉진제, 지연제 등)의 성능 발현시기를 자유롭게 조절함으로써 콘크리트의 품질 저하를 해결하고 콘크리트 공사의 공기단축을 이룰 수 있는 충분한 물리적 강도와 내구성을 갖춘 마이크로캡슐 혼화제를 개발하는 것.

나. 연구개발의 필요성

(1) 기술적 측면

본 제품은 콘크리트용 혼화제로서 최소 1시간 이상의 수화반응 조절성능을 발휘해야 하므로 작업시간을 충분히 확보할 수 있는 반응성을 가진 마이크로 캡슐의 개발이 선행되어야 하며, 따라서 이 캡슐재료 및 두께를 조절하는 기술을 개발함으로써 현재 마이크로 캡슐의 기술을 한 단계 발전을 도모.

화학혼화제의 핵심원료는 일부기업에서만 생산 가능한 것으로 알려져 있으며, 업체의 70%이상은 원료를 외국에서 수입하거나 완제품을 수입하여 혼화제를 제조 및 공급하고 있는 실정으로 이러한 마이크로캡슐 혼화제 기술의 개발에 따라 관련 기술 발전을 유도할 수 있음.

또한 현재 확대되어가고 있는 기능성 콘크리트용 혼화제 시장에서 다양한 용도의 혼화제 개발을 다른 심물질을 적용하여 그 기능을 확대할 수 있음.

기능성 캡슐 혼화제의 개발에 따라 치열한 경쟁 속에 있지만 가격경쟁에만 매달리던 과거와는 달리 현재에는 중소기업들 비록하여 대부분의 혼화제 업체들이 자체적인 기술개발을 토대로 품질경쟁을 주도할 수 있음.

(2) 경제·산업적 측면

본 연구성과물은 일반 혼화제인 급결제, 지연제를 캡슐화 하여 첨가함으로서 기능성 자재로 변환하여 그 부가가치를 극대화함은 물론 콘크리트 공사 공기단축에 따른 건설생산성 향상을 기대할 수 있음.

캡슐 혼화제가 개발되면 마이크로 캡슐 제조업체에게는 기존에 없던 신규 시장이 생성됨에 따라 마이크로 캡슐을 적용한 콘크리트 혼화제 등 신규 제품 개발로 관련 시장이 증대됨.

이미 마이크로 캡슐 제조업체들은 건설분야 외에 마이크로 캡슐향을 적용한 제품 및 원료를 수출하고 있어, 고기능성 콘크리트 혼화제가 개발되어 고부가가치화가 이루어진다면 수출도 기대할 수 있음.

III. 연구개발의 내용 및 범위

가. 연구개발 내용

연구목적	연구내용
● 마이크로 캡슐 소재 개발	- 콘크리트 혼입용 마이크로 캡슐의 요구 성능 분석 - 콘크리트 환경에서의 용해속도에 따른 수용성 고분자 선정 - 심물질 코팅 기술 개발 - 코팅 두께 조절 기술 개발
● 마이크로 캡슐 혼화제 개발	- 심물질 선정(급결제, 지연제 등) - 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 - 시멘트와 마이크로캡슐 혼화제의 적합성 평가
● 콘크리트 혼입용 캡슐형 혼화제 성능평가	- 캡슐형 혼화제 성능 평가(시간조절기능, 강도/내구성 등)
● 캡슐형 혼화제 레미콘 적용	- 캡슐 분산성, 잔존성, 캡슐 작용시간 등

나. 연도별 연구개발 내용 및 범위

구분	연구목표	연구개발내용 및 방법
1차 년도	콘크리트용 마이크로 캡슐 급결제 개발	▪ 자료수집 ▪ 콘크리트 혼입용 마이크로 캡슐의 요구 성능 분석 : 캡슐 분산성, 내충격성, 온도/압력저항성 등 ▪ 콘크리트 환경에서의 용해속도에 따른 수용성고분자 선정 : 합성고분자(PVA, 아크릴 수지 등) ▪ 심물질 코팅 기술 개발 : 코팅 방법 선정(화학적제법, 물리적제법 등) : 코팅 두께 선정(용해속도, 충격강도 등) ▪ 심물질의 선정 : 콘크리트용 급결제(분말형, 액상형) ▪ 시멘트와 마이크로 캡슐의 적합성 평가 : 시멘트와 캡슐의 수화반응 거동 및 캡슐 분산성 등 ▪ 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 : 내충격, 마찰저항, 온도저항성 등 ▪ 마이크로 캡슐형 급결제 성능 평가 : 캡슐 작용시간(시간조절기능) : 캡슐 작용후 수화 거동 등(강도, 내구성 등)

구분	연구목표	연구개발내용 및 방법
2차 년도	마이크로 캡슐 지연제 개발 및 마이크로캡슐 혼화제 콘크리트 적용	▪ 심물질의 선정 : 콘크리트용 지연제 ▪ 마이크로캡슐 지연제의 적합성 평가 : 시멘트와 캡슐의 수화반응 거동 및 캡슐 분산성 등 ▪ 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 : 내충격, 마찰저항, 온도저항성 등 ▪ 마이크로캡슐 지연제 성능 평가 : 캡슐 작용시간(시간조절기능) : 캡슐 작용후 수화 거동 등(강도, 내구성 등) ▪ 캡슐 혼화제를 적용한 콘크리트 성능 평가 : 슬럼프, 공기량, 압축강도, 내구성 등 ▪ 캡슐 혼화제 레미콘 적용 : 캡슐 분산성, 잔존성, 캡슐 작용시간 등 ▪ 캡슐 혼화제 현장 적용

IV. 연구개발 결과

구분	연구목표	연구결과
	▪ 콘크리트 혼입용 마이크로캡슐의 요구 성능 분석 ▪ 콘크리트 환경에서의 용해 속도에 따른 수용성 고분자 선정 ▪ 심물질 코팅 기술 개발	- 현미경 및 SEM 측정으로 캡슐 분산성 및 안정성 확인 - 시멘트 응결시간 측정결과를 바탕으로 아크릴, 규산나트륨(Sodium Silicate), 왁스 등을 수용성 고분자로 선정 - 일정한 두께로 코팅이 가능한 유동층 공정(Bottom Spray)을 채택
	▪ 심물질의 선정 ▪ 시멘트와 마이크로캡슐 혼화제의 적합성 평가	- 현장적용성이 우수한 액상 Type의 알루미늄 나이트레이트계 급결제와 분말 Type의 탄산리튬 촉진제 그리고 주석산 지연제를 심물질로 선정 - XRD 측정을 통한 수화반응생성물 분석결과 일반적인 수화반응생성물을 확인하였음.
	▪ 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 ▪ 마이크로캡슐 혼화제의 성능 평가	- 콘크리트 적용 결과 캡슐의 분산성 및 잔존성을 현미경으로 확인 - 마이크로캡슐 혼화제를 적용한 모르타르 및 콘크리트의 역학적 특성 및 내구성 규명 - 모형시험 및 시험시공을 통해서 현장 적용성 확인

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발되는 마이크로캡슐 혼화제는 구조물 공사의 많은 부분을 점하고 있는 콘크리트에 대한 기반기술로 활용되며, 또한, 콘크리트 공사 공기 단축을 통한 건설생산성 향상을 위한 기반기술로 활용 됨.

마이크로캡슐 혼화제는 일정시간의 작업시간을 확보하고 급속하게 수화반응을 촉진하거나 일정시간 수화반응을 지연시켜 콘크리트의 강도/수화열을 조절함으로서 콘크리트 구조물의 품질확보에 유용하며, 본 연구개발을 통해 얻어진 마이크로캡슐 혼화제는 한중콘크리트, 서중콘크리트 및 일반 레미콘에도 활용이 가능함.

본 연구에 의해 개발된 마이크로 캡슐 제품은 주관기업인 (주)케어콘에서 혼화제 생산 기술을 개발하고, 개발된 기술을 활용하여 마이크로캡슐 혼화제 양산체제 구축할 것을 검토하고 있음.

Summary

I. Title of Research

Development of Micro Capsulation Admixtures using the Water Soluble Polymer

II. Objectives

(1) objectives

The size of micro capsulation is in between from several μm to hundred μm , it is very small size of vessel and covered by the polymer, ceramic so on.

The inside of vessel is called core material covering micro capsulation influenced by time and the condition of outside. The core material of micro capsulation can be released to step type or slope type

In this study, the development of micro capsulation admixture is main target. The micro capsulation admixture may use in cold weather concrete and hot weather concrete as accelerator admixture and retard admixture. It can improve the quality of concrete and reduce the construction time in various construction condition.

(2) Research Background

– Technological aspects

For working within 1 hour, the micro capsulation admixture should develop with various type, such as the thickness of cover, type of polymer.

In present, More than 70% of concrete admixtures using in Korea are imported from abroad. So the development of micro capsulation admixture is required. It can also support the development of smart concrete.

- Economic/Industrial aspects

The micro capsulation admixtures can be more valuable than the ordinary admixtures and increases the productivity of concrete construction on site.

It can create the new market in construction area and apply to other sectors such as medical, agriculture so on

III. Contents and Scope of Research

(1) Scope

In this study, the development of micro capsulation admixture which may use in cold weather concrete and hot weather concrete as accelerator admixture and retarder admixture.

(2) Contents and Scope of Yearly Research and Development

year	objectives	scope and methods
1th rese arch year	Development of composite materials of micro capsulation admixtures	- Analyzing the requirement of micro capsulation admixture - Selecting the water soluble polymer for controlling the time of core material - Developing the technology of capsulation thickness
	Development of micro capsulation accelerator	- Selecting core material - Estimating the suitability of cement and micro capsulation
	Estimating micro capsulation accelerating	- Estimating the toughness of micro capsulation - Estimating the ability of micro capsulation accelerator
2th rese arch year	Development of micro capsulation retarder	- Selecting core material - Analyzing the requirement of micro capsulation retarder - Estimating the suitability of cement and micro capsulation
	Estimating the ability of micro capsulation retarder	- Estimating the toughness of micro capsulation - Estimating the ability of micro capsulation retarder
	Applying micro capsulation retarder on concrete	- Estimating the concrete including micro capsulation retarder - Applying micro capsulation retarder on site

IV. Results

Stage	Objectives	Results
1th resea rch year	- Analyzing the requirement of micro capsulation admixture - Selecting the water soluble polymer for controlling the time of core material - Developing the technology of capsulation thickness	- Measuring the stability and spread by SEM - Measuring setting time based on Acrylic, Sodium silicate - Producing micro capsulation by Bottom Spray Method
	- Selecting core material - Estimating the suitability of cement and micro capsulation	- Selecting Li_2CO_3 and Al_2OH_3 as core material - Analyzing the hydration of cement by XRD
	- Estimating the toughness of micro capsulation - Estimating the ability of micro capsulation accelerator	- Measuring the stability and spread by microscope - Concrete including micro capsulation have more than 85%of compressive strength compared to that of ordinary concrete
1th resea rch year	- Analyzing the requirement of micro capsulation admixture - Selecting the water soluble polymer for controlling the time of core material - Developing the technology of capsulation thickness	- Measuring the stability and spread by SEM - Measuring setting time based on Acrylic, Sodium silicate - Producing micro capsulation by Bottom Spray Method
	- Selecting core material - Estimating the suitability of cement and micro capsulation	- Selecting Tartic Acid as core material - Analyzing the hydration of cement by XRD
	- Estimating the toughness of micro capsulation - Estimating the ability of micro capsulation retardation	- Measuring the stability and spread by microscope - Concrete including micro capsulation reduces more the heat of hydration

V. Application of Results

The result of this study can be used for producing concrete in cold and hot weather and also used for Remicon. CareCon will try to sell micro capsulation admixtures in construction markets as admixtures

Contents

Chapter 1. Introduction

1. Final Objective	1
2. Objectives of this study	2

Chapter 2. Technology Development

1. Domestic Technology and Industrial Trends	4
2. Overseas Technology and Industrial Trends	6

Chapter 3. Scope and Results

1. Objectives of this study	9
2. Scope and Results	10

Chapter 4. Achievement and Contribution of Research Objectives

1. Progress in Research and Development	96
2. Achievement of Research Objectives Generalization	98
3. Contribution of Research Objectives Generalization	99

Chapter 5. Application of Results

1. Application of Results	101
2. Expectation Effects for the Results	102
3. Additional Research for Needs	104

Chapter 6. Achieved information of foreign technology during research

105

Chapter 7. Reference

106

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목표	1
2. 연차별 연구개발 목표	2

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

1. 국내 기술 및 산업 동향	4
2. 국외 기술 및 산업 동향	6

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

1. 연구개발 목표	9
2. 연구개발 수행내용 및 결과	10

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 연구개발 수행 진도율	96
2. 연구개발 목표의 달성도	98
3. 관련분야의 기술발전예의 기여도	99

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 연구성과의 활용방안	101
2. 연구성과의 기대효과	102
3. 추가연구의 필요성	104

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

제 1 장

연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목표

연 차	연구목표	주요 연구내용
1차 년도	마이크로 캡슐 소재 개발	- 콘크리트 혼입용 마이크로 캡슐의 요구성능 분석 - 콘크리트 환경에서의 용해속도에 따른 수용성 고분자 선정 - 심물질 코팅기술 개발 - 코팅 두께 조절 기술 개발
	마이크로 캡슐형 급결제 개발	- 심물질 선정 - 시멘트와 마이크로 캡슐의 적합성 평가
	마이크로 캡슐형 급결제 성능 평가	- 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 - 마이크로 캡슐형 급결제 성능 평가 -시간조절기능 -강도/내구성 평가
2차 년도	마이크로 캡슐형 지연제 개발	- 심물질 선정 - 콘크리트 혼입용 마이크로 캡슐의 요구 성능 분석 - 시멘트와 마이크로 캡슐의 적합성 평가
	마이크로 캡슐형 지연제 성능 평가	- 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 - 마이크로 캡슐형 지연제 성능 평가 -시간조절기능 -강도/내구성 평가
	캡슐혼화제 콘크리트 적용	- 캡슐 지연제를 적용한 콘크리트 성능평가 - 캡슐 혼화제 현장 적용

2. 연차별 연구개발 목표

(1) 1차년도

성과목표	연구목표 및 내용
캡슐소재 개발	■ 콘크리트 혼입용 마이크로 캡슐의 요구 성능 분석 : 캡슐 분산성, 내충격성, 온도/압력저항성 등 ■ 콘크리트 환경에서의 용해속도에 따른 수용성 고분자 선정 : 합성고분자(PVA, 아크릴수지 등) ■ 심물질 코팅 기술 개발 : 코팅 두께 선정(용해속도, 충격강도 등) : 코팅 방법 선정(화학적제법, 물리적제법 등)
마이크로 캡슐형 급결제 개발	■ 자료수집 ■ 심물질의 선정 : 콘크리트용 급결제(분말형, 액상형) ■ 시멘트와 마이크로 캡슐의 적합성 평가 : 시멘트와 캡슐의 수화반응 거동 및 캡슐 분산성 등
마이크로 캡슐형 급결제 성능평가	■ 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 : 내충격성, 온도저항성 등 ■ 마이크로 캡슐형 급결제 성능 평가 : 캡슐 작용시간(시간조절기능) : 캡슐 작용후 수화 거동 등(강도, 내구성 등)

(2) 2차년도

성과목표	연구목표 및 내용
마이크로 캡슐형 지연제 개발	■ 심물질의 선정 : 콘크리트용 지연제(분말형, 액상형) ■ 마이크로 캡슐형 지연제의 적합성 평가 : 시멘트와 캡슐의 수화반응 거동 및 캡슐 분산성 등
마이크로 캡슐형 지연제 성능 평가	■ 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 : 내충격, 마찰저항, 온도저항성 등 ■ 마이크로 캡슐형 지연제 성능 평가 : 캡슐 작용시간(시간조절기능) : 캡슐 작용후 수화 거동 등(강도, 내구성 등)
마이크로 캡슐형 혼화제 콘크리트 적용	■ 캡슐 혼화제를 적용한 콘크리트 성능 평가 : 슬럼프, 공기량, 압축강도, 내구성 등 ■ 캡슐 혼화제 레미콘 적용 : 캡슐 분산성, 잔존성, 캡슐 작용시간 등 ■ 캡슐 혼화제 현장 적용

제 2 장

국내 · 외 기술개발 현황

1. 국내기술 및 산업동향

1930년대 미국에서 우연히 발견된 AE제의 사용으로 콘크리트 동결융해저항성능을 획기적으로 개선할 수 있게 되었으며, 1948년에 일본에서 이를 도입하여 각종 감수제 및 AE감수제를 개발함으로써 콘크리트에 본격적으로 사용되기 시작하였다. 1980년대 이후 급속한 사회발전과 더불어 건축물의 대형화, 초고층화에 따른 콘크리트의 슬럼프로스를 줄이며 워커빌리티를 오랫동안 확보할 수 있는 고성능AE감수제의 개발이 또 한번의 콘크리트 성능개선을 진일보 할 수 있게 되었다.

우리나라의 경우에는, 1970년대부터 AE제를 도입하여 사용하기 시작하였으며, 1985년 KSF 4009에서 콘크리트중의 공기량을 4%로 규정함으로써 AE제의 사용을 간접적으로 의무화한이후 많이 보급된 후에 리그린계 감수제의 도입에 이어 AE감수제가 감수율이 약15%에 달하는 성능을 발휘한다는 사실이 입증되면서 아직까지도 가장 널리 사용되고 있으며, 또한, 1990년대에는 고성능감수제, 고성능AE감수제가 미국,일본 등지에서 도입되어 고성능콘크리트에 적용되기 시작하였다.

혼화제의 종류	1930년	1940년	1950년	1960년	1970년	1980년	1990년	2000년
AE제		□ AE제의 발견, 개발(미국)					■ : 미국, 유럽 ● : 일본 ▲ : 한국	
			● AE제를 미국에서 도입, 각종 AE제 개발(일본)					
					▲ AE제 도입 사용, 1985년 KS에서 간점의무화(한국)			
AE감수제			□ AE감수제의 개발(미국)					
			● 리그린계 AE감수제를 미국에서 도입, 각종AE감수제의 개발(일본)					
					▲ 감수제를 도입후 AE감수제를 널리 사용(한국)			
고성능감수제				● 나프탈렌계 고성능 감수제 개발(일본)		■ 멜라민계 고성능감수제 개발(독일)		
							▲ 고성능감수제 완제품 도입(한국)	
유동화제					■ 멜라민계 유동화제 개발(독일)			
					● 나프탈렌계, 폴리칼본산계 유동화제 개발(일본)			
							▲ 멜라민계, 나프탈렌계 유동화제 도입(한국)	
고성능AE감수제							● 폴리칼본산계 고성능 AE감수제 개발(일본)	
							각종성분의 고성능AE감수제 개발 지속	
								▲ 나프탈렌계 고성능AE감수제 도입(한국)

< 그림 2.1 > 콘크리트용 화학혼화제의 역사

콘크리트용 화학혼화제의 국내 시장규모는 1990년대에 연간 600억원의 규모였으며, 2007년 기준으로 약 2,000억원대까지 성장해오고 있음. 1990년대이후 혼화제사업에 막대한 생산체계를 갖춘 대기업 및 중소기업의 무분별한 참여로 인하여 혼화제 시장은 큰 혼란을 겪었으며 현재까지도 치열한 경쟁 속에 있지만, 가격경쟁에만 매달리던 과거와는 달리 현재에는 중소기업을 비롯하여 대부분의 혼화제 업체들이 자체적인 기술개발을 토대로 품질경쟁을 주도하고 있는 것으로 알려져 있다. 현재, 화학혼화제를 생산하고 있는 업체는 대략 37개업체(KS인증업체기준)이며, 이중 외국계 합자회사 4개, 대기업 3개, 중소기업 30개로 구성되어 있으며 이외에 일부 영세업체들도 혼화제를 생산하고 있다. 국내 혼화제시장은 이코넥스, 실크로드시엔티, 케이지케미칼, 동남기업등의 중소기업과 외국계기업이 시장의 약 70%정도를 차지하고 있다.

화학혼화제의 핵심원료는 일부기업에서만 생산가능한 것으로 알려져 있으며, 업체의 70%이상은 원료를 외국에서 수입하거나 완제품을 수입하여 혼화제를 제조 및 공급하고 있는 실정이다. 혼화제 생산업체중 씨카코리아는 스위스의 Sicad, 한국그레이스는 미국 Grace, 호스톨코리아는 영국 Fosros, 코리아마스터빌더스는 스위스의 MBT Holding, 일본의 NBT가 100% 출자한 업체들로 본사가 기술이전을 꺼리고 있어 자체 기술개발을 위해 노력하고 있다. 이외에, 이코넥스, 대동컴텍, 금영, 케이지케미칼 등은 외국기업과 기술제휴로, 중부실업, 실크로드시엔티, 삼영유화산업 등 나머지 업계에서는 자체기술로 AE감수제를 위주로 혼화제를 생산하고 있다. 콘크리트 화학혼화제의 종류별 사용현황을 살펴보면, 한국레미콘공업협회에서 레미콘 제조업체 공장을 대상으로 실시한 조사 결과를 기본으로 하여 사용비중이 높은 AE감수제, AE제, 감수제, 고성능감수제, 지연제의 사용량을 분석하였으며, 결과에 따르면 AE감수제가 2006년 63.32%로 가장 많이 사용된 것으로 나타났으나 2005년 78.94%에 비해 15.32% 하락한 것으로 나타났다.

현재 마이크로 캡슐은 기능성 음료, 화장품, 세정용품 등의 생활용품은 물론 양말, 속옷, 섬유유연제 등의 섬유제품, 접착제, 복사지 등 생활산업 전 분야에 다양하게 활용되고 있다. 최근에는 아이들의 아토피 피부염을 개선하기 위한 기능성 섬유소재, 알레르기에 대한 저항력이 약한 아이용 내의, 파자마, 체육복, 침구용품 등에도 적용되고 있으며, 국내 기능성 화장품 개발업체인 코스맥스는 마이크로 캡슐 기술을 이용하여 공기와의 접촉을 통한 산화에 불안정한 코엔자임 Q10을 안정화하

는데 성공하였다. 수분이나 공기에 불안정한 기능성 성분을 마이크로 캡슐에 담으면 평소에는 캡슐안에서 안정되게 유지되다가 피부에 바를 때 마찰에 의해 파괴, 기능성 성분이 방출되도록 하는 원리이다.

마이크로캡슐은 각종 향기를 발산하는 분자를 캡슐에 담아 효과가 장기간 지속되게 하거나 마찰 등 외부자극에 의한 유효성분이 순간적으로 방출되도록 하는 향기 제품에도 활용되고 있다. LG 화학은 향기치료(aromatherapy)에 사용되고 있는 향을 마이크로 캡슐화에 벽지의 표면 처리층과 인쇄층에 첨가한 방향성 벽지를 개발하였다. 이 방향성 마이크로캡슐은 장기간 미세한 향을 발산하고, 표면에 마찰이 있으면 캡슐이 터지면서 집안의 냄새 제거, 스트레스 해소, 안정작용, 청량감 등의 기능을 한다. 이 밖에도 자동차용 접착제, 환경친화형 첨단 살충제, 각종 약제 및 애완동물용 향균 위생제품에도 활용되는 등 일상생활 속에 깊숙이 침투해 있다.

그러나 콘크리트 분야에서 마이크로캡슐의 체계적인 적용이 진행되고 있지 못하고 있어, 기능성 마이크로캡슐제품의 국내외 시장수요기반은 넓은 반면 콘크리트 관련 국내 마이크로캡슐 혼화제 기술은 저위에 있는 실정으로 판단할 수 있다.

2. 국외기술 및 산업동향

마이크로캡슐은 1950년대에 NCR사에 의해 개발되었고 그 이후 식품,약품, 농업 분야 등에 적용되어 왔다. 최근에 마이크로 캡슐의 기능이 핵의 방출 양 제어뿐 만 아니라 핵 물질을 외부환경으로부터 보호하는 기능도 하고 있다는 것이 밝혀지면서 특히 1990년대 들어 첨단기술 섬유산업에 적용되어 왔고 앞으로도 약학, 농화학, 그래픽기술, 생활용품과 다른 산업으로 계속 확대되고 있다.

마이크로 캡슐화 응용 기술은 선진각국의 경우 다양하게 전개되고 있는데 그 응용제품으로서 기록재료로서는 노 카본지, 압력측정필름, 감광감열 기록재료가 있으며, 공업재료로서는 접착제, 액정 마이크로 캡슐 등이 있고, 농업재료로서는 농약, 비료, 종자, 사료 등이 있다. 또한 향료 및 화장재료로서의 응용이 가능하며 의약산업에서의 응용도 활발히 진행되고 있다. 최근에 일본화약 주식회사 농약사업부에서는 고추의 매운 성분인 Capcisine류를 동물 기피제로서 마이크로 캡슐화시켜 설치류 기피제로 개발하였으며 이를 PE 혹은 PVC에 컴파운딩시켜 각종 전선·케이블 피복재에 응용시킨 시작품을 개발 생산하고 있다. 고추의 매운 성분에 의한 동물기

피 효과는 매운맛의 자극에 의한 것으로서 이는 마이크로 캡슐 속에 매운맛이 고농도로 봉입되어 있음으로서 매운맛에 의한 자극을 억제시켜 용이하게 취급할 수 있도록 하여 씹과 동시에 외부자극이 있을 경우, 고농도 유효성분의 순간적인 방출에 의한 효력증강이 기대되기 때문이다. 감성 기능물질로서 변색기능 Photochromic 색소는 Halogen화 은과 같은 무기화합물, Dithione수은과 같은 유기금속 등 유기계 화합물이 이용되어 왔으나 실용적인 색소로는 Chromene, Spiropyran, Spiroxazine 등의 유기계 색소가 개발되어 이들 색소를 이용한 마이크로캡슐화와 섬유제품에의 감성가공에 대한 연구가 일본에서는 진행되고 있다. 열에 의한 변색색소에 대한 연구는 무기계에서 Ag, Au등의 금속황화물 착염을, 안료로서는 전색체(메타아크릴계 공중합체)를 2성분 색소화 기술과 유기계 콜레스테롤 액정(Thermochromic LC)에 대한 변색성을 머크 재팬(Merk Japan), 중외약품공업(주)가 Thermochromic, Nematic LC색소로 보고되고 있다.

최근에 일본에서는 삼립육 효과 섬유(Tetoron GS), 감온변색(Sway), 광변색 섬유(Sway, UV olora), 보습소재(Caretreatment), 소취소재(Cutel)을 캡슐화하여 적용되기 시작하고 있다. 마이크로캡슐에 대한 연구는 미국을 비롯한 선진국에서 활발히 연구되어 마이크로캡슐화의 생성 mechanism이 밝혀지고 저장한 내부물질과 캡슐을 만드는 외부물질의 종류에 따른 생성된 마이크로캡슐의 물성들이 이론적으로 밝혀짐에 따라, 그 응용면에 관심이 모아져 내용물질의 외부로의 방출속도를 조절함으로서, 서방성 의약품 등 의약품 분야 및 생명과학분야에 이르기까지 그 응용연구가 날로 확대되어 가고 있다. 향기를 발하는 방향섬유, 세균이나 곰팡이를 죽이는 방미, 방균섬유, 온도 변화에 따라 가역적으로 색상이 변하는 감온섬유, 빛에 따라 색상이 변하는 감광섬유 등이 그 대표적이다. 이들 기능성 섬유는 최근 소비자들의 요구 성향이 날로 다양해짐에 따른 섬유산업의 소위 다품종 소량화 추세에 맞추어 고도의 폐선은 물론 인테리어, 산업용에 이르기 까지 새로운 섬유소재로 각광을 받고 있다. 마이크로캡슐화 기술은 내장하는 물질과 캡슐벽 물질에 따라 제조방법이 다르고 또 생성된 마이크로캡슐의 물성이 전혀 다르므로, 사용 목적에 따른 마이크로캡슐화 기술에는 많은 지식이 필요하다.

우리나라의 경우 마이크로캡슐화에 관한 연구는 의약학 분야의 몇몇 연구가 있을 뿐 콘크리트 분야를 위한 마이크로캡슐화 연구는 전무한 실정이다. 선진국에서도 마이크로캡슐을 콘크리트에 사용한 사례가 거의 없지만, 유일하게 독일의 화학

기업인 바스프(BASF)가 마이크로캡슐을 이용한 단열재를 개발하여서 상품화하였다. 이것은 마이크로캡슐에 왁스와 같은 종류의 심물질을 투입해서, 대기 온도가 높아지면, 심물질인 왁스가 녹으면서 열을 흡수하고, 온도가 떨어지면 왁스가 고체 상태로 변하면서 열을 방출하는 특성이 있어서 건물의 보온재로 사용이 가능하다.

제 3 장

연구개발 수행내용 및 결과

1. 연구개발 목표

구분	성과목표	연구목표 및 내용
	캡슐소재 개발	■ 콘크리트 혼입용 마이크로 캡슐의 요구 성능 분석 : 캡슐 분산성, 내충격성, 온도/압력저항성 등 ■ 콘크리트 환경에서의 용해속도에 따른 수용성 고분자 선정 : 합성고분자(아크릴수지, PVA 등) ■ 심물질 코팅 기술 개발 : 코팅 두께 선정(용해속도, 충격강도 등) : 코팅 방법 선정(화학적제법, 물리적제법 등)
	마이크로 캡슐형 급결제 및 지연제 개발	■ 자료수집 ■ 심물질의 선정 : 콘크리트용 급결제 및 지연제 ■ 시멘트와 마이크로 캡슐의 적합성 평가 : 시멘트와 캡슐의 수화반응 거동 및 캡슐 분산성 등
	마이크로 캡슐형 급결제 및 지연제 성능평가	■ 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 : 내충격, 온도저항성 등 ■ 마이크로 캡슐형 급결제 및 지연제 성능 평가 : 캡슐 작용시간(시간조절기능) : 캡슐 작용후 수화 거동 등(강도, 내구성 등) ■ 캡슐의 현장 적용성 평가 : 모형시험 및 현장 적용성 평가

2. 연구개발 수행내용 및 결과

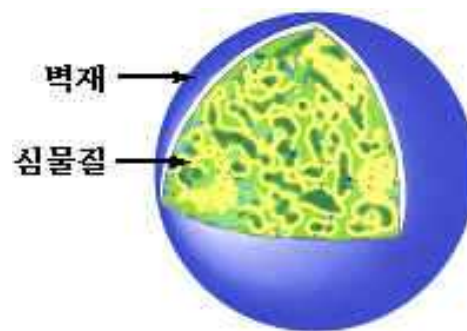
(가) 연구개발결과 요약

연차	연구 내용	연구 결과
	■ 콘크리트 혼입용 마이크로 캡슐의 요구 성능 분석 ■ 콘크리트 환경에서의 용해속도에 따른 수용성 고분자 선정 ■ 심물질 코팅 기술 개발	- 현미경 및 SEM 측정으로 캡슐 분산성 및 안정성 확인 - 시멘트 응결시간 측정결과를 바탕으로 아크릴, 규산나트륨 (Sodium Silicate), 왁스 등을 벽재물질(코팅재)로 선정 - 일정한 두께로 코팅이 가능한 유동층 공정(Bottom Spray)을 채택
	■ 심물질의 선정 ■ 시멘트와 마이크로캡슐 혼화제의 적합성 평가	- 현장적용성이 우수한 액상 Type의 알루미늄에이트계 급결제와 분말 Type의 탄산리튬 촉진제 그리고 주석산 지연제를 심물질로 선정 - XRD 측정을 통한 수화반응생성물 분석결과 일반적인 수화반응생성물을 확인하였음.
	■ 캡슐의 마모충격저항성 성능 평가 ■ 마이크로캡슐 혼화제 성능 평가	- 콘크리트 적용 결과 캡슐의 분산성 및 잔존성을 현미경으로 확인 - 마이크로캡슐 혼화제의 강도 및 내구성 확보 - 모형시험 및 현장적용성 평가

(나) 연구개발결과 주요내용

1. 연구 배경 및 목적

마이크로캡슐이란 직경이 수 μm 에서 수백 μm 사이에 불과한 눈에 보이지 않는 아주 작은 용기이며, 불안정하거나 지속성이 약한 유효성분을 고분자, 세라믹 또는 유무기 복합체로 둘러싸거나, 코팅하는 기술이 마이크로캡슐의 근본 기술이다. 이 용기의 내부에 넣어져 있는 물질을 심물질이라 부르며, 이것은 용기의 벽에 의해 보호되고 있으며, 심물질이 외부 환경으로 방출되는 시기, 장소 및 속도는 벽 재료의 두께 등을 변화시켜 자유로이 조절할 수 있다. 벽재물질의 재료는 막을 만들 수 있는 유기계 및 무기계의 다양한 물질이 사용되고 있다. 심물질을 용기 속에 넣는 조작을 마이크로캡슐화(microencapsulation)이라 부르며, 우선 용기를 만든 다음 심물질을 용기속에 충전시키는 방법과 심물질을 미립자화하여 매질속에 분산시킨 다음 심물질의 표면에 막을 입히는 방법을 사용하고 있다.



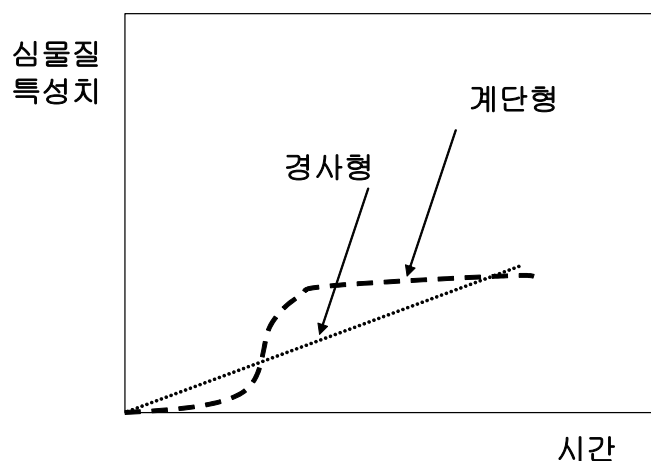
< 그림 3.1 > 마이크로캡슐의 구조도

마이크로캡슐화의 방법은 많이 있으나 크게 분류하면 화학적 방법, 물리·화학적 방법 및 물리적·기계적 방법의 3가지로 나눌 수 있으며, 어떤 방법을 실제로 사용할 것인가 하는 문제는 심물질과 벽재물질의 선택이나 마이크로캡슐의 사용 목적 등을 고려하여 결정하며, 마이크로캡슐을 이용한 최초의 제품은 NCR사의 감압복사지이다. 이 복사지가 시판된 지 벌써 30년이 경과되었으며, 그 사이에 공업분야, 의료분야를 중심으로 한 각종 분야에서 마이크로캡슐의 이용이 급속히 확대되어 왔고, 현재에도 응용 예가 증대하고 있다. 마이크로 캡슐화 기술의 산업계 응용분야는 감압복사지 기록분야, 농약, 화장품, 제약 및 식품 등 실로 다양하며, 이러한 기능들은 최근 고도화 사회의 진전을 배경으로 하여, 여러 분야에서 고분자 재료의

보다 고도의 기능을 요구함에 따라 그 활용분야가 더욱 확대되고 있다. 새로운 기능들을 구현하기 위하여 벽재물질은 고부가 기능재료 등을 제조할 때 기능설계 및 가공방법, 디자인 등이 대단히 중요한 포인트가 되고 있기 때문에 기존 벽재물질의 실용적 기능을 향상시키기 위하여 산업자재에 응용될 수 있는 기능성 물질, 변색기능 색소, 천연물 건강향상 물질, 천연 방향제, 향균 소취제 등을 이용하여 산업재에 물리·화학흡착, 혼합방사, 후가공법 등의 개질, 성형복합 가공기술과 방법에 대하여 많은 연구를 진행되고 있다.

그러나 이들 기능성 물질의 산업자재에의 도입은 가공공정 중의 열적 안전성, 산업자재와의 결합력, 친화성 측면에서 불안정한 방법이고 현재 어느 것이나 개선 중에 있으며 이들의 접근방식에는 복합적 요소가 관계하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 기능성 물질의 마이크로캡슐화를 이용한 복합가공이 유력한 방법이며, 박막 미소포구의 마이크로캡슐 속에 봉입하여 산업자재에 부착 복합가공 시킴으로서 고도의 기능성 복합재료로 할 수 있다. 마이크로캡슐은 기능성 물질의 포괄과 성능유지가 가능하고 이들의 산업자재에의 복합가공으로 새로운 기능, 즉 방서기능, 감광변색, 감온 변색의 기능가공, 방향기능, 소취기능 등 감성과 쾌적성을 부여, 산업자재의 고부가가치화를 도모할 수 있을 것으로 전망된다.

심물질은 원재료 그대로의 기능을 가지고 있으며, 마이크로캡슐을 만들게 될 때 캡슐 벽재에 의하여 그 기능에 계단형이나 경사형과 같은 시간적인 특성을 부여할 수 있다.



< 그림 3.2 > 마이크로 캡슐의 작용 형태

계단형의 예를 들면 장에 필요한 기능을 가진 캡슐이 장에 갈 때까지 생존하게 하는 특성을 가진다든지 하는 것이고, 경사형의 예는 방향제가 초기에 모든 향을 다 내뿜지 않고, 시간을 가지고 서서히 방출하게 한다든지 하는 기능인데, 이들은 대표적으로 캡슐벽재에 의하여 제어되는 기능이다.

최근 들어 산업의 고도화로 실내에서 생활하는 시간이 늘어나고 구조물이 초대형화됨에 따라 구조물에 있어서 콘크리트 공사의 중요성도 더욱 부각되고 있다. 콘크리트의 품질확보를 위해 주로 시멘트의 종류를 달리하는 경우가 많았으며, 현재는 각종 화학혼화제를 사용하여 콘크리트의 결점을 제거하고 다양한 품질의 콘크리트를 생산하고 있다.

마이크로 캡슐화 기술은 그 활용용도가 다양하여 심물질로 기능성물질을 적용할 수 있으며, 막재료 또한 목적하는 마이크로 캡슐의 용도에 따라서 고분자물질이나 무기재료 등 적합한 재료를 쓸 수 있으며, 심물질을 마이크로 캡슐화 함으로써 심물질의 기능을 대폭 강화할 수 있고, 심물질 자체의 단점들 예를 들면 열안정성, 광안정성, 분산성 등을 대폭개선 할 수 있으며 또한 이 심물질의 응용시 가공방법의 한계 등을 보완할 수 있다. 이러한 특성은 다양한 심물질을 장기간에 걸쳐 발현하게 할 수 있어 콘크리트 및 모르터에 혼입하여 제조한다면 다양한 기능을 가진 건축구조물의 시공이 가능하다.

이를 콘크리트용 화학혼화제에 적용하게 된다면, 원하는 시기에 콘크리트에 급결작용을 일으키거나, 지연작용을 일으켜 필요한 작업시간을 확보할 수 있으며, 콘크리트의 수화반응조절도 가능할 것으로 판단된다. 또한 이러한 마이크로 캡슐 기술을 응용하여, 다양한 기능을 발휘할 수 있는 기능성 건축물의 시공이 가능하게 되어 그 응용범위는 방대하다고 할 것이다.

본 연구는 콘크리트에 혼입하는 급결제 등의 혼화제를 심물질로 마이크로캡슐화하여 한중, 서중콘크리트, 매스콘크리트에 사용되는 혼화제(급결제, 촉진제, 지연제 등)의 성능 발현시기를 자유롭게 조절함으로서 콘크리트의 품질 저하를 해결하고 콘크리트 공사의 공기단축을 이룰 수 있는 충분한 물리적 강도와 내구성을 갖춘 마이크로 캡슐 혼화제를 개발하는 것이다.

1.1 수용성 고분자

수용성 고분자는 분산, 흡수, 점착, 응집, 증점 등과 같은 다양한 특성을 갖고 있기 때문에, 도료, 접착제, 세제, 식품, 화장품, 의약품 등의 다양한 응용 분야를 가지고 있으며, 불연성, 무독성, 경제성과 같은 특성 때문에 매년 새로운 용도가 개발되고 있다. 수용성 고분자는 천연 고분자, 반합성 고분자, 합성 고분자로 분류된다. 천연 고분자는 식물 또는 미생물 유래의 다당류와 동물 유래의 단백질로 분류되어진다. 또한, 고분자 중의 관능기의 전기적 성질에 따라 음이온성, 양이온성, 비이온성 고분자로도 분류되어진다.

친수성 고분자는 물에 용해되거나 팽창되는 고분자들이다. 탄화수소와 단백질을 포함하는 음식물들은 친수성 고분자로서 어떤 것들은 중요한 기술적, 공업적 용도를 갖는다. 공업적으로 사용되는 친수성 또는 수용성 고분자의 2/3 이상은 천연 고분자로부터 얻어진다. 용해성의 관점에서 수팽윤과 수용성 사이의 경계선은 명확하지 않다.

그러나 분자 구조의 관점에서 이 고분자들은 OH, COOH, NH₂와 같은 주요 고분자 골격에 극성기의 존재에 의해 특성화된다. 분자 구조와 물리적 성질들 사이의 세부적인 상호관계가 복잡하여도 용해성의 거동은 분자 사슬의 길이, 분자간 가교 결합도, 곁사슬 치환체의 수와 극성에 따라 다양하게 변화된다. 즉, 수용성 고분자는 작용기, 분자량, 전하 밀도, 고분자의 가지도, 용액 속의 이온성 물질 농도 등에 의해서 영향을 받게 된다.

< 표 3.1 > 고분자의 구조와 친수도와와의 관계

구조 형태	친수도
사슬 길이의 증가	감소
극성기의 분율의 증가	증가
극성기의 극성의 증가	증가
가교 결합의 증가	감소

수용성 고분자의 특성 중 중요한 것은 물에 녹아 점도가 있는 액체가 된다는 점이고, 극성 고분자이기 때문에 다른 물질에 강하게 흡착되는 성질을 가지고 있다. 그리고 반응성이 풍부하기 때문에 이를 이용한 개질, 합성 및 불용화가 가능하다.

수용성 고분자는 수용액 중의 희박 농도에서도 강도가 있으며 또 유연한 소수 영역을 가지는 성질을 가지고 있다.

고분자는 물에 용해될 경우에는 일반적으로 수화된 분자가 실 모양으로 서로 흐트러지게 되는데 때때로 고분자간에도 약한 수소 결합이 형성되어 가교 역할을 하기 때문에 비이온성 고분자의 경우에는 구조 점도로 나타내게 된다.

수용성 고분자가 다른 물질 표면에 흡착되는 현상은 그 응용면에서 대단히 중요하다. 분자내와 각 모노머의 흡착 에너지가 적어도 중합도가 커짐에 따라 저농도에서도 흡착되는 것이 고분자 흡착의 특징이다. 흡착은 고분자를 접착제, 응집제, 분산제, 종이 가공제 등에 이용하는 데 있어 대단히 중요한 성질이다. 예를 들면 물 중에서 분산된 입자의 표면에 수용성 고분자가 흡착되는 경우 어떠한 상호 작용이 있는가 하는 것은 그 입자의 응집 여부 또는 안정화 여부 등을 좌우하는 것으로 입자 표면의 성질도 이와 관계된다.

고분자의 흡착은 정전력, 이온-쌍극자력, 수소 결합력 등에 의해 일어나는 데 흡착된 고분자의 세그먼트는 train, loop, tail 등의 형태를 취하며 이것에 의해 입자 표면의 전하 상태, 입체 구조 등이 변화하게 된다.

고분자 수용액에서 물의 양을 증가시키면 고체의 고분자만 남게 되는데 섬유 형태로 재생한 것을 비스코스 레이온이나 폴리비닐알코올 용액에서 제조하는 인조 섬유나 비닐론 등이 있으며 막 형태나 평면상으로 재생되는 것은 도장이나 접착 등이 있다. 이것은 수용성 고분자의 불용화와 관계있는 것으로 수용성 고분자의 응용에 대단히 중요한 것이다.

전분의 노화 현상에서와 같이 선상 고분자는 수용액 중에서 부분적으로 결합하여 결정화되기 쉬우며 건조시에 연신하면 한층 강화된다. 그러나 분자상 고분자는 겔 사슬의 영향 때문에 건조되어도 결정화가 되지 않고 물에 다시 녹게 된다.

폴리비닐알코올은 내수성을 향상시키기 위해 다른 것을 결합시키거나 남아 있는 아세틸기를 적게 하고 열처리에 의해 결정화도를 향상시키고 있다. 또 비결정 영역의 -OH기는 -CHO화한 다음 아세틸화시켜서 내수성을 향상시키고 있다.

고분자의 가교 반응은 내수력을 향상시키는 것으로 PVA 등에 디알데히드류를 가교제로 이용하고 있다. 흡수성 수지인 다이소시아네이트와 PVA 등을 혼합한 블랜드 등은 수용성 고분자의 불용화에 많이 이용되고 있으며 접착제로의 응용이 진행되고 있다.

전착도료, 폴리이온 복합 생체막, 염수의 담수화, 인공 장기, 마이크로 캡슐 등 다양한 응용이 이루어지고 있다.

천연계 다당류는 양호한 생분해성, 재생산성, 생체 적합성, 높은 안전성, 우수한 가공성 등 우수한 특징을 가지고 있어 반합성 고분자의 출발 원료로 이용되어지거나 스킨 케어 제품, 헬스 케어 제품, 세제 등에 이용되고 있다. 수용성 고분자의 기능은 증점 작용, 겔화 작용, 보습 작용, 피막 형성 작용 등 다양하여 세제, 화장품, 의약품, 도료, 섬유, 토목, 건축 등 광범위한 산업 분야에서 활발하게 사용되고 있다.

1.2 마이크로 캡슐의 활용 분야

마이크로캡슐은 오래전부터 건설의 분야에 많이 사용되고 있다. 예를 들어서 의약품, 사료, 건전지, 프린터의 토너등 다양하게 활용되고 있으며, 최근들어서 건설 분야에 적용하기 위해서 연구가 진행중에 있다. 건설분야에서는 PCM(Phase change material)를 이용한 건물의 단열재로 사용하고 있는데 유럽에서 가장 활발하게 연구되고 있다. 특히 독일의 바스프(BASF) 케미칼회사에서는 PCM을 상용화해서 단열재로 판매를 하고 있으며, 마이크로캡슐의 사용분야를 알아보면 아래와 같다.

(1) 테이프 건전지의 개발

폴리프로필렌 부직포의 테이프를 사용하여 한 면에서는 음극 물질로서 과산화은, 다른 면에 양극 물질로서 아연이 칠하여져 있으며, 수산화칼륨 수용액의 마이크로 캡슐이 분산되어 넣어져 있다. 이러한 테이프를 건조하여 릴에 감아 보존하면서 전기가 필요할 때는 릴 상하에 배치되어 있는 가압 롤러를 통과시키면 롤러에 의해 마이크로캡슐이 파괴되면서, 전해질이 흘러 나와 부직포사이를 통과하여 양쪽 전극 물질이 접촉하게 되면서 건전지로 사용이 가능하다.

(2) 화장품

수용액에서의 상분리법, 유기 용매계에서의 상분리법, 계면 중합법, 스프레이 건조법 등으로 제조된 것이 많으며 샴푸, 크림, 탈취제, 립스틱, 모발염색제 등에 널리 이용되고 있다. 구체적으로 모발 염색이나 모발 표백제를 포함하는 분말, 젤라틴-아라비아 고무를 포함하는 샴푸, 헥사클로로펜을 포함하는 캡슐화 스프레이용

탈취제, 향료를 포함하는 왁스, 캡슐, 캡슐화 안료를 포함하는 액체 립스틱, 모발 탈지용 유기용제의 캡슐 등이 활용되고 있다.

(3) 유기금속 화합물

금속 알콕사이드의 마이크로캡슐화가 가장 많이 이용되고 있다. 규소산에틸은 방청용 바인더로서, 또 티타늄테트라부톡사이드는 내열성 염료의 바인더 혹은 안료로서 이용되어 왔다. 도료에 분산한 액체 알콕사이드를 서서히 가수분해하면 피막이 생기고, 이것은 내열성, 내식성의 기초로 되기 때문에 완전히 가수분해하면 고도로 분산된 이산화티탄이 생기며, 마이크로캡슐에 금속 알콕사이드를 이용하면 무기질 벽 캡슐화 할 수 있다.

(4) 의약품분야

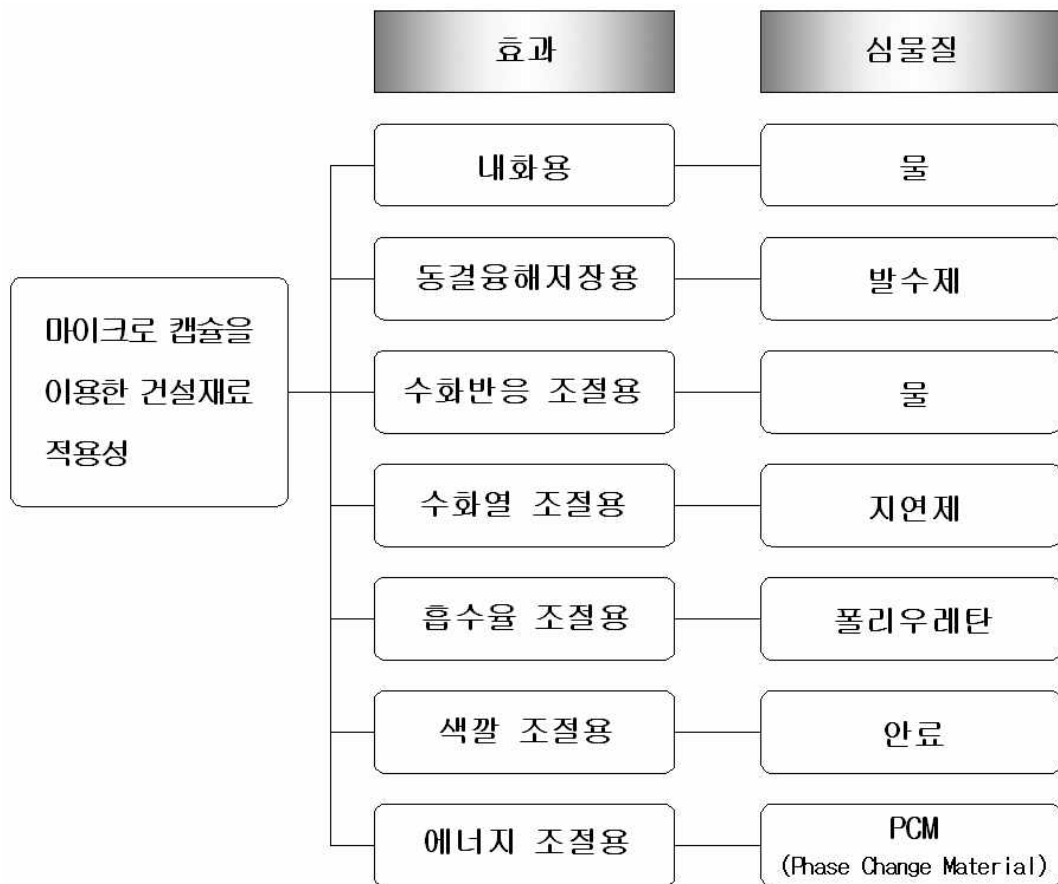
마이크로캡슐화 된 의약품이나 농약은 막에 의해 외부환경으로부터 보호되어져 변질되기 어렵고, 외부로 방출되는 속도는 마이크로캡슐 벽에 의해 조절된다. 이 분야는 마이크로캡슐의 특성을 잘 살려 많이 응용되고 있는 편이다.

병의 치료를 목적으로 투여하는 의약품은 불쾌한 맛이나 냄새가 없어야 되고, 복용량이 적어야 하며, 부작용이 없고, 약효가 계속될 수 있는 형이 바람직하다 마이크로캡슐은 이러한 요구에 매우 적합한 방법이어서 1960년대 후반부터 아스피린, 아세트아미노펜, 테트라사이클린 등의 의약품이 마이크로캡슐화 되어 시판되고 있다.

농약의 사용은 해충을 구제하고 농작물의 수확을 안정하게 지키도록 하기 위해서는 필요 불가결하다. 하지만 현재 사용하고 있는 유기인 계열의 화합물은 해충치사량을 훨씬 상회하고 있는데 그 이유는 살포한 농약의 대부분이 단시간 내에 분해하여 효과가 없어지기 때문이다. 따라서 짧은 시간 내에 되풀이하여 다량으로 농약을 살포할 수밖에 없다. 이것은 인체에 대한 해나 환경오염과 연결되어 있으므로, 마이크로캡슐을 활용하고 있다.

(5) 건설분야

마이크로캡슐은 시멘트, 라임(lime), 콘크리트, 모르타르, 인조대리석, 실란트, 페인트 등 콘크리트와 관련된 건설재료 분야에 다양하게 적용이 가능하다



< 그림 3.3 > 마이크로캡슐의 건설분야에서의 활용

- 건물의 내화용 재료

마이크로캡슐에 기포생성 물질을 주입해서 실내 및 옥외용 발딩보드, 석고보드 등으로 제조하고, 이것을 이용해서 건물 등의 콘크리트 구조물의 내화재료에 사용이 가능하다

- 동결융해 저항성 향상

마이크로캡슐에 발수성 기능을 갖는 입자를 갖는 발수제를 주입해서, 외부에서 친입하는 습기를 외부로 밀어냄으로서, 온도가 떨어져서 내부에 얼음이 생성되면서 생기는 팽창압을 최소화 할 수 있으므로, 동결융해 저항성을 향상시킬 수 있다.

- 콘크리트 및 모르타르의 수화반응 조절용

마이크로캡슐에 촉진제나, 급결제를 주입해서 응결시간을 단축시키고, 조기에 강도를 증진시킬 수 있다.

- 수화열 조절용

메스 콘크리트에서 발생하는 수화열은 균열을 발생시키고, 내구성을 현저히 저하시키므로, 마이크로캡슐에 지연제 등을 주입해서 수화열을 감소시키고, 내구성을 향상시킬 수 있다.

- 흡수율 조절

마이크로캡슐에 폴리우레탄 등의 폴리머를 주입해서 콘크리트 내부에 형성된 공간을 줄이므로써, 물 흡수에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.

- 색깔 조절

마이크로캡슐에 온도에 따라서 색깔이 변하는 안료를 주입해서 콘크리트의 색깔을 외부환경 변화에 따라서 다르게 할 수 있다.

- 에너지절약용 상변화 물질

마이크로캡슐에 외부온도에 따라서 고체와 액체로 바뀌는 PCM(Phase change material)을 주입해서, 실내온도를 보존 할 수 있는 보온재의 재료로 사용이 가능하다.

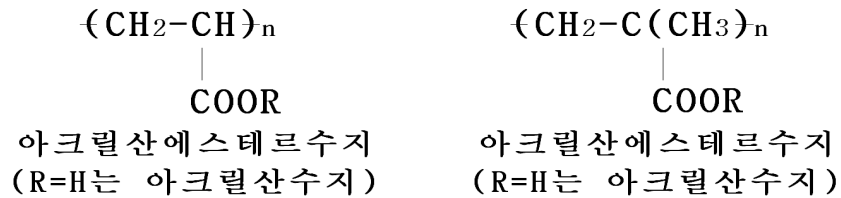
2. 마이크로 캡슐 제조 기술 개발

2.1 캡슐 소재

벽재물질은 본 연구의 최종목표를 달성하기 위해서, 수용성 폴리머에서 전분 및 Sodium Silicate까지 다양한 종류를 사용하였다. 그리고 요구되는 물성치와 심물질의 방출시간을 조절하기 위해서, 벽재물질은 한 가지 종류로 구성하거나, 또는 몇 가지 종류를 함께 사용하였다. 본 연구에서 사용한 벽재물질의 종류를 알아보면 아래와 같다.

(1) 아크릴 에멀전

벽재물질로 사용한 아크릴 수지는 주로 아크릴산 · 메타크릴산 및 그 유도체로 구성되어 있으며, 본 연구에서는 아크릴아미드 · 아크릴로니트릴 등의 중합체를 함유하는 아크릴산에스테르수지를 사용하였다. 아크릴산에스테르수지는 아래와 같은 분자식을 가지고 있다.

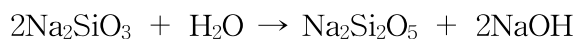


(2) 마이크로 실리카 (silicon oxide)

일산화규소(SiO)는 갈색의 무정형 고체로서, 융점은 1,730℃, 비점은 1,880℃. 공기 속의 300℃ 이상에서 SiO₂로 된다. 산소를 절단한 상태에서는 800℃ 이상에서 Si와 SiO₂로 불균일화하고, SiO₂의 구조는 Si를 중심으로 한 SiO₄ 4면체의 3차원적 배열된다. 본 연구에서는 벽재물질의 경제성을 높이기 위해서 벽재물질의 1차코팅용으로 마이크로 실리카를 사용하였다. 실리카로 심물질을 1차적으로 코팅을 하면, 벽재물질 과 심물질 계면에 형성된 공극을 충전함으로서 2차 벽체물질과 심물질이 직접적으로 접하는 계면의 면적을 축소시킨다. 따라서 계면에 형성된 공극을 완전히 밀봉하고, 1차 코팅된 부위를 2차코팅을 함으로서, 마이크로 캡슐의 경제성 및 내구성을 향상시키는 역할을 하게 된다.

(3) 규산나트륨(Sodium silicate)

규산나트륨은 여러 가지 조성의 화합물(Na₂O, SiO₂, H₂O의 3원소)로 구성되어 있는 수용성염으로, 사방결정계에 속하고 융점은 1,088℃이다. 알칼리성으로 산을 가하면 겔모양 규산에서 얻어진다. 규산소다라고도 하며, 조성에 따라 메타규산나트륨 Na₂SiO₃, 그 수화물인 오쏘규산나트륨 Na₄SiO₄, 이규산나트륨 Na₂Si₂O₅ 등 여러 가지가 있으나, 보통은 메타규산나트륨을 말한다. 수화물(水和物)도 있으나, 무수물은 석영과 탄산나트륨의 혼합물을 1,000℃로 가열 용해하여 고체화(固體化)시켜서 만든다. 메타규산나트륨은 물에 잘 녹으며, 수용액은 가수분해하여 알칼리성이 된다.



액상규산나트륨의 pH는 보통 11.5~13.0 이며, Mg, Al, Ca, Ba 등의 금속이온들

과 반응하여 불용성의 규산염 금속의 수산화물 및 규산을 동시에 생성하여 겔화된다.

액상규산나트륨은 화학적 반응에 의해 기공이 많은 토양 구조를 견고화할 수 있기 때문에 토목기초공사(LW, SGR, MSG 공법 등)에 널리 사용되고 있다. 댐, 탄광, 터널, 기타 굴착공사 시 규산나트륨으로 토양을 안정화 및 견고화시키면 상부로부터의 하중을 견디고 기초공사 중 측면 토양의 유실을 방지하며 지하수의 흐름을 차단할 수 있다. 또한 접착성, 접착강도가 우수해 지관, 합지 및 기타 여러 가지 재료의 접착제로도 사용되고 있다.

(4) 녹말(Starch)

녹말은 전분(澱粉)이라고 한다. 식물의 가장 중요한 저장 영양소로서, 세포 내입자모양으로 들어 있는 $\alpha 1 \rightarrow 4$ 결합의 D- $\rightarrow$ 글루칸을 주사슬로 하는 다당이다. 녹말은 분자가 규칙적으로 배열하여 성장 · 생성한 일종의 결정으로 볼 수 있는 입자로 존재한다. 원료에 따라 모양 · 크기를 달리하고 오목한 곳이 있는 것, 그것을 중심으로 층상구조를 취하는 것 등이 있다. 큰 것(감자의 녹말 입자 등)은 지름 0.1mm전후, 작은 것(쌀의 녹말 입자 등)은 수 μm 이다. 흡습성이 강하여 바람에 말린 상태에서는 20%의 수분을 포함하고, 습한 공기 속에서는 35%의 수분을 흡수한다. 찬 물에는 녹지 않으나 뜨거운 물에서는 미셀이 무너져서 분자 간격이 넓혀져 결국은 녹아 청색을 띠는 줄이 된다. 농도가 높을 때는 식으면 굳어져서 백색을 띠는 겔이 된다. 또 이러한 용액에서 알코올 또는 염기성 아세트산납에 의해 침전되다.

포도당 한 분자와 또 다른 포도당 한 분자가 반응하면 물 한 분자가 빠져나가면서 두 포도당이 연결되는 축합반응이 일어난다. 이러한 축합반응이 여러번 진행될수록 연결되는 포도당의 수가 많아지고 사슬이 길어진다. 녹말은 이러한 포도당의 축합반응이 굉장히 많이 진행되면서 만들어진 거대 분자이다. 녹말은 아밀로오스(amylose)와 아밀로펙틴(amylopectine)의 혼합물이다. 아밀로오스와 아밀로펙틴은 둘 다 많은 포도당의 축합반응으로 인해 만들어진 분자들이다. 그러나 포도당의 어느 부분이 축합반응에 참여하느냐에 따라 다른 분자들이 만들어질 수 있는데, 아밀로오스와 아밀로펙틴이 그러한 관계에 있는 분자들이다. 녹말은 아밀로오스와 같은 구조를 이루는 부분도 있고 아밀로펙틴과 같은 구조를 이루는 부분도 있다. 따라서 녹말을 아밀로오스와 아밀로펙틴의 혼합물이라 이야기 하는 것이다. 아밀로오스와

아밀로펙틴의 비율은 녹말의 종류에 상관없이 대체로 일정한 편이다. 일반적으로는 아밀로오스 20~25%, 아밀로펙틴 75~80%가 함유되어 있다. 그러나 모든 녹말 분자들이 그러한 것은 아니며, 찹쌀·찰옥수수 등은 아밀로오스는 거의 없고 아밀로펙틴만으로 이루어져 있다.

녹말은 맛이나 냄새가 없는 흰색 가루로 물에는 녹지 않는다. 분자량은 5만~20만이고, 비중은 1.65 정도이다. 녹말에 뜨거운 물을 붓거나 물을 부어 가열하면 녹말 입자는 팽창하여 점성이 강한 액체, 즉 풀이 된다. 이 현상을 호화(糊化)라 하는데, 녹말의 종류에 따라 대체로 일정한 온도범위에서 볼 수 있다. 또 녹말에 아이오딘 용액을 가하면 청색(아밀로오스) 또는 적갈색(아밀로펙틴)으로 변색하는데, 이것을 아이오딘-녹말반응이라 한다. 아이오딘-녹말반응은 녹말을 검출하는 데에 유용하게 사용된다.

(5) 폴리비닐알코올 (poly vinyl alcohol)

비이온성 수용성 고분자로서, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}_n$ 또는 PVA라고도 한다. 폴리아세트산비닐을 가수분해(정확히는 에스테르교환)함으로써 얻어진다. 무색 분말. 물에 녹으나 일반 유기용매에 녹지 않는다. 비닐론의 원료, 접착제, 분산제, 수용성 필름 등에 많이 쓰인다.

내유성, 내용매성이 뛰어난 대표적인 수용성 수지인데 비닐아세테이트를 단량체로 하여 중합한다. 완전히 가수분해된 PVA는 뜨거운 물에만 녹는데 반해서 부분 가수분해된 PVA는 실온의 물에도 용해된다. 용도는 부직포의 바인더, 제지용 안료의 바인더, 접착제, 분산 안정화제 등으로 사용된다.

(6) 팜유

팜유는 지방산 조성은 포화지방산인 팔미틴산($\text{C}_{16:0}$: Palmitic acid)의 함량이 약 45%, 불포화지방산으로는 올레인산($\text{C}_{18:1}$: Oleic acid)이 약 35%정도 함유되어 있고, 리놀레산이 약 10%정도로서 액상 식물유에 비해 적다. 팜유는 식물성 유지이면서 그 지방산 조성은 포화지방산과 불포화지방산의 비율이 약 1:1로서 우지, 돈지 등의 동물성 유지와 비슷한 반고체지(半固體脂)이며, 우지, 돈지와 비교시 고체지 함량이 저온부에서는 높고 고온부에서는 낮으므로 가소 범위가 좁은 성질을 가지고 있는 제품이다

(7) 왁스

왁스는 고급 지방산과 고급 1가알코올로 된 고휴 에스테르이고, 물에 녹지 않으나, 알코올 클로로포름 등에는 녹는다. 지방보다 안정된 화합물로서 가수분해가 더 어렵고, 공기 속에서 변질되지 않으며, 또 세균 등에도 침식되지 않아 동식물체 표면에 존재하여 개체의 습윤, 건조 등을 막고 체온 보존의 역할도 한다.

< 표 3.2 > 벽재물질 소재 물성

	AP10	AP30	AP50	AP70	AP100	AP300	AP500	AP700	AP900	Sodium silicate (Na ₂ SiO ₃)	전분 (Starch)	팜유	왁스
고형분(%)	40.0	45.0	30.0	30.0	40.0	22.0	42.0	45.0	50.0	-	-		
점도 (cps)	50	500	10	10	50	20	20	10	10	-	-		
pH	3.0	8.0	10.0	10.0	8.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-		
Tg (°C)	-5	-40	-	-	0	-10	15	15	15	-	-		
구입처	APEC	APEC	APEC	APEC	APEC	APEC	APEC	APEC	APEC	영신 화학	신원 무역	일신 웰스	롯데 유화
비고	Pure Acryl Emulsion	Styrene-Acryl Emulsion	ASM-15와 실리카졸을 5 : 5로 혼합한 것	ASM-15와 실리카졸을 4 : 6으로 혼합한 것	Pure Acryl Emulsion	Pure Acryl Emulsion	Pure Acryl Emulsion	Pure Acryl Emulsion	Pure Acryl Emulsion	-	-		

2.2 심물질

급결제는 주로 터널이나 사면 뿔칠 공사에 사용되어, 그 작용은 “시멘트의 수화 반응을 촉진하여 응결시간을 현저하게 단축하기 위해 사용하는 혼화제”로 정의되어 있으며, 지연제는 급결제와 상반된 기능을 가지고 있는 것으로 주로 대기온도가 높은 여름에 현장에서 많이 사용하고 있다.

급결작용을 갖는 무기계 재료로서 염화칼슘(CaCl₂) 등의 염화물, Al(OH)₃, Na₂CO₃, NaOH, NaAlO₂ 등의 알칼리 탄산염 또는 알루미늄산 알칼리염 등을 들 수 있다.

CaCl₂는 시멘트의 C₃A 광물과 CaSO₄와 반응하여 에트링가이트의 생성속도를 촉진

진하고, 또한 C_3S 나 $\beta-C_2S$ 의 수화속도를 촉진하여 $Ca(OH)_2$ 의 과포화도를 상승시켜 C-S-H 겔의 결정화에 기여하여 강도발현이 촉진된다. Na_2CO_3 는 $Ca(OH)_2$ 와의 반응에 의해 $NaOH$ 와 난용성의 $CaCO_3$ 를 생성한다. C_3S 나 $\beta-C_2S$ 의 수화를 촉진시키고, 또한 C_3A 나 C_4AF 의 수화도 촉진시켜 시멘트를 급결시킨다.

현장에서 콘크리트 수화작용을 급격히 촉진시키고 조기강도를 높이기 위해서 사용하는 급결제의 종류는 알루미늄에이트계 급결제, 실리카에이트계 급결제 및 알칼리프리카가 사용되고 있으며, 그 이외에 촉진제 등 다양한 종류의 혼화제가 사용되고 있다. 본 연구에서는 현장적용성이 우수한 액상타입의 알루미늄에이트계 급결제와 분말인 탄산리튬의 촉진제를 심물질로 선정하였다.

지연제는 시멘트의 수화반응을 지연시키기 위해서 사용하는 것으로 Tartic Acid를 사용되고 있으며, 현장에서는 지연제를 이용해서 시공성을 향상시키고, 수화반응으로 발생하는 수화열을 감소시키므로써, 콘크리트의 내구성을 향상시키는 기능을 하게 된다. 본 연구에서 사용된 급결제 및 지연제의 특징은 아래와 같다.

(1) 알루미늄에이트계 급결제(수산화알루미늄, aluminium hydroxide)

천연으로 깁사이트(gibbsite) $Al(OH)_3$, 다이아스포어(diaspore) $AlO(OH)$ ($Al_2O_3 \cdot H_2O$ 에 해당)에서 산출한다. 기브스석은 단사결정계 결정으로 Al^{3+} 에 OH 가 6개 배위하고 8면체의 한 모서리를 공유한 층구조, 알루미늄염 수용액에 암모니아수를 가하면 젤라틴모양 침전으로 얻어진다. 본 연구에서는 비중이 1.48이고 pH가 13 ± 1 이고, 갈색의 액상타입의 급결제를 사용하였으며, 실크로드(한국)에서 생산하는 Roadcon-La을 사용하였다.

(2) 탄산리튬(lithium carbonate, Li_2CO_3)

무색의 단사결정계 결정. 밀도는 2.10 g/cm^3 . 융점은 726°C . 1500°C 이상에서 Li_2O 와 CO_2 로 분해한다. 용해도는 $1.54\text{g}(0^\circ\text{C})$, $0.72\text{g}(100^\circ\text{C})/100\text{g}$ 물, 에탄올에 녹지 않는다. 본 연구에서는 Li_2CO_3 가 99%이고, SO_4 가 0.1%, Cl 이 0.01%이고, 미량의 K, Mg, B, Fe을 함유한 제품으로서 크기는 $25\mu\text{m}$ 인 제품을 사용하였으며, FCM Corporation(미국)에서 생산하는 제품을 사용하였다.

(3) 타르타르산(tartaric acid)

타르타르산은 유리산 또는 염으로서 포도등의 과일 속에 들어있다. 주석을 재결정시켜 물에 녹게하여 탄산칼슘과 염화칼슘을 넣어 침전시키고, 여기에 묽은 황산을 작용시켜 유리산 용액으로 만들어서 증발 결정화시켜 제조한다. 하얀색의 분말로서, 입자의 크기는 63 - 200 μ m의 범위에 있다.

타르타르산은 모르타르 및 콘크리트 배합에 소량을 투입해서 시멘트 수화반응 속도를 지연시키는 역할을 하게된다. 특히 날씨가 더운 여름철이나, 아프리카, 중동아시아 등 열대성 기온에 노출된 현장에서는 타르타르산의 첨가가 필수적이며, 콘크리트 타설시에 시공성을 향상시키는 역할을 한다.

2.3 마이크로 캡슐 제조 방법

마이크로캡슐의 제조방법은 화학적 방법과 물리화학적 방법, 기계적·물리적 방법의 3가지로 구별된다. 일반적으로는 우선 심물질을 미립자의 크기로 형상을 맞추고, 미립자의 주위에 균일한 벽재를 만든 다음에 벽재물질을 경화시키지만, 무기계 마이크로캡슐처럼 먼저 마이크로캡슐을 형성한 후에 심물질을 넣는 경우도 있다. 이 공정은 적당한 용액중에 분산하여 행하는 경우와 대기중에서 행하는 경우가 있으며, 화학적 방법은 계면중화법, in situ 중화법, 오리피스법이 있고, 물리화학적 방법에는 코아서베이션법, 기계적·물리적 방법에는 분무건조법, 기중 현탁피복법, 고속 기류중 충격법 등이 있다.

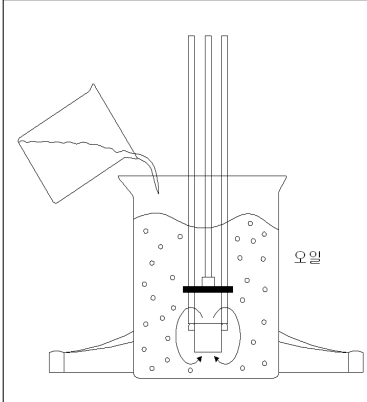
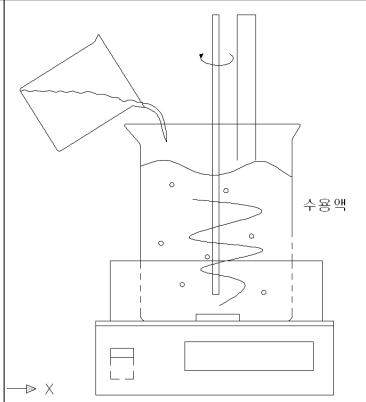
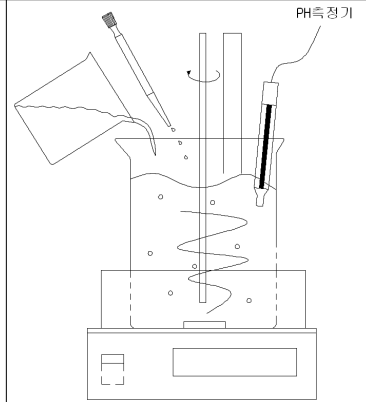
(1) 코아서베이션(Coacervation)

코아서베이션이란 친수콜로이드에 다른 이물질(침전제 등)을 첨가하거나, 온도를 변동시키면, 콜로이드가 풍부한 액체상과 빈약한 액체상으로 분리되는데, 코아서베이션 현상에 의하여 젤라틴이 심물질을 둘러싸는 캡슐의 형태로 자라나게 되고, 이를 건조시킴으로서 마이크로캡슐을 얻는 방법이다.

심물질(액체, 고체) 입자를 쉘 재료 용해 연속 위상에 분산시킨다. 이 후 적절한 자극을 가하여 쉘 재료를 석출시켜 캡슐화하는 것이다. 심물질이 수용성인 경우 쉘 재료 용액은 비수계 용매를, 심물질이 지용성인 경우 쉘 재료 용액은 수용성 용매를 사용한다. 쉘 재료를 증착시키기 위하여 쉘 재료 용액의 온도 저하, 상분리제의 첨가, 빈용매 첨가 등의 방법이 있다.

또한 쉘 재료의 심물질 표면에 석출 후 이 쉘의 석출층 응고 작업이 필요하다. 이와 같은 마이크로캡슐 화법에서 다음과 같은 키 포인트가 있다.

- ① 심물질의 표면에 가능한 쉘 재료를 균일하게 석출하기 위해 정전기적인 상호작용을 이용한다. 즉, 심재와 석출 쉘 재의 대전이 다른 부호가 되도록 한다.
- ② 석출 쉘 재료를 효과적으로 캡슐화에 소비시키고 마이크로캡슐의 응집을 방지하기 위해 쉘 재료를 단계적으로 첨가 용해시킨다.
- ③ 마이크로캡슐의 응집을 방지하기 위해 석출 쉘 층의 경화 후 프로세스를 단축한다.

		
① 젤라틴 수용액에 오일을 첨가하여 유화한다	② 온수에 용해시킨 아라비아고무를 첨가하여 가온한다	③ 초산수용액으로 pH를 산성으로 하여, 젤라틴막을 형성시킨다. 이어서 포르말린을 첨가하여 냉각한다

< 그림 3.4 > 코아서베이션법

(2) 계면중합법(Interfacial Polymerization)

계면중합기술의 특징은 벽재물질이 각각의 반응성 모노머들에 의한 계면에서의 중합에 의하여 심물질의 표면에 형성되는 것으로, 계면중합법은 다양한 심물질들을 마이크로캡슐화 하는 기술이다.

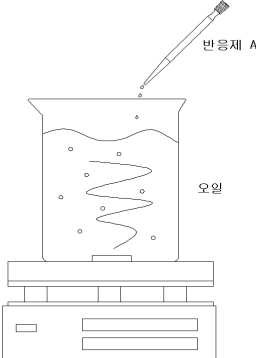
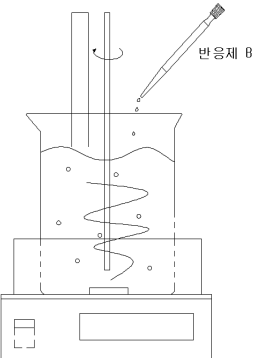
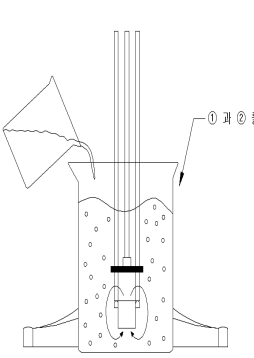
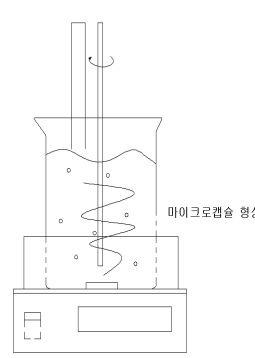
심물질이 되는 액상 분산 액체방울로 이와 상용성 없는 액상을 연속상으로 한 에멀전 계(O/W계 또는 W/O계)를 조제한다.

분산상에 미리 지용성 모노머(O/W 분산계의 경우)나 수용성 모노머(W/O 분산계의 경우)를 용해하여 둔다.

분산 액체 방울의 크기가 최종 마이크로캡슐의 크기가 되기 때문에 분산 시스템을 조정할 때 조건이 중요하다. 이후 연속상에 수용성 모노머(O/W 분산계의 경우)나 지용성 모노머(W/O 분산계의 경우)를 첨가하여 액체-액체 계면에서 중합이 시작되고 결과적으로 마이크로캡슐이 형성된다. 이러한 중합 형태를 이용한 마이크로캡슐 화법의 핵심은 어떻게 하고 안정된 O/ W 분산계(W/O 분산 시스템)를 조정하는 것이며 이를 위한 방법은 다음과 같다.

① 적절한 계면 활성제나 고분자 안정제를 첨가하여 목적하는 크기의 액체 방울군으로 구성된 안정된 분산계를 조제한다. 이 때 계면 활성제나 고분자의 흡착층에 의한 모노머 물질 이동에 미치는 영향을 충분히 검토하는 것이 필요하다.

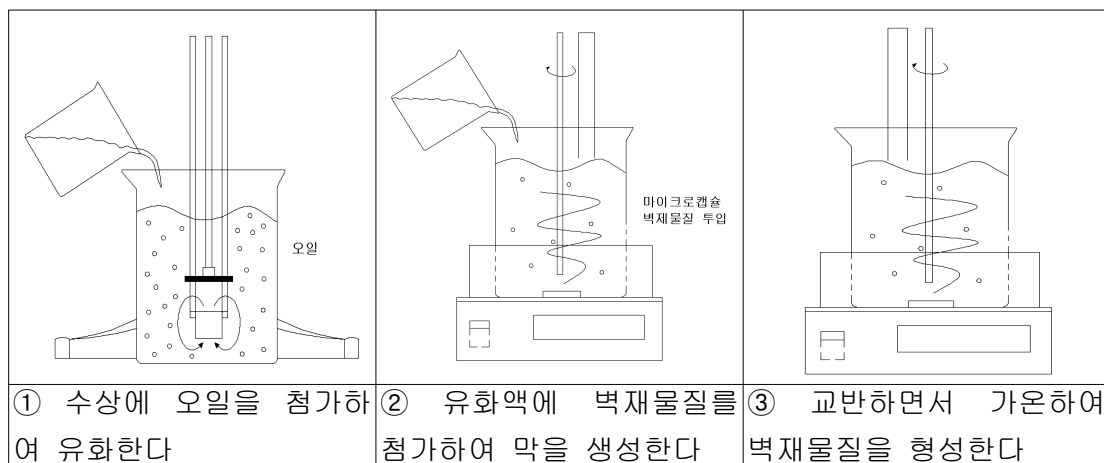
② 심물질 액체방울의 응집과 일치를 방지하기 위해 모노머의 단계적인 첨가 및 중합 저해 물질의 영향을 배제한다.

			
① 캡슐의 심물질이 되는 오일에 반응제 A를 용해한다	② 수상에 반응제 B를 용해한다	②에 ①을 첨가해 유화한 다음, 유상에 용해된 반응제 A와 수상에 용해된 반응제 B가 유적계면에서 반응하여 막이 생성된다	④ 교반하면서 캡슐막을 형성한다

< 그림 3.5 > 계면중합법

(3) in situ 중합법

친수성이나 소수성인 한 종류의 모노머를 사용하여 캡슐화 하는 것이다. 이 방법은 심물질의 표면층에 생성되는 폴리머가 심물질의 표면을 균일하게 둘러싸는 중합조건하에서 심물질의 안이나 바깥쪽 중의 한쪽에서만 모노머와 중합 촉매를 공급하여 캡슐화하는 방법이다. 심물질로 액체를 사용할 경우에는 계면중합법의 경우와 같이 합성조건에 따라 마이크로캡슐의 크기가 결정되지만 고체를 사용하였을 때는 고체 입자의 크기에 의해 캡슐의 크기가 결정된다.



< 그림 3.6 > in situ 중합법

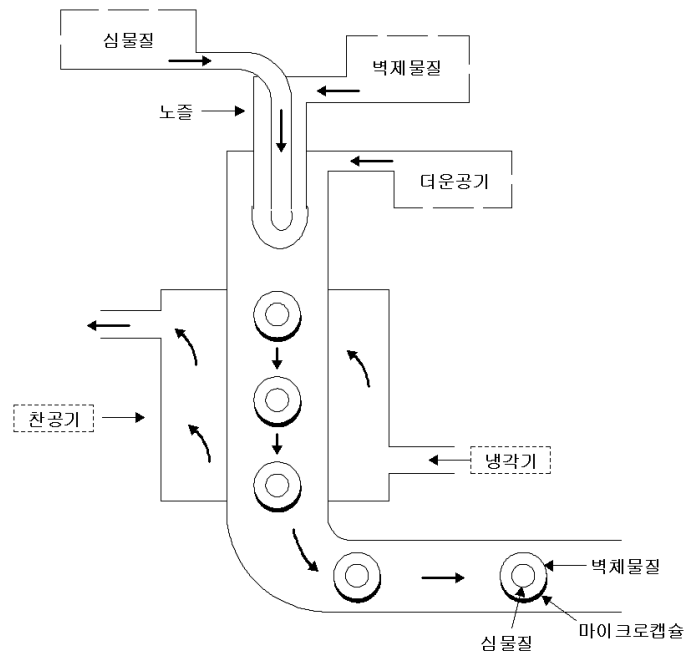
(4) 원심력을 이용한 제조방법(Centrifugal Force and Submerged Nozzle Processes)

원심력을 이용한 방법으로서 미세한 구멍이 뚫려있는 컵에 기름이 들어 있고, 고속으로 회전하도록 되어있으며, 오일이 컵의 구멍을 통해서 미세하게 분사되게 되어 수상의 폴리머와 만나서 에멀전(O/W Emulsion)이 생성되게 된다. 이 농축된 수용성의 에멀전은 냉각에 의하여 겔화 되고 건조공정을 통하여 마이크로캡슐을 생성하게 된다.

(5) 스프레이 건조법(Spray Drying)

농축된 벽재물질 용액에 기름과 같은 물에 불용성인 심물질을 분산시킨다. 분산의 정도는 에멀전의 크기가 1~3 μ m의 오일이 얻어 질 때까지이며, 벽재물질은 수

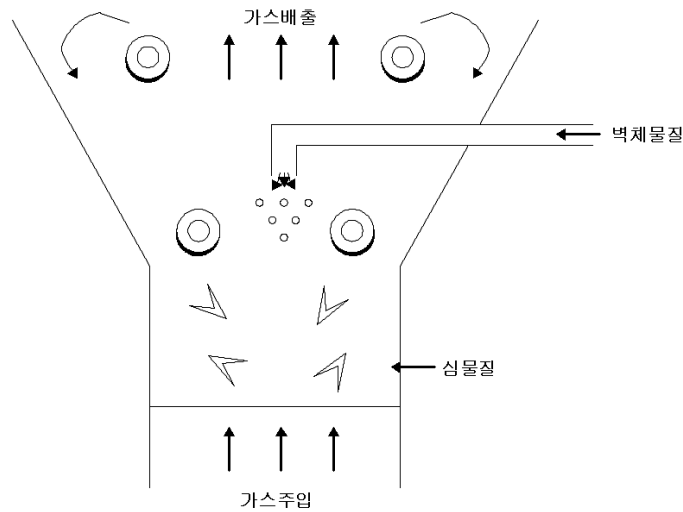
용성의 폴리머를 사용한다. 벽제물질 용액속에 심물질이 분산되어지고 그 결과 스프레이의 가열된 챔버(Chamber)내에서 에멀전은 분산되어지면서, 빠르게 탈수된다. 탈수된 캡슐들은 챔버내의 하부에 모아지게 되고, 이를 수거함으로서 마이크로캡슐을 얻을 수 있다.



< 그림 3.7 > Two-fluid nozzle법의 도식도

(6) 유동성 베드를 이용한 제조방법(Fluidized bed coater)

고체입자가 가스에 의해서 이동·분산이 되고, 이 때 액상의 벽제물질은 각각의 입자들에 분사되면서 마이크로캡슐이 된다. 또한 일정한 온도로 가열된 가스에 의하여 솔벤트는 증발되어 건조된다.

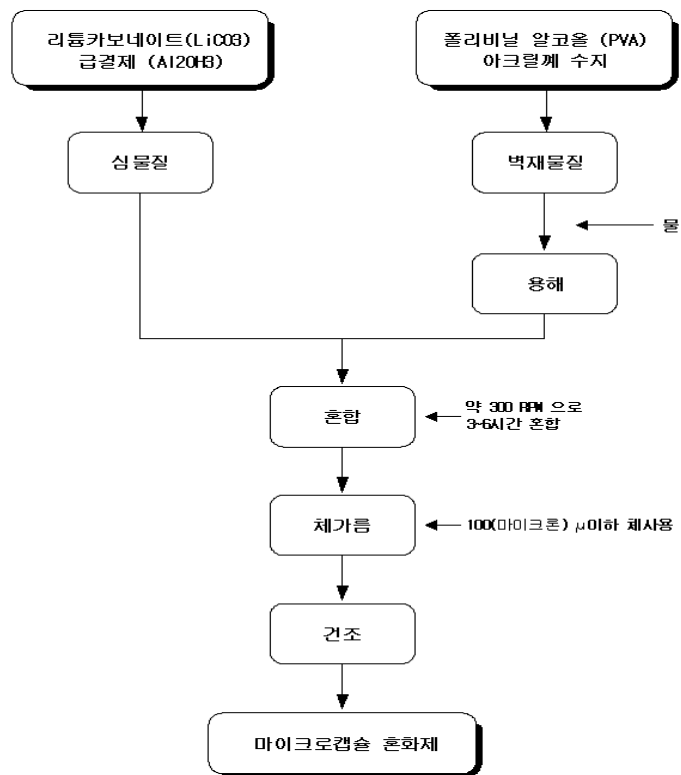


< 그림 3.8 > 유동층 코팅기

2.3 화학적 제법을 이용한 마이크로 캡슐 제조

마이크로캡슐 혼화제를 제조하는 방법에는 화학적방법, 물리·화학적방법, 기계·물리적방법이 있으며, 사용하는 심물질 및 벽재물질이 다양하다. 본 연구에서는 첫 번째로 화학적인 제조방법을 이용해서 마이크로캡슐 혼화제를 제조하였으며, 캡슐 제조공정은 아래와 같다.

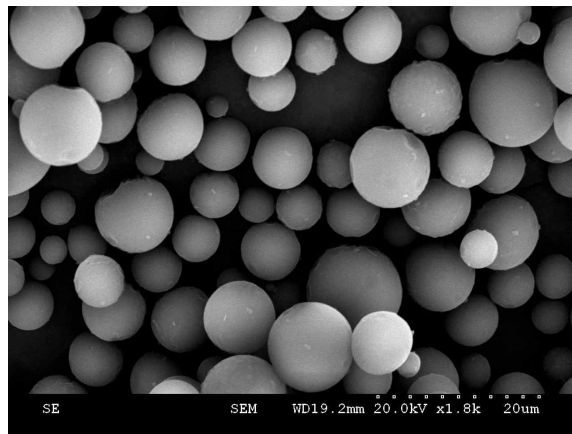
- ① 마이크로캡슐의 벽물질은 고체의 폴리비닐알코올(Poly Vinyl Alcohol, PVA)를 사용하고, 심물질은 리튬카보네이트(LiCO_3)를 이용해서 제조한다.
- ② 고체의 폴리비닐알코올(Poly Vinyl Alcohol, PVA)을 물을 넣어서, 폴리비닐알코올이 완전히 용해될 때까지 혼합한다.
- ③ 용해된 고체의 폴리비닐알코올에 리튬카보네이트(LiCO_3)를 넣고 약 6시간동안 약 300RPM으로 혼합한다
- ④ 혼합된 용액을 $100\mu\text{m}$ 이하의 체를 이용해서 체가름을 한다
- ⑤ 체가름한 시료를 건조시켜서 마이크로캡슐 혼화제를 제조한다.
- ⑥ 아크릴계의 에멀전을 벽재물질을 사용하는 경우에는 에탄올을 사용해서 용해하고, 가압건조해서 마이크로캡슐을 제조한다.



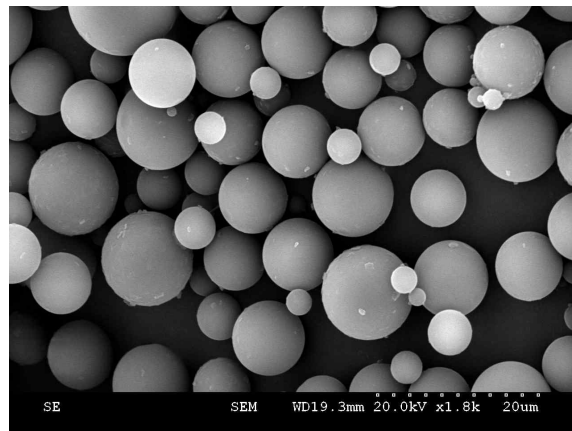
< 그림 3.9 > 마이크로 캡슐 제조 공정도

< 표 3.3 > 화학적 제법으로 제조된 마이크로 캡슐

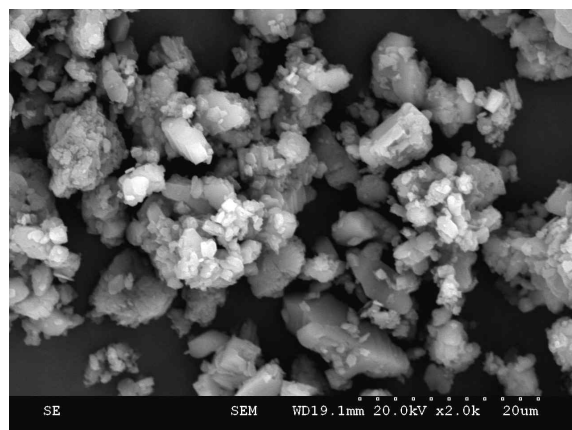
항목		겉보기	크기	pH	비고
A	리튬 카보네이트 (LiCO ₃)+PVA	원형의 흰색 마이크로 캡슐	3~10μm	11.5	LiCO ₃ : PVA = 1 : 5
B	리튬 카보네이트 (LiCO ₃)+PVA	원형의 흰색 마이크로 캡슐	2~10μm	11.0	LiCO ₃ : PVA = 1 : 10
C	리튬카보네이트 (LiCO ₃)+아크릴계 에멀전	각형의 흰색 마이크로 캡슐	4~30μm	10.5	LiCO ₃ : 아크릴 = 1 : 5
D	리튬카보네이트 (LiCO ₃)+아크릴계 에멀전	각형의 흰색 마이크로 캡슐	5~30μm	11.0	LiCO ₃ : 아크릴 = 1 : 10



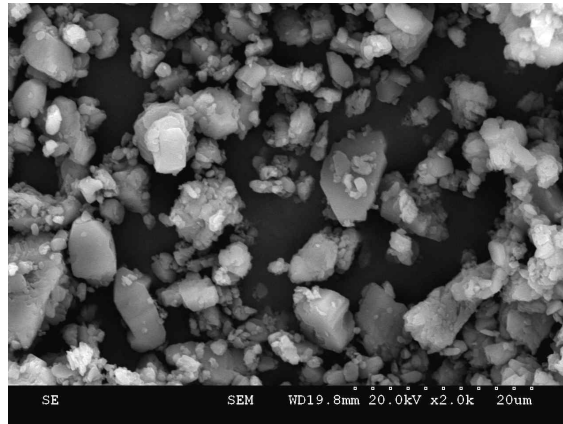
< 그림 3.10 > A Type SEM 사진



< 그림 3.11 > B Type SEM 사진



< 그림 3.12 > C Type SEM 사진



< 그림 3.13 > D Type SEM 사진

화학적 방법을 이용해서 제조한 마이크로캡슐 혼화제는 제조과정이 복잡하고, 제조공정에 오랜시간이 소요되므로, 상용화에 어려움이 있다. 그리고 시험결과, 콘크리트에 혼입해서 사용할 경우에 믹싱하는 과정에서 마이크로캡슐 혼화제가 파괴되는 문제점이 발생하여, 마이크로캡슐 혼화제로서의 기능을 발휘하지 못하고, 생산량이 극히 제한적이기 때문에, 본 연구를 수행하기 위한 시료를 채취하는데 어려움이 있었다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서, 본 연구에서는 벽재물질의 선택이 다양하고, 대량생산이 가능하며, 콘크리트 혼합과정에서 발생하는 마찰이나 충격에 충분히 견딜 수 있으며, 실용화를 위해서는 대량생산이 가능한 생산방법인 기계·물리적방법을 이용해서 마이크로캡슐 혼화제를 생산하는 유동층 공정(Fluidized Bed Process)을 사용하기로 하였다.

2.4 유동층 공정(Fluidized Bed Process)을 이용한 마이크로캡슐 혼화제 개발

유동층 공정 방식은 고체입자가 들어 있는 심물질이 가스 증기의 이동에 의해서 분산되고, 이 때 액상의 코팅 조성물은 각각의 입자들에 분사되면서 마이크로캡슐 혼화제가 제조된다. 유동성 공정 방식에는 Top-spray와 Bottom-spray로 구분하고 있으며, 이 두 가지의 다른 점은 외형상 노즐의 위치가 다른 곳에 있는 것이다.

(1) Top spray 공정

Top spray 공정의 입구는 원뿔 형태의 공간이 있는데, 생산 공간과 팽창 공간으로 구성되어있다. 공간에는 각이 진 벽을 통하여 생산 공간 내에서 확장된 높이

의 팽창공간으로 더욱 정밀한 유동층 패턴을 만든다. 확장된 직경을 통하여, 공기의 속도가 감소되며, 밀도가 낮은 유동층 패턴이 가능하다. 중력이 유속의 상승력을 극복하면, 입자는 랜덤(random)하고 무제한적인 유동층 패턴을 통하여 재계산된다. 유동층 공정은 고효율의 효과적인 건조 방법이고, 이상적인 열효율을 위하여 전체면을 공기의 흐름에 노출시키며 각 입자를 부유 시킨다. 이러한 방법을 통하여 제품의 온도를 실내 온도보다 약간 높게 유지하며 균일화 된 가열과 균일화 된 잉여수분의 증발이 가능하며, 국부적인 과열현상을 방지하고 히터 입구 공기의 사용이 가능하다. 과립 및 코팅 공정을 위하여, 압축공기 분사 방식의 노즐을 통하여 액체가 유입된다. 팽창 공간 외부의 노즐 입구 포트를 통하여 생산 공간 위의 노즐 높이를 조절 할 수 있다. 과립공정에서, 최종 제품을 작은 입자의 크기로 분배하며 액체가 베드(bed) 면적의 최고조에 달하게 되는 팽창 공간으로 유입된다. 코팅공정에서는 입자 밀도와 속도가 최고조에 달하게 되는 생산공정 바로 위로 액체가 유입된다. 이를 통하여 물방울이 연속적인 필름형태를 구성하며 퍼지게 되면서 접촉하기 전의 이동거리를 최소화한다.

(2) Bottom spray 공정

Bottom Spray 공정은 1992년에 소개되었다. 이 가공 기술을 통하여 더 큰 배치(batch), 더 많은 양의 처리가 가능하였으며 처음으로 50um이하의 미세 입자를 응집현상 없이 코팅 할 수 있게 되었다. 이 공정의 입구는 개방 원통형의 내부 파티션을 가진 원뿔형태의 생산 공정으로 구성된다. 공기분배 플레이트(air distribution plate)는 내부와 외부 파티션 사이의 유동층 공기를 배분하기 위하여 생산 공정의 아랫쪽 끝부분에 위치하고 있다. 공기의 대부분은 외부 파티션에서 입자를 부유시키는 충분한 공기 흐름을 남기며 내부 파티션을 통하여 흘러 들어가고, 입자는 유속에 따른 압력의 차이로 인하여 내부 파티션으로 유입된다. 두 파티션 사이에서, 입자는 유동화 공기 흐름에 의해 내부 파티션을 통하여 팽창 공간으로 이송된다. 중력이 유동공기의 힘을 극복할 때, 천천히 이동하는 베드(down bed)에 부유하게 되는 외부 파티션으로 입자가 떨어진다. 공기분배 플레이트의 중앙에 위치하는 공기압 확산 방식의 노즐을 경유하여 시스템에 코팅용액이 첨가되고, 아래쪽에 동시에 다발적으로 용액을 제공하며 노즐이 용액을 위쪽으로 분사한다. 확산된 코팅 용액의 물방울이 내부 파티션의 입자를 접촉하게 되면, 물방울이 확산하며 입자에 유착

하게 된다. 질서 정연한 입자 유동 패턴을 통하여, 제어 방출 적용에서 중요한 요소인 일정한 두께와 일관성이 있는 코팅이 가능하다.

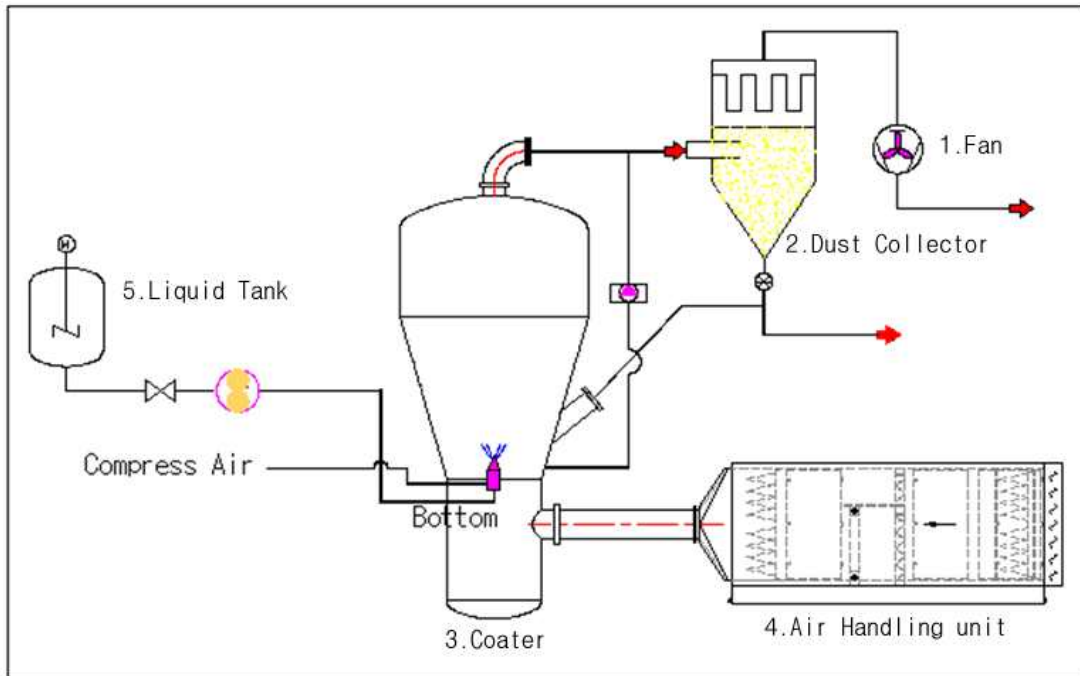


< 그림 3.14 > 유동층 공정 방식 마이크로 캡슐 제조 장치

(3) 마이크로 캡슐 혼화제 제조공정

본 연구에서는 일정한 두께로 코팅이 가능한 Bottom spray 공정을 채택하였으며, 채택한 제조공정에 따라서 마이크로캡슐 혼화제를 제조하였다. 제조공정은 알아보면 아래와 같다.

- ① Coater에 심물질(리튬카보네이트, 금결재 등)을 투입한다.
- ② Fan을 가동하여 공기를 순환시키면서 투입된 심물질을 유동화 시킨다.
- ③ Liquid tank에 준비된 벽재물질(아크릴계 수지, 전분(Starch) 또는 소디움실리케이트 등)을 원하는 목적에 따라 분사하여 코팅한다.
- ④ 코팅이 완료되고 건조가 되면, Coater에서 완성된 마이크로캡슐 혼화제를 꺼내는 공정으로 이루어져 있다.



< 그림 3.15 > 유동층 코팅 Process

3. 마이크로캡슐 혼화제

3.1 시험 방법

① pH 측정

pH 측정은 pH 측정범위 $-2.00 \sim 16.00$, 측정 정확도 ± 0.01 , 최소 측정단위 0.01 , HI 1131P pH 전극을 사용하여 pH를 측정하였다. pH 측정을 위해서 일정량의 마이크로 캡슐(5%)을 마그네틱 스티러로 교반하면서 증류수에 넣어 pH를 측정하였다.

② 현미경 및 SEM

SEM(주사전자현미경)은 전자빔을 시료 표면에 조사하여 튀어나오는 전자를 이용하여 관찰 하는 현미경을 말한다. 가속된 전자빔을 시료에 주사하면 입사된 전자빔이 시료표면에서 탄성 및 비탄성 충돌을 일으키며 여러 가지 가지 정보를 가진 물질 (Secondary Electron, Back Scattered Electron, X-ray, Photon, Auger 등)을 방출시킨다. 이중에서 Secondary Electron이나 Back Scattered Electron을 전자 검출기로 검출하여 CRT 스크린으로 영상화한 것이 주사전자현미경이다. 보통 가속 전자빔의

주사(Scanning)와 동시에 검출된 Secondary Electron이나 Back Scattered Electron을 전자 검출기로 검출하여 CRT에 영상화 함으로써 실시간 관찰이 가능하다. 주사전자현미경은 고체상태에서 미세조직과 형상을 관찰하는 데 가장 다양하게 쓰이는 분석기기로서 50Å 정도의 해상력을 지닌 것이 상품화되어 있고, 최근에 판매되고 있는 고분해능 SEM은 10Å 이하의 해상력을 가지고 있다. 그리고 SEM의 초점심도가 크기 때문에 3차원적인 영상의 관찰이 용이해서 곡면 혹은 울퉁불퉁한 표면의 영상을 육안으로 관찰하는 것처럼 보여준다.

SEM(Scanning Electron Microscope)는 ABT 150F, 최대 60만배의 성능을 가지는 Topcon(일본) 사용하여 측정하였다.

③ 응결시간

시멘트의 초결과 종결시간을 측정하기 위하여 KS L 5108(비카트 침에 의한 수경성 시멘트의 응결 시간 측정 방법)에 따라 마이크로 캡슐을 시멘트 대비 5% 첨가하고 물비를 30%로 하여 응결시간을 측정하였다. 비카트 1mm 침이 침입도 25mm를 얻을 때를 초결으로 하며, 완전히 침의 흔적이 나타나지 않을 때를 종결으로 하였다. 아래 그림에 응결시간 측정 장치를 보인다.



< 그림 3.16 > 응결시간 측정 장치

④ XRD

X선 회절 분석법(X-Ray Diffractometry)은 초기에 비교적 단순한 형태의 결정 물질속에 있는 원자들의 배열과 상호거리에 관한 지식과 금속, 중합물질 그리고 다른 고체들의 물리적 성질을 명확하게 이해하는데 많은 도움을 주었다. 최근의 X선회절(X-Ray Diffraction) 연구는 Steroid, 비타민, 향생물질과 같은 복잡한 자연물의 구조

를 밝히는데 주로 이용되고 있다. 또한, 임의 시료가 어떠한 성분으로 구성되어 있는지 몰라도, 이 시료에 X선(X-Rays)을 조사시켜서 나타나는 회절패턴(Diffraction Pattern)을 이미 알고 있는 시료에서 얻어진 회절패턴(Diffraction Pattern)과 서로 비교하여 그 성분을 알아낼 수 있다.

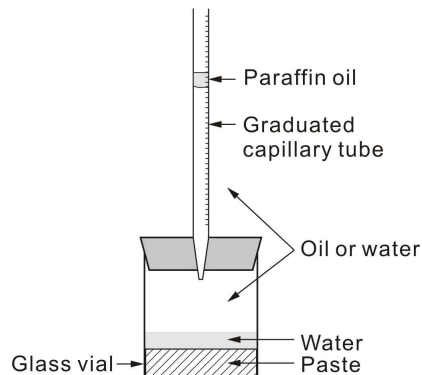
본 연구에서는 시멘트 수화생성물의 확인을 위하여 PAN analytical(네덜란드)가 사용되었으며, 측정조건은 CuK α radiation, tube electric current 40 mA, voltage 40 kV, 스캐닝 스피드 2°/min, 2 θ =5~70으로 하였다.



< 그림 3.17 > XRD 시험기

⑤ 화학 수축(Chemical shrinkage)

화학수축은 시멘트가 물과 반응하여 생긴 부피변화에 기인한 절대적인 값으로 수화반응 평가에 사용되기도 한다. 본 연구의 화학수축 실험은 ASTM C 1608에 따라 수행하였다. 실험에는 50mL의 유리용기를 사용하였으며, 페이스트를 약 7mm 두께로 동일하게 넣어주었으며, 다짐작업을 수행하여 페이스트내부의 미세공기를 최대한 제거하였다.

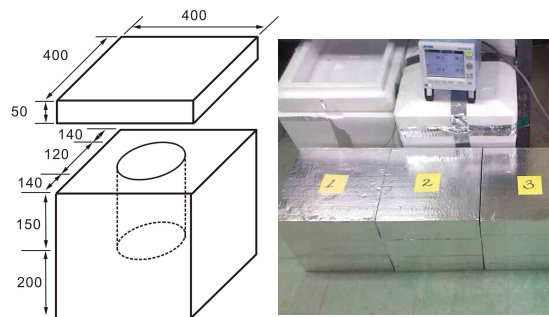


< 그림 3.18 > 화학수축 측정 장치 개요

배합에 사용된 물은 극초 순수 증류수(demineralized and distilled water)를 100℃에서 끓여 내부에 포함된 공기 및 불순물을 제거하여 수화 반응에 영향을 미치는 영향을 최소화 하였다. 최소 눈금이 0.01mL인 피펫을 사용하여 부피 변화량을 측정하였으며, 외부로의 수분 증발을 막기 위해 피펫 상부에 파라핀 오일을 주입하였다. 동일한 시험체 3개조를 만들어 23℃의 항온항습실에서 보관하였으며, 측정시간은 매 30분 단위로 측정하였다.

⑥ Semi-Adiabatic Test

마이크로캡슐을 적용한 시멘트와 물이 반응하여 경화 과정에서 발생하는 수화열을 측정하여, 심물질의 종류 및 마이크로캡슐의 혼입량에 따른 수화특성을 평가하기 위해 Fig. 6과 같이 단열효과가 좋은 스티로폼 용기 속에 보온병(thermos bottle)을 설치하고, 물-시멘트 비 30%로 혼합한 페이스트를 타설한 다음 중심부에 K형 열전대(thermocouple)를 묻고 열손실을 방지하기 위하여 스티로폼의 상부를 덮개로 덮은 다음 내부온도를 타설 후 재령 4일까지 경과시간별로 측정하였다.



< 그림 3.19 > Semi-Adiabatic 온도 상승 측정장치 개요

⑦ 마이크로캡슐 혼화제의 내충격성

마이크로캡슐 혼화제의 내충격성을 알아보기 위해서 기존에 사용하는 폴리머 모르타르를 무중력 혼합기에 투입해서 일차적으로 약 3분간 혼합한 후에 본 연구에서 개발한 마이크로캡슐 혼화제를 혼입해서 골고루 잘 섞일 수 있도록 다시 한번 5분간 혼합하였다. 그리고 혼합된 폴리머 모르타르 분말을 모르타르 믹서기에 배합수와 같이 투입해서 저속에서 1분간, 고속에서 1분간 믹싱하면서, 마이크로캡슐 혼화제를 포함하는 폴리머 모르타르를 만들었다. 이러한 방법으로 생산된 폴리머

모르타르 배합수를 조정해서 모든 배합의 플로우치를 $20\pm 1\text{cm}$ 에 맞추고, 마이크로 캡슐 혼화제의 손상정도를 알아보기 위해서 응결시간을 측정하였다. 본 연구에서 사용한 무중력 혼합기와 모르타르 믹서기의 제원과 제조공정은 아래와 같다.

		
모델 (MODEL)	F-20	F-1000
형식(Type)	무중력 혼합기	무중력 혼합기
용량 (Capacity)	총용량 40L (Worky 용량 20L)	총용량 1,000L
시험속도 (Test Speed)	Main Shaft 87 r.p.m	Main Shaft 32 r.p.m
패들(paddle)	스테인리스 / 4T. 28eas	스테인리스 + 특수합금강
혼합용기 (Mixing Bowl)	20L (스테인리스 스틸)	600L
모터(Motor)	3.7kw	30.0kw
크기 (Dimension)	660 × 900 × 1,120 mm	2,200 × 1,450 × 1,560 mm

< 그림 3.20 > 무중력 혼합기



모델(MODEL)	SGD-408
형식(Type)	전동식(유성운동, 회전운동)
용량(Capacity)	5L
시험속도 (Test Speed)	1단 : 저속, 회전 140 r.p.m
시험속도 (Test Speed)	2단 : 고속, 회전 285 r.p.m
패들(paddle)	평면형 스테인리스 스틸, 탈착가능
혼합용기 (Mixing Bowl)	4.7L (스테인리스 스틸)
모터(Motor)	0.2 kw
크기 (Dimension)	450×300×500 mm

< 그림 3.21 > 모르타르 믹서기



⑧ 압축 강도

모르타르의 압축강도는 KS L ISO 679에 따라서 배합비 시멘트 : 골재의 비를 1:3, W/C 50%의 배합비로 각 재령별로 40×40×160mm 각주형 공시체 3개를 자동 다짐장치를 사용하여 제작하였다. 24시간 습윤양생 후 탈형한 다음 3, 7, 28일까지 20±1℃의 양생 수조에서 양생하여 모르타르 강도 측정용 지그를 사용하여 휨 강도를 시험한 후 남은 조각 6개를 사용하여 가압속도는 2,400N/s± 200N/s로 조절된 시험기를 사용하여 측정한 평균값을 압축강도로 하였다.

마이크로 캡슐을 적용한 콘크리트의 압축강도를 측정하기 위하여 KS F 2403에 따라 Φ100×200mm의 공시체를 각 재령별로 3개씩 제작하여 24시간이 경과한 다음 탈형하여 1일 강도를 측정하였으며, 3, 7, 28일 강도는 23℃ 수중에서 양생을 한 후 KS F 2405의 압축강도 시험방법에 따라 압축강도를 측정하였다.

시험 절차는 다음과 같다.

- 해당 공시체의 지름과 높이를 측정한다.
- 공시체를 압축강도 시험기에 거치하고 하중속도를 0.6±0.4(MPa/s)로 하중을 가한다.
- 공시체가 파괴될 때까지 측정하고 이때 시험기가 나타내는 하중을 읽고 강도를 계산한다.



< 그림 3.22 > 콘크리트 압축강도 시험

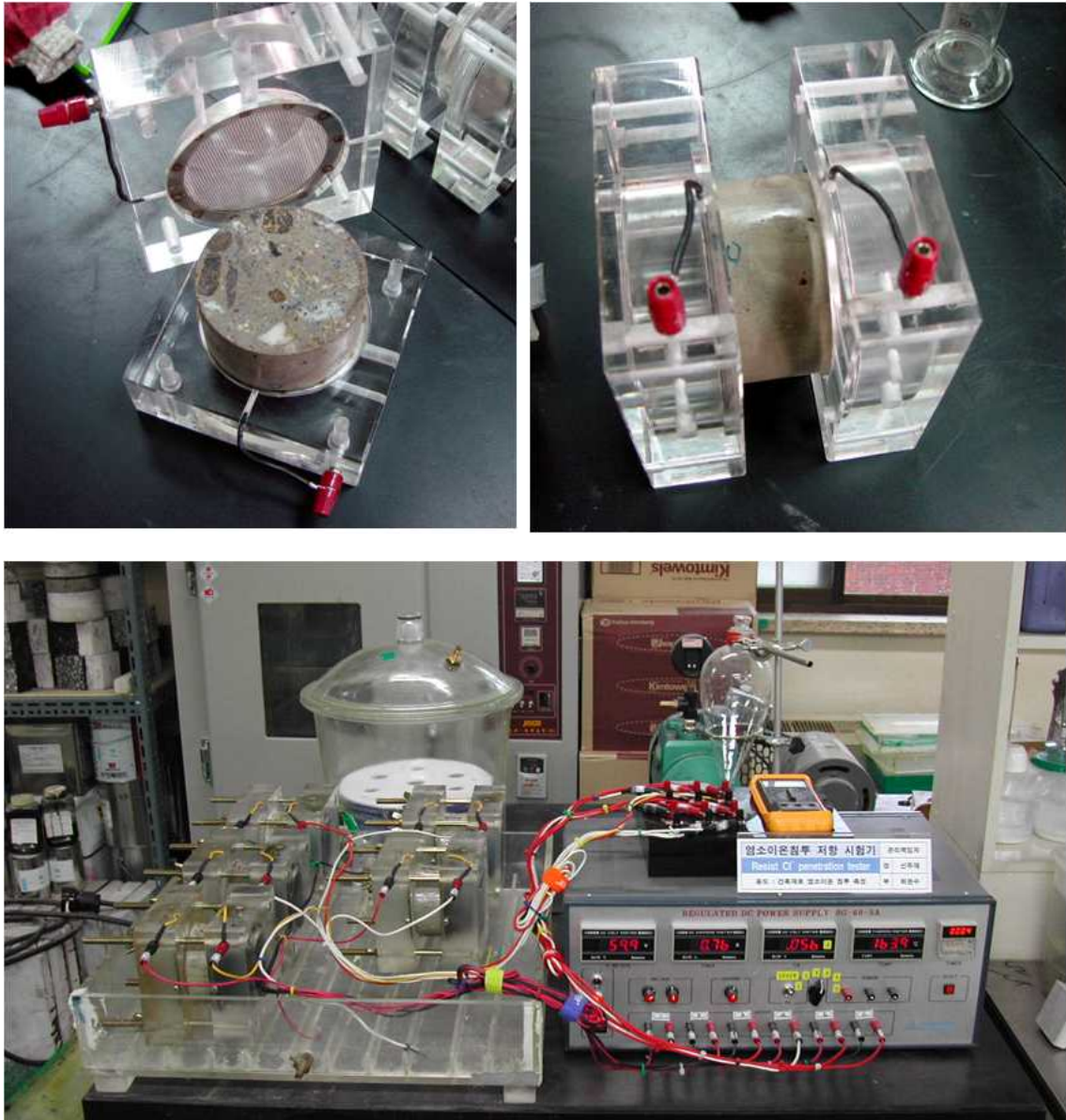
⑨ 염분침투 저항성

콘크리트의 염해 내구성을 평가하기 위해서 국내 규격인 KS F 2711 "전기전도도에 의한 염소이온 침투저항성 시험방법" 통해 시편의 전위차를 이용하여 염소이온을 강제로 통과시켜 염소이온 침투저항성 평가하는 방법이다. 시험에 나온 데이터와 계산식을 통해 정성적인 판단을 하게 되며, 기준은 다음과 같다.

< 표 3.4 > 통과전하량에 따른 염소이온 침투성

통과 전하량(C)	염소이온 침투성
> 4,000	높음
2,000 ~ 4,000	보통
1,000 ~ 2,000	낮음
100 ~ 1,000	매우 낮음
< 100	무시할 만함

시험에 사용되는 공시체는 $\phi 100 \times 50$ mm 인 공시체를 사용하며, 양극용액으로는 0.3M NaOH용액을 사용하고, 음극용액으로는 3% NaCl용액을 사용한다. 시험시편을 에폭시 수지로 도포를 한 후, 진공상태에서 증류수를 이용하여 포화를 시킨 후 시험을 진행한다. 아래 그림과 같은 확산셀에 거치를 한 후 셀에 $60 \pm 0.1V$ 의 전압을 6시간동안 걸어 전하량을 측정한다.



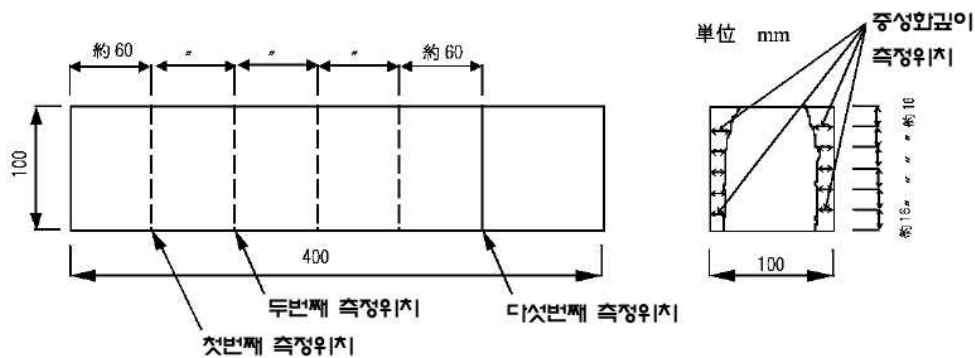
< 그림 3.23 > 염분 침투저항성 시험

⑩ 중성화

시험에 사용되는 공시체는 단면은 정방형으로 한 변의 길이가 100 mm이고, 공시체의 길이는 400 mm를 기본으로 한다. 또한, 굵은골재의 최대치수는 공시체단면의 한 변의 1/3 이하로 하지만 시험의 목적에 따라서 다른 형상, 치수의 공시체를 사용가능 하기 때문에 본 시험에서는 $\phi 100 \times 100$ mm 공시체를 사용하였다.

공시체의 제작은 KS에 규정된 공시체 제작법에 따라야 하며, 몰드의 탈형은 다짐이 종료된 후 16 시간 이상 3일 이내로 한다. 이 사이 공시체는 진동, 충격 및 수분의 증발을 방지하지하여야 한다. 공시체를 탈형한 후, 재령 4주까지 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 습윤상태에서 양생을 실시하고, 재령 4주 후에는 상대습도 $60 \pm 5\%$, 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 항온항습실에 재령 8주까지 정치한다. 재령 7~8주의 기간에, 공시체의 타설면, 하부면 및 양단면을 이산화탄소를 차단하기에 충분하도록 실링한다.(수중에서 양생하는 경우는 공시체가 끊임없이 신선한 물로서 세정되는 상태로 해야하며, 실링은 에폭시수지, 폴리우레탄수지, 알루미늄 테이프 등을 이용하면 좋다.)

- 중성화의 촉진방법 : 중성화의 촉진조건은 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $60 \pm 5\%$, 이산화탄소 $5 \pm 0.2\%$ 로 한다. 공시체 개별 환경조건이 동일하게 되도록 해야 하며, 각 공시체는 20 mm이상의 간격을 유지하도록 한다. 공시체는 측면이 수직이 되도록 설치한다.

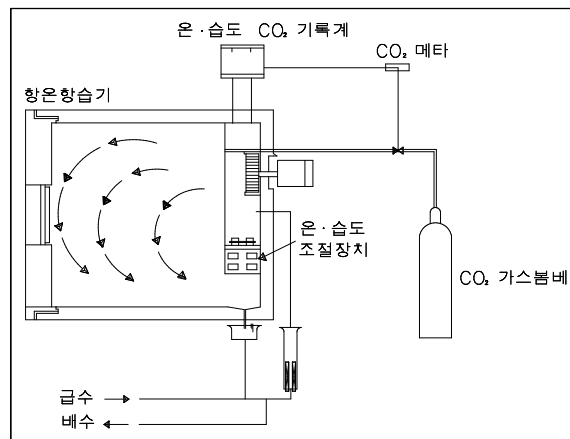


< 그림 3.24 > 중성화 깊이 측정위치

- 중성화 깊이 측정방법 : 측정면은 소정의 촉진기간에 달한 시점에서 공시체의 길이방향과 직각으로 공시체 단부에서 약 60 mm 위치에서 할열 또는 절단한 면으로 한다. 측정면의 준비 또는 측정방법은 KS F 2596의 측정방법에 따른다. 계측개

소는 1개 측면에 약 6 등분한 5 개소로 한다. 중성화 깊이의 측정위치의 예를 그림 5.3에 나타내었다. (측정은 촉진시험개시 후 촉진시기가 1, 4, 8, 13, 26주가 되면 행하며, 시험의 목적에 따라 시기는 변경가능하다.)

- 할렬면 또는 절단면의 실링 : 측정을 연속하는 공시체의 할렬면 또는 절단면은 실링을 해야 하며, 다음 측정시기에 다시 시험을 실시한다. 공시체를 시험기에 다시 넣을 때에는 시험기내에 정위치를 정하지 않고 넣든가, 또는 미리 정한 방법에 따라 위치를 변화하여 넣는다.



< 그림 3.25 > 촉진탄산화 시험기 개략도

⑪ 동결 융해

동해는 콘크리트 조직중 수분의 동결에 의해 생기며, 이와 같은 노화는 동결융해 작용의 반복에 의해 촉진된다. 이 때문에, 동해에 대한 저항성을 내동결융해저항성으로 지칭한다. 그러나, 장기적인 관점에서 동결융해작용의 반복은 필수조건이 아니며, 수분의 존재하에서 동결한다면 그 콘크리트는 동해를 입을 가능성이 있다.

자연환경아래에서 받는 동결융해의 반복회수는 한랭지에서는 일 년에 수번에서 백회를 넘는다. 그러나 동해의 작용은 반복회수만으로 결정되는 것은 아니며, 동결시의 최저온도, 물의 조건등의 영향도 크다. 시험은 KS F 2456 ‘급속동결융해 시험 방법’을 적용하였고 간략하게 소개하면 다음과 같다.

- 계산 : 시험에 사용되는 공시체는 각주 공시체로 하고 KS F 2403에 따라 공시체를 만들고 양생하여야 하며, 소정의 양생기간이 끝나면 즉시 공시체를 $6\pm 3^{\circ}\text{C}$ 의 상태로 옮겨, 동탄성계수를 측정 하여 무게를 알고 KS F 2437에 따라 측정한다.

공시체는 양생이 끝나는 시간부터 동결융해 사이클이 개시되는 기간까지 함수량이 변하지 않게 보호해야 한다. 동결융해 사이클의 조건은 표 3.5와 같으며, 본 실험에서는 B법으로 실시하였다.

< 표 3.5 > 동결융해 사이클 조건

시험법		최저온도	최고온도	융해시간 (1사이클공정)	1사이클 소요시간
A법	수중동결 수중융해법	$-18\pm 2^{\circ}\text{C}$	$4\pm 2^{\circ}\text{C}$	25% 이상	2~4시 간
B법	기중동결 수중융해법			20% 이상	



< 그림 3.26 > 동결융해 시험

사이클 중 동결상태의 초기에 융해수내에 공시체를 넣고 동결융해시험을 시작한다. 일정한 사이클 간격으로 융해상태에서 장치로부터 공시체를 꺼낸다. 다음에 바로 $6\pm 3^{\circ}\text{C}$ 의 온도조건하에서 동탄성계수 측정을 하고 무게를 잰 후 다시 시험장치 내로 옮긴다. 시험은 300 사이클의 동결융해작용을 받을 때까지 또는 공시체의 중량이 동결융해개시 직전의 중량이 75% 또는 상대동탄성계수가 60%로 될 때까지

시험을 계속한다. 동결융해 사이클이 계속될 수 없을 때는 동결상태로 공시체를 저장해야 한다.

⑫ 건조 수축(길이변화)

마이크로 캡슐을 혼입한 콘크리트의 건조수축율은 KS F 2424에 따라 콤퍼레이터 방법을 이용하여 측정하였다. 공시체는 100×100×400mm의 크기로 제작하여 일정 기간의 수중 양생 후 종료 후, 항온항습실에서 보관하면서 길이변화율을 측정하였으며, 길이변화 산출식은 다음과 같다.

$$\text{길이변화율(\%)} = \frac{x_0 - x_i}{L_0} \times 100$$

여기에서, x_0 : 기준 시점에서의 길이

x_i : i 시점에서의 길이

L_0 : 기준 길이

3.2 마이크로캡슐 혼화제의 특성

3.2.1 마이크로 캡슐 급결제(MCA)

① 응결시간

급결제는 일반적으로 알칼리프리계, 알루미늄네이트계, 실리케이트계로 구분하고 있으며, 제조사에 따라서 다소 차이는 있지만, 초결은 2분에서 4분사이에 일어나고, 종결은 12분에서 15분사이에 일어난다. 아래 표는 제조사에서 제시한 알루미늄네이트계 급결제의 응결시간을 조사한 것이다.

< 표 3.6 > 알루미늄네이트계 급결제 응결시간

	(ATTACK-L(AL))	(Sigunit LC)	비고
초결	3분 13초	4분 00초	세일콘
종결	13분 10초	13분 50초	시카 코리아

본 연구에서는 심물질을 코팅하기전에 심물질의 응결특성을 알아보기 위해서, 탄산리튬과 알루미늄네이트계 급결제의 초결과 종결을 측정하였다. 그중에서도 제조사

(세일론, 시카코리아)에서 제시한 알루미늄에이트계 급결제의 응결시간을 비교한 결과, 본 연구에서는 초결은 5분, 종결은 10분에 일어났으나, 제조사에서 제시한 초결은 3분과 4분 그리고 종결은 13분으로서 측정치와 다소 차이가 있는 것을 알 수 있다.

< 표 3.7 > 심물질(급결제, 촉진제) 응결시간

	탄산리튬	알루미늄에이트계 급결제	알루미늄에이트계 급결제 (제조사 측정치)
초결	6분	5분	3-4분
종결	22분	10분	13분

본 연구에서 심물질을 코팅하는 벽재물질는 주로 아크릴계 폴리머, 아크릴계와 실리카졸을 혼합한 물질과 규산나트륨과 전분 등을 사용했으며, 심물질은 분말인 탄산리튬과 액상인 알루미늄에이트계 급결제를 같이 사용하였다.

< 표 3.8 > 심물질과 벽재물질에 따른 응결시간(1차)

구분	심물질		벽재물질				응결 시간		비고
	탄산리튬	급결제 (Al_2OH_3)	AP700	AP500	AP900	AP10	초결	종결	
MCA-AP-1	47	23	20	-	-	-	9	18	
MCA-AP-2	50	25	15	-	-	-	5	17	
MCA-AP-3	52	28	10	-	-	-	6	17	
MCA-AP-4	55	30	5	-	-	-	5	8	
MCA-AP-5	52	28	-	10	-	-	-	-	
MCA-AP-6	47	23	-	-	20	-	-	-	
MCA-AP-7	50	25	-	-	15	-	-	-	
MCA-AP-8	52	28	-	-	10	-	-	-	
MCA-AP-9	55	30	-	-	5	-	-	-	
MCA-AP-10	47	23	-	-	-	20	7	14	
MCA-AP-11	50	25	-	-	-	15	5	12	
MCA-AP-12	52	28	-	-	-	10	4	16	
MCA-AP-13	55	30	-	-	-	5	7	17	

우선적으로 심물질 투입량을 탄산리튬이 47-55%, 급결제를 23-30%범위로 하고, 벽재물질의 종류와 양을 달리하면서 시험을 실시하였다. 아래 표는 심물질의 양과 벽재물질의 종류에 따른 마이크로캡슐 혼화제의 구성비를 표시하고, 그에 따른 응결시험을 측정한 것이다. 심물질과 벽재물질에 따라 다소 차이는 있으나, 응결시간은 초결이 4분에서 9분사이이고, 종결은 8분에서 18분인 것을 알 수 있다. 따라서 마이크로캡슐 혼화제가 일반적으로 많이 사용하는 촉진제 및 급결제에 비해서 초결과 종결시간의 차이가 크지 않으므로, 마이크로캡슐이 그 기능을 충분히 발휘하지 못하는 것을 알 수 있다.

< 표 3.9 > 심물질과 벽재물질에 따른 응결시간(2차)

구분	심물질		벽재물질					응결시간		비고
	탄산리튬	급결제 (Al ₂ OH ₃)	AP300	AP50	AP100	Starch	규산나트륨	초결	종결	
MCA-APSS-1	45			25	-		30	23	-	
MCA-APSS-2	-	33		-	-	67	-	-		
MCA-APSS-3	-	27		-	-	53	20	5	5	
MCA-APSS-4	-	2		-	20	43	16	21	-	
MCA-APSS-5	-	27		-	-	53	20	8	88	
MCA-APSS-6	-	21		20	-	43	20	13	28	
MCA-APSS-7	-	33	-	-	-	47	20	-		
MCA-APSS-8	-	27	20	-	-	37	16	4	6	
MCA-APSS-9	-	25	20	-	-	5	8	4	11	
MCA-APSS-10	77	-	15	-	-		8	16	46	

두 번째 단계에서는 첫 단계와 다르게, 심물질을 코팅하는 벽재물질에 규산나트륨과 전분을 추가하고, 심물질은 탄산리튬과 급결제를 분리해서 각각 마이크로캡슐 혼화제를 제조하였으며, 탄산리튬은 45%, 77%을 사용하고, 급결제는 3%에서 33%까지 다양한 비율로 혼합하였다.

전반적으로 첫 번째 단계에서 제시한 측정결과와 유사하지만, 일부 배합에서 마이크로캡슐 혼화제의 초결과 종결이 길어진 것을 알 수 있다.(초결과 5-23분, 종결과 5-88분)

세 번째 단계에서는 벽재물질인 아크릴계 에멀전의 종류를 다양화하고, 심물질인 탄산리튬과 급결제를 함께 사용하는 방법을 채택해서 마이크로캡슐 혼화제를 제조하였다. 응결시간을 측정한 결과, 초결은 6분에서 80분 사이, 종결은 29분에서 113분 사이에서 일어난 것으로 측정되었다. 따라서 첫 번째와 두 번째 단계에서 측정한 것보다 응결시간이 현저히 길어진 것을 알 수 있다.

< 표 3.10 > 심물질과 벽재물질에 따른 응결시간(3차)

구분	심물질		벽재물질					물성치		비고
	탄산리튬	급결제 (Al_2OH_3)	AP700	AP900	AP10	AP100	규산나트륨	초결	종결	
MCA-APS-1	39	17	17	-	-	-	17	8	41	
MCA-APS-2	39	17	-	-	17	-	17	6	29	
MCA-APS-3	40	20	-	17	-	-	15	19	62	
MCA-APS-4	71	-	-	-	-	-	29	40	113	
MCA-APS-5	60	-	-	-	-	-	40	80	-	
MCA-APS-6	60	-	-	-	-	-	40	49	-	
MCA-APS-7	51	-	-	-	-	15	34	-	-	
MCA-APS-8	47	-	-	-	-	14	39	27	85	

세 번째 단계의 시험결과 중에서 MCA-APS-3, MCA-APS-4, MCA-APS-8 배합의 응결시간이 다른 마이크로캡슐 혼화제에 비해 길어짐으로서, 본 연구 목표에 근접하는 것을 알 수 있었다. 응결시간은 1차와 2차로 구분해서 시험을 실시하였으며, 초결은 13분에서 45분사이에 일어나고, 종결은 54분에서 123분사이에 일어났으며, 1차와 2차시험의 초결과 종결이 크게 차이가 없는 것을 알 수 있다.

일반적으로 급결제의 혼입량이 5%미만인 경우에는 응결시간 감소효과가 미비하기 때문에 급결제의 혼입량을 5%, 7%, 9%로 달리하면서 응결시간에 미치는 영향

을 관찰하였다. 초결은 혼입량에 따라서 5분에서 8분까지 감소하였으나, 종결은 혼입량이 7%가 넘어가면 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

< 표 3.11 > 급결제 응결시간

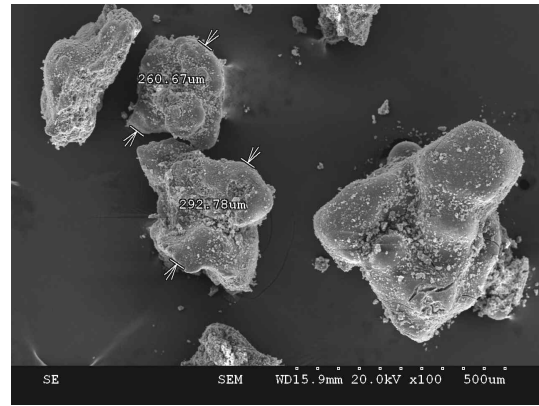
구분		초결(분)	종결(분)	비고
MCA-APS-3	1차	19	62	마이크로 캡슐 혼입량 5%
	2차	13	54	
MCA-APS-4	1차	40	123	
	2차	45	118	
MCA-APS-8	1차	27	85	
	2차	24	76	

< 표 3.12 > 마이크로캡슐 혼입량에 따른 응결시간

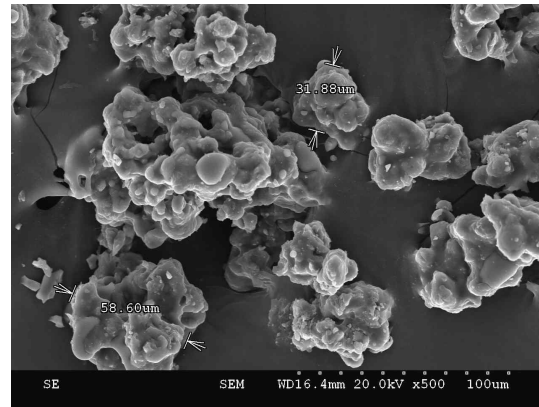
구분		초결(분)	종결(분)	비고
MCA-APS-3	5%	15	58	
	7%	13	49	
	9%	10	50	
MCA-APS-4	5%	43	120	
	7%	39	105	
	9%	35	104	
MCA-APS-8	5%	26	81	
	7%	22	70	
	9%	19	72	

② 캡슐 급결제의 형상

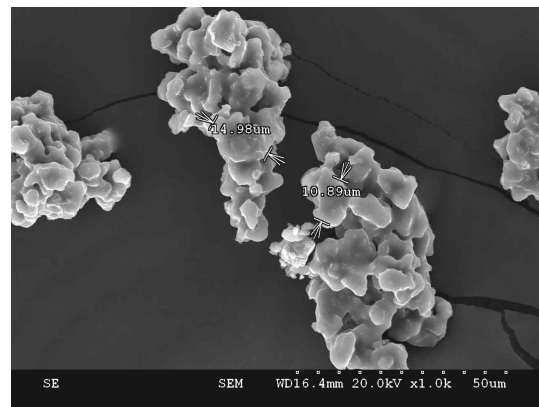
급결제의 형상을 파악하기 위해서 현미경 및 SEM 촬영을 하였다. 각 모양의 형태를 이루고 있으며, 크기는 수 μm 에서 수십 μm 의 입자 크기인 것으로 관찰되었다. 일반적으로 화학적 제법에 의한 급결제는 완전한 구형을 나타내고 있는 것에 비해서 모르타르, 콘크리트에 적용하기 위해서 유동층 공정기를 사용하여 대량 제조한 급결제는 완전한 구형보다는 서로 응집되어 있는 형태를 보이고 있다. 아래 그림에 급결제에 대한 현미경사진과 SEM 관찰 결과이다.



< 그림 3.27 > MCA-APS-3 형상



< 그림 3.28 > MCA-APS-4 형상

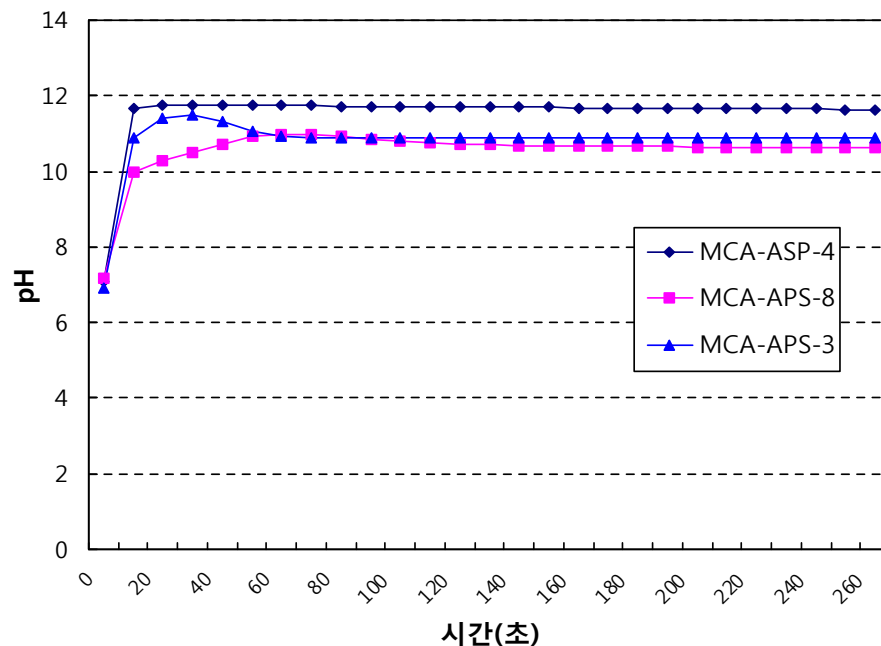


< 그림 3.29 > MCA-APS-8 형상

③ 캡슐 급결제 Release Point

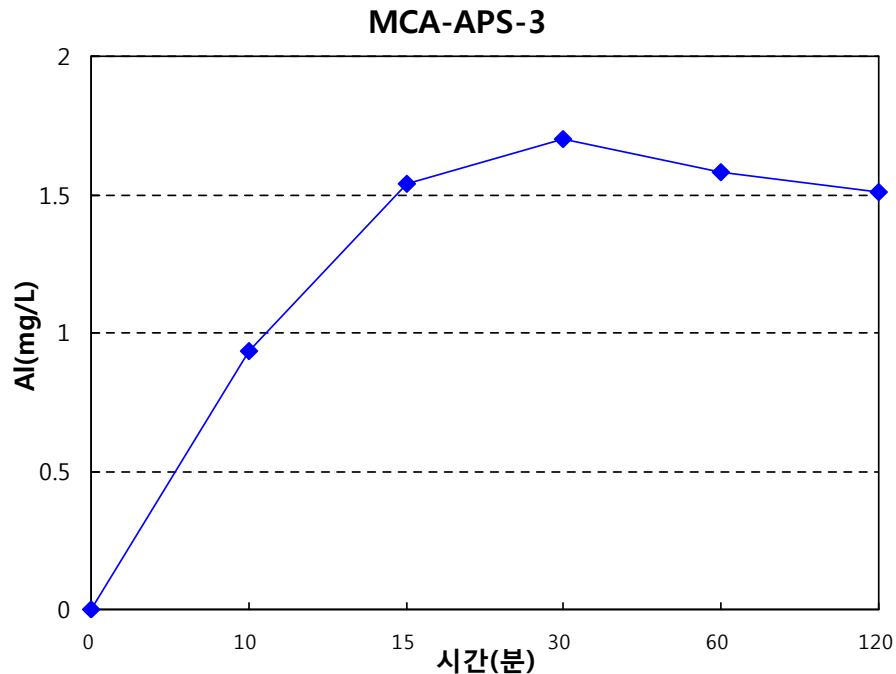
급결제의 방출 속도를 분석하기 위해 마이크로 캡슐 혼화제의 pH 경시변화와 Al 성분의 용출 속도를 평가하였다.

pH농도는 측정을 시작한후에 약 20초동안 급격히 증가하다가, 그 이후로는 pH가 11-12사이를 지속적으로 유지하는 것을 알 수 있다. 이는 Sodium Silicate 의 가수분해에 의한 것으로 Na_2SiO_3 가 물과 반응하여 NaOH를 생성함으로써 용액의 pH를 강알칼리가 되는 것으로 판단된다. 따라서 강알칼리성으로 수용성 고분자에 의해 둘러싸인 심물질(탄산리튬, 알루미늄에이트계)의 방출에 따른 pH의 변화를 관찰할 수 없었다. 아래 그림에 pH 경시변화를 보인다.



< 그림 3.30 > 급결제의 pH 경시변화

pH 경시변화의 분석에서 심물질의 방출속도를 판단할 수 없기 때문에 심물질의 주성분인 Al 성분에 대한 용출속도를 측정하였다. 용출 속도 측정을 위해 용매와 용질의 비를 1:10으로 하여 마그네틱 스테러로 교반하면서 일정 시간마다 용액을 채취하여 거름종이로 걸러 용질을 제거한 다음, 거른 용액에 대하여 Al 양을 측정하였다. 측정결과를 아래 그림에 보인다.



< 그림 3.31 > MCA-APS-3 Al 용출시험 결과

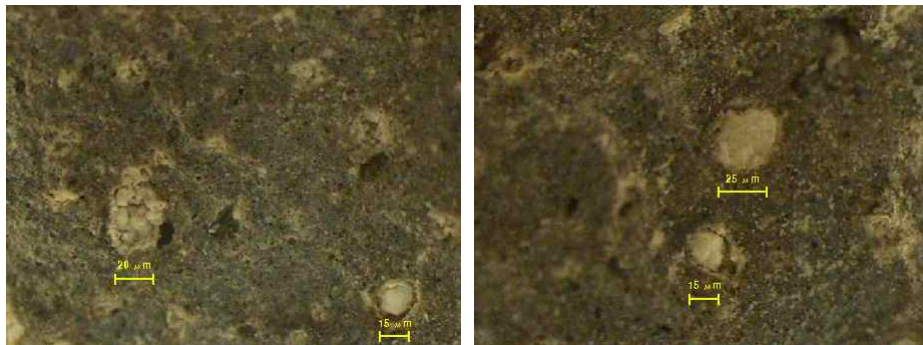
그림에서 보는 바와 같이 10분이 경과하면서 Al 용출량이 급격히 증가하고 있으며, 30분이 되면 Al 용출량이 가장 많았다. 이러한 결과를 바탕으로 심물질을 코팅하고 있는 캡슐 소재는 10분 이후부터 빠른 속도로 심물질을 방출하기 시작하는 것으로 판단된다.

④ 캡슐 급결제의 분산성과 안정성

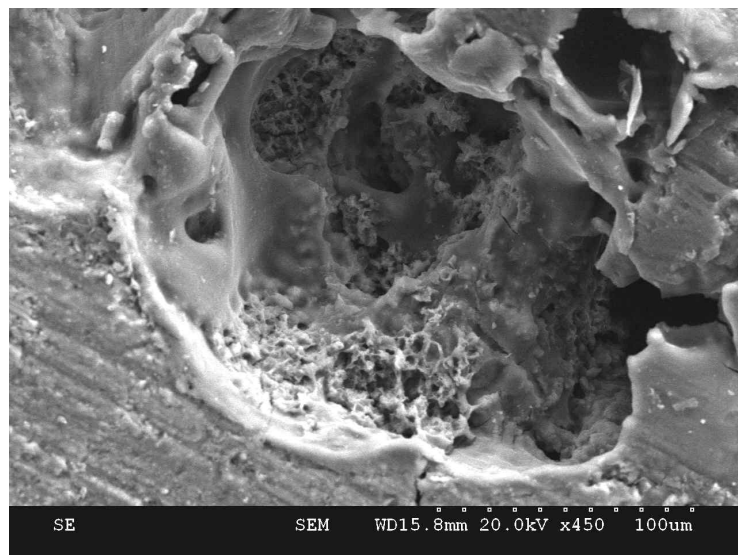
급결제를 시멘트에 적용했을 때, 캡슐의 분산성과 안정성에 대하여 분석하기 위하여 시멘트 페이스트 혼합기의 속도를 자전 285rpm, 공전을 125rpm으로 조절하여 캡슐 분산성과 혼합 후의 안정성을 검토하였다.

급결제 혼합 후 양생된 시멘트 공시체를 파괴하여 그 파단면을 관찰한 사진과 현미경 사진을 아래에 보인다.

입자의 크기는 가장 큰 MCA-APS-3의 경우는 아래 그림에서 보는 바와 같이 시멘트 페이스트 내에서 잘 분산되어 있는 상태로 분산성이 가장 양호 하였으며, 캡슐이 서로 응집된 경우도 거의 관찰되지 않았다. 아래 SEM 사진에서 캡슐의 흔적을 발견할 수 있었다.

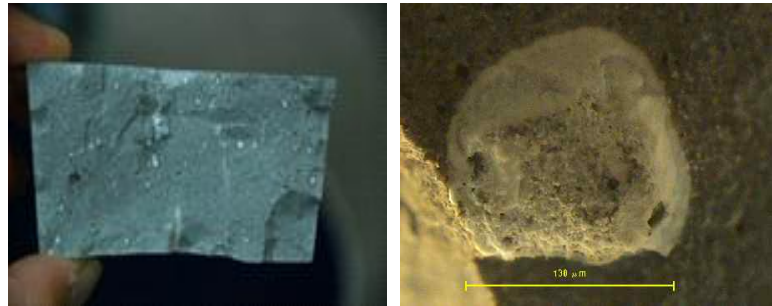


< 그림 3.32 > MCA-APS-3 분산성 & 안정성



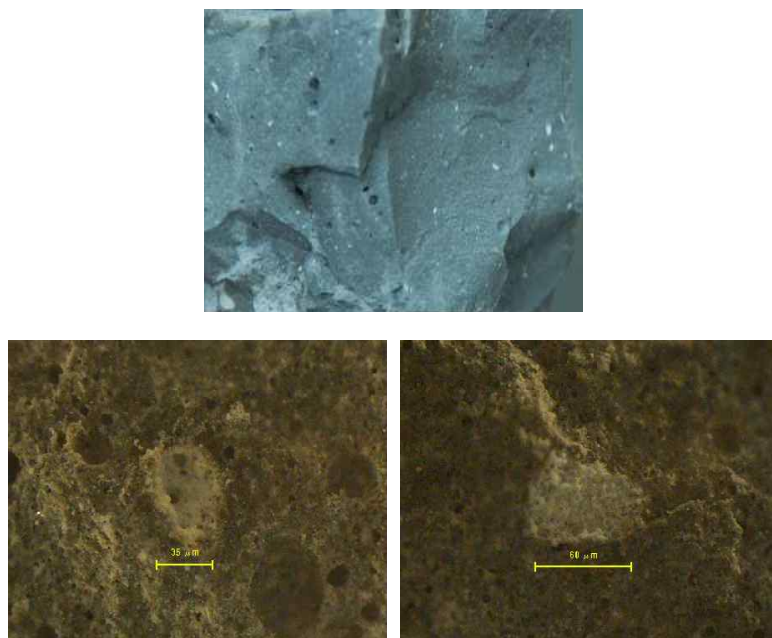
< 그림 3.33 > MCA-APS-3 SEM 사진

MCA-APS-4의 현미경 사진을 보면 캡슐이 시멘트와 혼합된 후 물에 해리되어 서로 응집되어 있는 상태를 확인할 수 있었다. APS-4의 분산성이나 안정성은 양호한 것으로 판단된다. 그러나 응집하는 현상은 개선해야 할 것으로 보인다.



< 그림 3.34 > MCA-APS-4 분산성 & 안정성

가장 입자가 작았던 MCA-APS-8 캡슐은 아래 그림에서 보는 바와 같이 분산성은 3개의 캡슐 혼화제 중에서 중간 정도이었으며, 응집 현상도 크게 관찰되지 않았다.



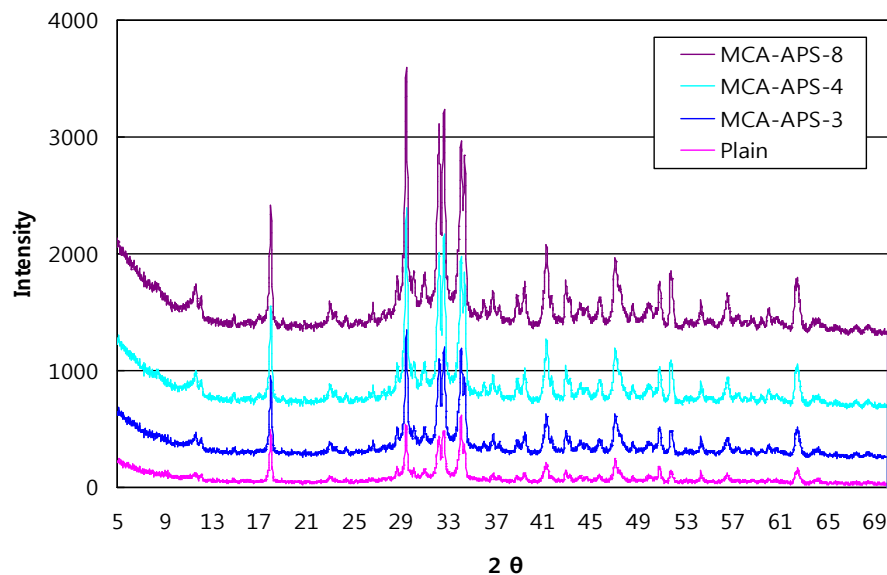
< 그림 3.35 > MCA-APS-8 분산성 & 안정성

⑤ 캡슐 급결제 수화생성물 분석

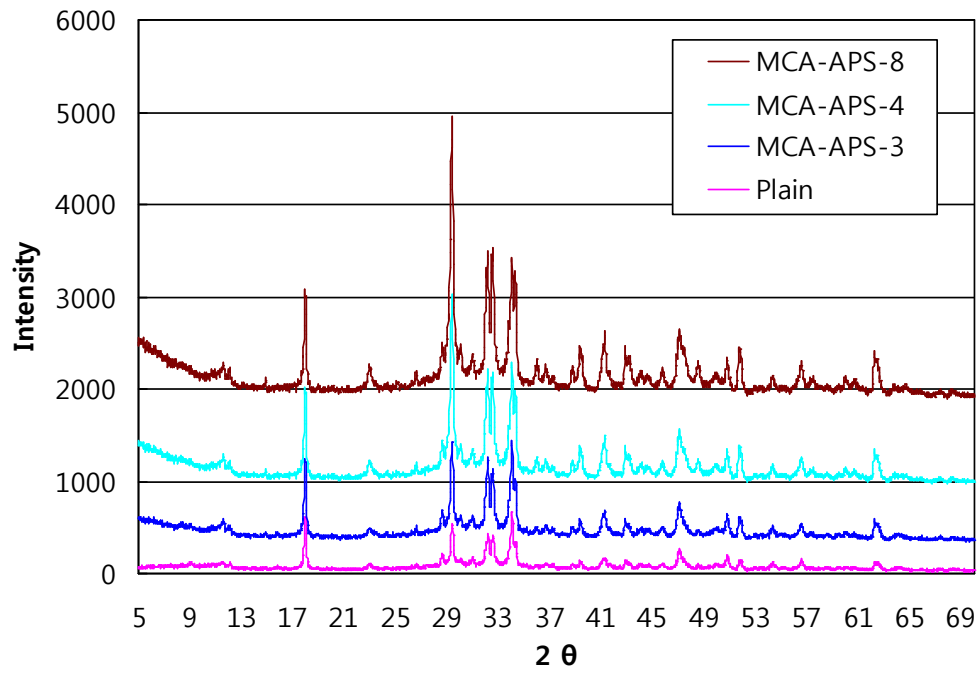
X-ray 회절 분석 결과 Plain과 급결제를 적용한 시멘트 페이스트의 수화생성물에는 피크 강도(Intensity) 외에는 거의 차이를 보이지 않고 있다. 급결제를 적용한 경우 3일부터 수산화칼슘에 해당하는 약 18도, 34도(2θ deg.)의 피크 강도가 Plain보다 강한 것으로 보아 마이크로 캡슐의 심물질이 수화초기부터 관여하여 시멘트의 수화반응을 촉진하고 있는 것으로 판단된다.

7일, 28일 경과된 시편에서도 3일과 비슷한 형태의 피크 강도를 나타내고 있다. 이는 탄산리튬, 알루미늄에이트의 수화 촉진에 의한 수산화칼슘의 피크가 Plain보다 강하고 나타나고 있다.

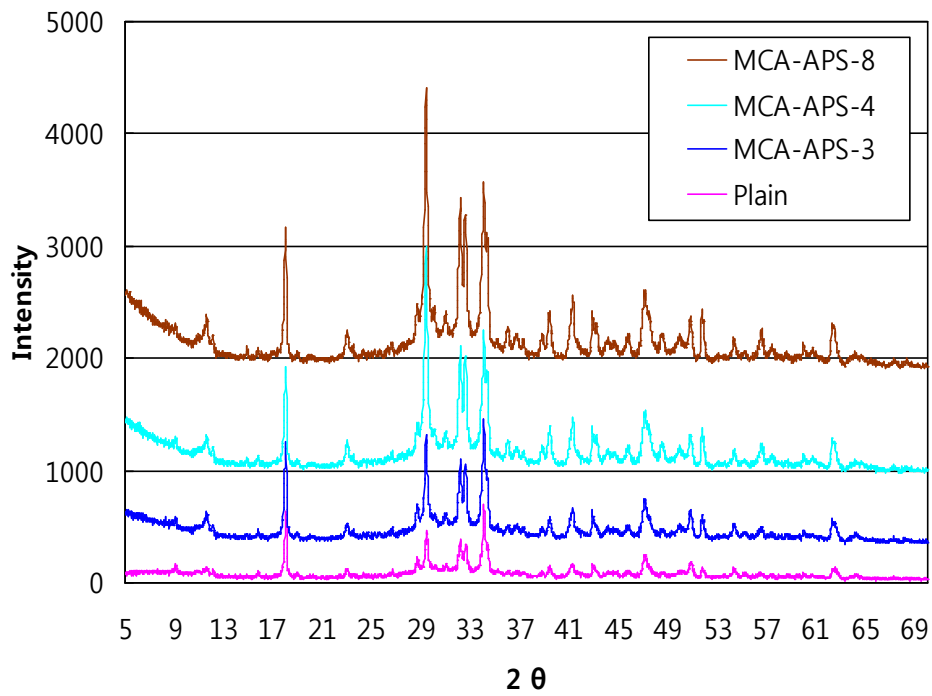
X-ray 회절분석 결과 수산화칼슘의 생성량은 급결제나 촉진제의 사용으로 인하여 크게 영향을 받는 것으로 판단된다. 수산화칼슘은 칼슘실리케이트상(C_2S , C_3S)의 주요 수화생성물인 C-S-H겔의 CaO/SiO_2 비가 칼슘실리케이트 상의 CaO/SiO_2 비(3:1, 2:1) 보다 작기 때문에 과포화 상태로 존재하는 Ca^{2+} 이온이 OH^- 이온과 결합하여 생성되는 사실을 고려하면 C_2S 및 C_3S 의 수화반응 역시 급결제의 영향을 받는 것으로 생각된다.



(a) 3일



(b) 7일



(c) 28일

< 그림 3.36 > 마이크로 캡슐 적용 시멘트 X선 회절분석 결과

⑥ 캡슐 급결제를 적용한 모르타르 압축 강도

캡슐의 종류에 따른 압축강도 변화를 알아보기 위해서, 모르타르 공시체를 만들어서 시험을 실시한 결과, 급결제를 혼입한 모르타르의 압축강도가 약 17.0MPa까지 감소하는 것으로 관찰되었다. 특히 MCA-APS-8가 다른 두가지(MCA-APS-3, MCA-APS-4)보다 압축강도가 낮은 것을 알 수 있다.

< 표 3.13 > 급결제를 적용한 모르타르 압축강도

단위 : MPa

재 령	Plain	MCA-APS-3	MCA-APS-4	MCA-APS-8
3일	28.8	24.3	22.2	21.7
7일	32.5	27.2	24.2	23.1
28일	37.8	30.0	28.3	26.3

급결제의 혼입량에 따른 압축강도 변화를 보기 위하여 혼입률을 5%에서 9%까지 변화하면서 압축강도를 시험하였다. 시험결과에 의하면 혼화제의 양이 증가 할수록 강도가 감소하고, 초기강도는 혼화제가 증가함에 따라서 급격히 증가하는 것을 알 수 있다(특히 MCA-APS-4가 급결제의 양이 증가할수록 다른 배합에 비해서 초기 강도가 감소). 이에 대한 시험결과는 아래 표와 같다.

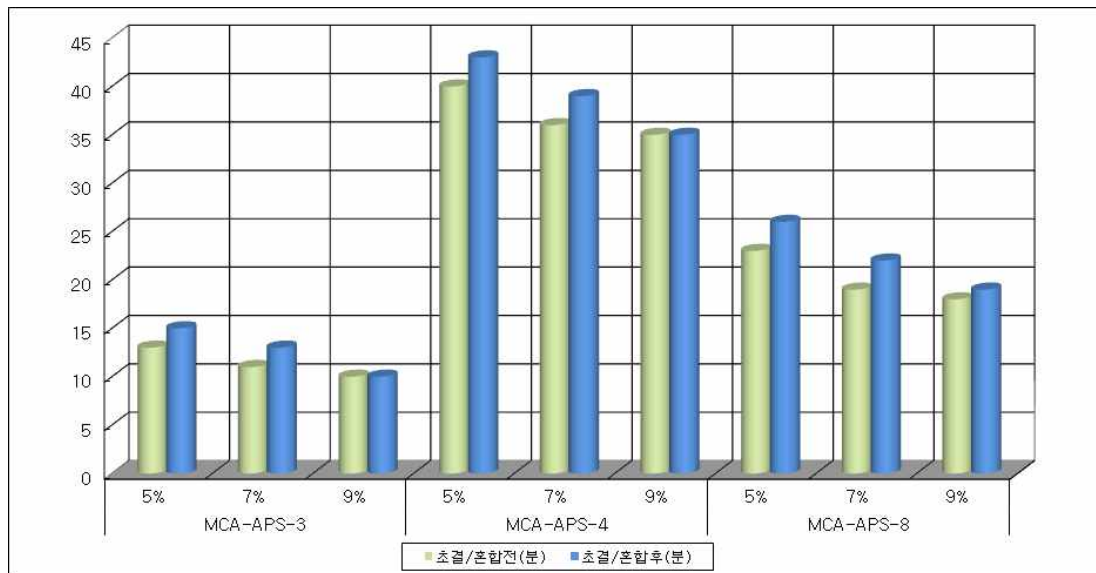
< 표 3.14 > 캡슐 급결제의 첨가량에 따른 강도 변화

단위 : MPa

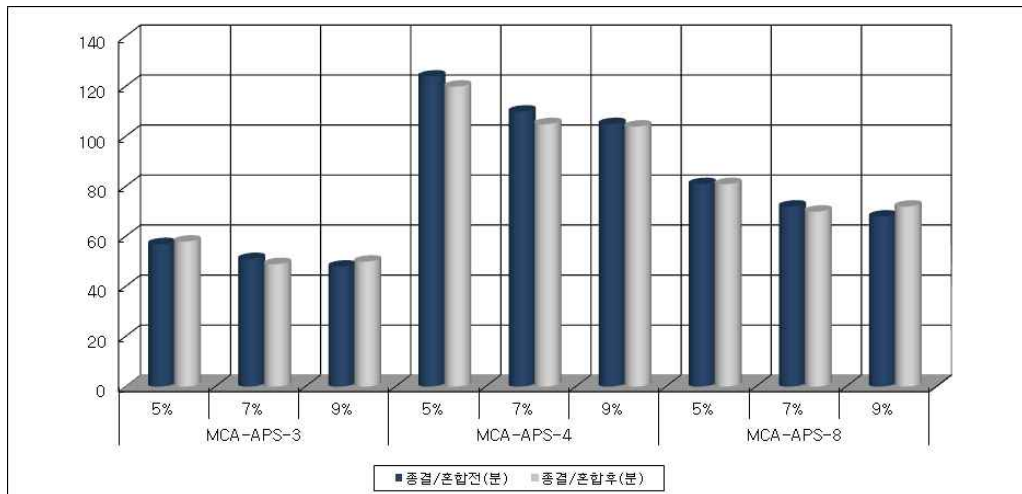
재 령	Plain	MCA-APS-3			MCA-APS-4			MCA-APS-8		
		5%	7%	9%	5%	7%	9%	5%	7%	9%
3일	28.8	24.3	14.6	11.4	22.2	12.9	9.4	21.7	14.1	10.6
7일	32.5	27.2	14.4	13.4	24.2	15.4	13.3	23.1	12.9	11.7
28일	37.8	30.0	25.6	23.9	28.3	25.6	22.9	26.2	22.2	20.5

⑦ 캡슐 급결제의 내충격성

콘크리트은 반제품으로서 현장에서 사용할 수 있도록 하기 위해서 레미콘에서 시멘트, 골재 및 각종 혼화제를 투입해서 믹서기로 믹스를 하고, 믹스된 콘크리트를 현장에 운반하고 타설을 한다. 따라서 콘크리트 생산과정에서 믹서에 투입되는 마이크로캡슐 혼화제가 다른 혼합물 및 믹서로 인해서 충격이 가해지고, 이러한 믹싱 과정에서 마이크로캡슐 혼화제의 벽재물질이 깨어지거나, 파손되는 정도를 알아보기 위해서 본 연구에서는 내충격성 시험을 실시하였다. 그림 3.37은 내충격성 시험 결과를 나타낸 것으로 급결제를 포함하는 폴리머 모르타르의 초결 및 종결시간은 거의 차이가 없는 것을 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 개발한 급결제(마이크로캡슐 혼화제)는 충격에 대한 저항성이 우수한 것을 알 수 있다. 그리고 혼화제를 사용하는 현장에서 캡슐을 혼합하고, 믹싱하며, 운반하는 과정에서 마이크로캡슐 벽재물질의 손상없이 혼화제 성능을 충분히 발휘할 수 있을 것으로 예상된다.



< 그림 3.37 > 초결시험 결과



< 그림 3.38 > 종결시험 결과

⑧ 콘크리트 압축강도

급결제를 평가하기 위해서 예비 시험중에서 성능이 제일 우수한 배합을 3개 선정해서, 급결제가 콘크리트에 미치는 연구를 진행하였다.

< 표 3.15 > 콘크리트 배합표

구분	배합 조건		단위재료량(kg/m ³)				캡슐 혼화제 (/C)	슬럼프 (cm)
	S/A (%)	W/C (%)	물	시멘트	잔골재	굵은 골재		
Plain	47	50	165	330	850	970	-	12
MCA-ASP-3							5%	10
MCA-ASP-4	47	50	165	325	850	970	5%	8
MCA-ASP-8								12.5

굳지 않은 콘크리트의 슬럼프를 보면 MCA-APS-4의 경우가 슬럼프가 가장 작았으며, MCA-APS-3의 경우도 Plain 대비 약간 슬럼프 저하를 나타내고 있다. MCA-APS-8의 경우는 Plain과 비교하여 거의 유사한 슬럼프를 나타내고 있었다.

이러한 콘크리트 배합으로 콘크리트 공시체를 제작하여 1일, 3일, 7일, 28일 강도를 측정하였다. 강도 측정결과 1일 강도는 마이크로캡슐 급결제의 작용으로

MCA-APS-3이 11.3MPa, MCA-APS-4가 12.5MPa의 압축강도를 보이고 있어 Plain의 10.1MPa 보다 큰 압축강도를 나타내고 있다.

그러나 이러한 강도 경향은 3일이 되면 역전되어 Plain의 압축강도가 19.3MPa임에 비하여 MCA-APS-3이 18.3MPa, MCA-APS-4가 16.4MPa, MCA-APS-8이 15.2MPa의 강도값을 나타내어 마이크로 캡슐을 적용한 모든 콘크리트에서 Plain보다 낮은 강도값을 나타내고 있다. 이러한 경향은 7일, 28일에도 동일하게 나타나고 있다.

KS F 2782(숏크리트용 급결제)에서는 급결제에 대한 품질기준으로서 응결시간은 초결(5분 이내), 종결(15분 이내)로 규정하고 있으며, 압축강도는 1일 9.0MPa 이상, 28일 압축강도비로 Plain 대비 75%이상으로 되어 있다.

< 표 3.16 > 급결제를 적용한 콘크리트 압축강도 실험결과

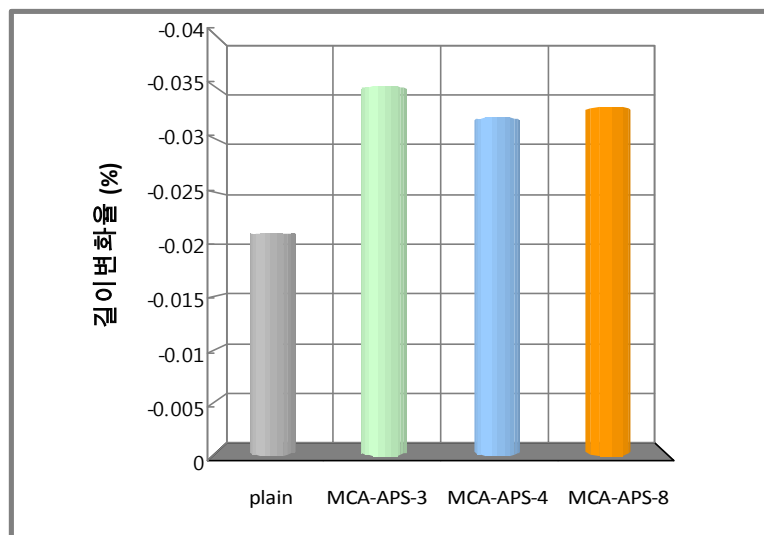
구분	1일	3일	7일	28일
Plain	10.0	18.4	23.2	36.2
	10.1	19.2	25.4	34.7
		20.4	24.7	36.3
평균	10.1	19.3	24.4	35.7
MCA-APS-3	11.2	18.1	21.5	29.4
	11.5	18.4	21.6	28.4
		18.3	20.5	28.9
평균	11.3	18.3	21.2	28.9
MCA-APS-4	12.6	16.3	18.4	27.5
	12.3	16.5	17.8	26.7
		16.4	18.3	26.9
평균	12.5	16.4	18.2	27.0
MCA-APS-8	8.3	14.9	17.4	27.5
	8.5	15.3	16.7	27.8
		15.4	18.0	28.2
평균	8.4	15.2	17.4	27.8

최종적으로는 3가지 Type의 급결제(마이크로캡슐 혼화제) 중 MCA-APS-3과 MCA-APS-4가 초기강도와 28일 강도는 KS F 2782의 품질기준을 만족하고 있는 것으로 나타났다.

이러한 시험결과로부터 급결제의 사용에 따라 시멘트 수화반응의 촉진으로 초기 강도는 확보되나, 급속한 수화반응으로 수화조직이 치밀하게 생성되지 않기 때문에 강도가 저하되는 것으로 판단된다.

⑨ 길이변화율

급결제를 콘크리트에 사용하기 위해서는 구조물 설계시에 반영되는 역학적 특성중에서 압축강도를 비롯해서 건조수축으로 인한 길이변화율이 중요한 항목 중에 하나이다. 본 연구에서 개발된 마이크로캡슐 혼화제의 길이변화율을 알아 보기위해서 MCA-APS-3, MCA-APS-4, MCA-APS-8를 함유한 콘크리트의 길이변화율을 측정한 결과, 마이크로캡슐 혼화제를 포함한 콘크리트배합이 마이크로캡슐 혼화제를 포함하지 않은 배합보다 다소 길이변화율이 높은 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 마이크로캡슐 혼화제(급결제)를 포함한 콘크리트의 조직이 수화물 생성초기에 급격히 수화반응을 하면서, 시간이 지남에 따라서 수화물 생성이 줄어들고, 그 결과로 콘크리트 내부에 공극이 Plain 보다 많이 생성된 것이 길이변화율에 영향을 미친 것으로 예상된다.

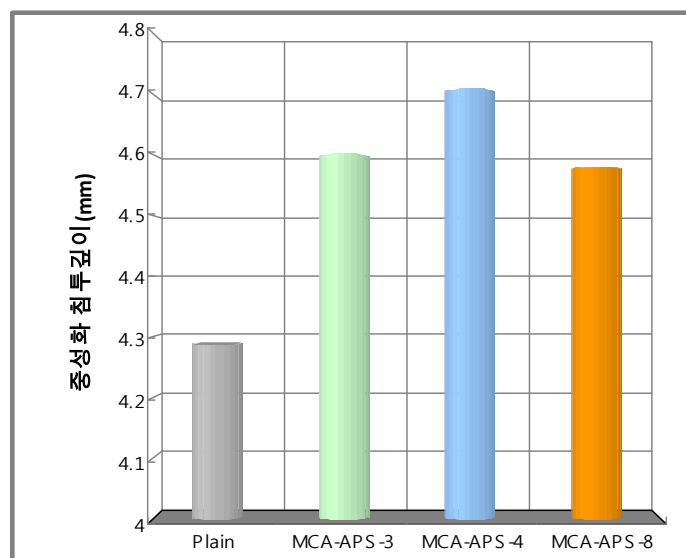


< 그림 3.39 > 길이변화율 시험 결과

⑨ 탄산화

콘크리트 구조물의 내구성에 중요한 영향을 미치는 탄산화 시험결과를 아래 그림에 보인다. 콘크리트 구조물 외부로부터 CO_x 가스가 철근피복 이상의 두께로 침투해서, 철근 주위에 있는 콘크리트를 탄산화하면서 철근주위에 형성된 부동태 피막을 파괴되고, 철근이 부식을 할 수 있는 환경으로 바뀌게 된다. 결과적으로 철근 부식으로 인해서 콘크리트 구조물의 안전성을 위협할 수 있다. 따라서 시간에 따른 탄산화 깊이는 내구성을 나타내는 중요한 지표로 활용된다.

마이크로캡슐 혼화제를 혼입한 콘크리트의 탄산화 시험 결과, MCA-APS-3이 약 4.61mm, MCA-APS-4가 4.72mm, MCA-APS-8이 4.58mm로 Plain 4.28mm보다 약 0.3-0.4mm 깊이 탄산화가 이루어진 것으로 나타났으나, 콘크리트의 피복두께를 고려하면 무시할 있는 탄산화 깊이이다.

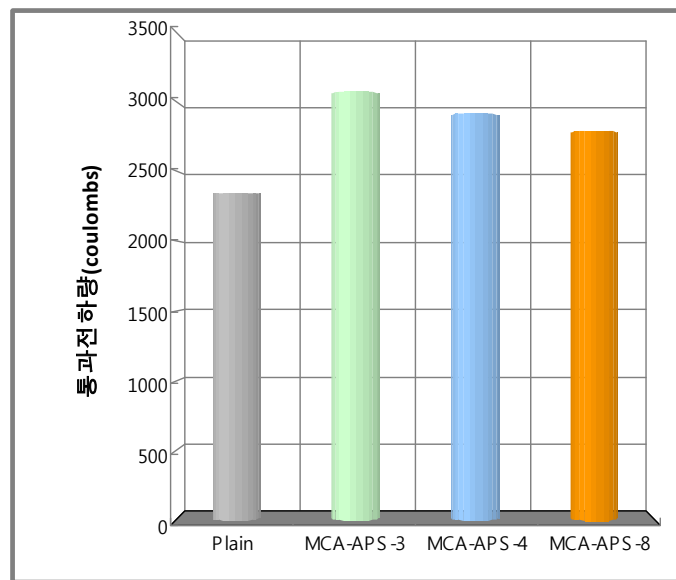


< 그림 3.40 > 탄산화 시험 결과

⑩ 염소이온 확산 계수

염해란 콘크리트 중에 염화물이 존재하여 강재가 부식함으로써 콘크리트 구조물에 손상을 끼치는 현상을 말한다. 밀실한 콘크리트 중에서는 알칼리성이 높아 강재 표면에 치밀한 부동태막(두께 $20\sim60\mu\text{m}$)이 생겨 일반적으로 강재는 부식하기 어렵다. 콘크리트 중에 염소이온 Cl^- (염화물 이온)이 일정량 이상 존재하면 부동태피막은 부분적으로 파괴되어 강재는 부식하기 쉽게 된다.

콘크리트 내구성을 측정하는 방법중에 하나는 콘크리트 내부의 공극 크기와 개수 그리고 공극의 상호 연결정도를 측정해서 예측이 가능하다. 특히 내구성에 가장 큰 영향을 미치는 상호 연결된 공극(모세관 공극)을 측정하기 위해서 염소이온 투수계수 시험을 많이 활용하고 있다. 마이크로캡슐 혼화제를 함유한 콘크리트의 염소이온 투수계수 시험 결과를 아래에 보이며, 시험 결과 Plain 보다 마이크로캡슐 혼화제를 혼입한 콘크리트의 통과전하량이 다소 높아서, 마이크로캡슐 혼화제를 혼입한 콘크리트 내부에 공극량이 다소 많은 것으로 나타났다.



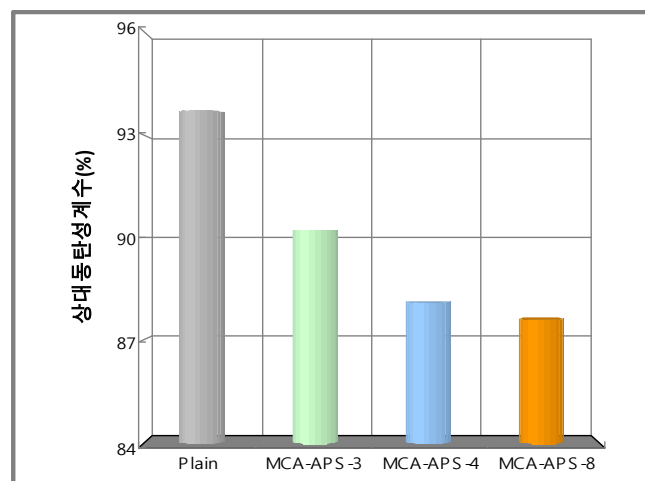
< 그림 3.41 > 염화물 확산 계수 실험 결과

⑪동결융해

콘크리트에 함유되어 있는 수분이 동결하면 수분의 동결팽창(9%)에 해당하는 수분이 콘크리트중을 이동하여 그때 생기는 수압이 콘크리트의 파괴를 가져온다. 특히 콘크리트의 응결이 끝난 후나 아직 충분히 강도가 발현되지 않는 시기에 동결한 경우, 즉 프레쉬 콘크리트가 초기동해를 입은 경우는 콘크리트 중의 자유수의 동결에 의한 팽창에 의하여 콘크리트는 큰 체적팽창을 일으켜 그때의 조직의 이완이나 파괴 때문에 경화 후의 콘크리트 강도, 수밀성, 내구성 등은 현저히 저하한다.

콘크리트의 초기동해에 대한 저항성은 강도, 함수량, 연행공기량, 기포의 크기와 분포에 따라 다르나 일반적으로 압축강도가 4MPa 이상이 되면 동해를 받지 않는다.

국내와 같이 사계절이 뚜렷하고, 겨울의 온도가 영하로 많이 떨어지는 경우에는 콘크리트 내부의 공극에 존재하는 물이 얼어서 팽창하는 경우가 자주 발생하고 있다. 특히 겨울에 기온이 현저히 떨어지는 경우에는 그 다음 해에 봄에 콘크리트가 동결 및 융해로 많은 손상을 입는다. 동해로 인한 콘크리트 구조물의 손상을 예측하기 위한 동결융해 시험결과는 아래 그림과 같다. Plain의 동탄성계수가 마이크로캡슐 혼화제를 혼입한 콘크리트보다 높으므로 동해에 대한 저항성이 조금 우수한 것으로 나타났다.



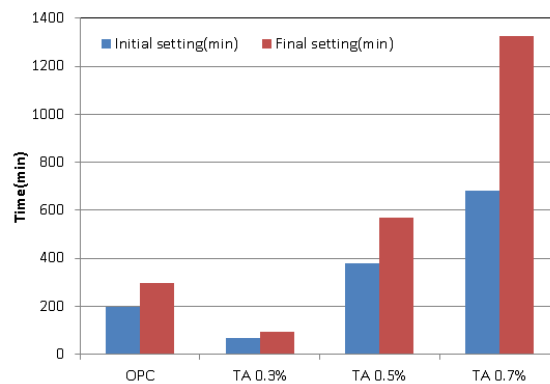
< 그림 3.42 > 동결융해 저항성 실험 결과

3.2.2 마이크로캡슐 지연제(MCR)

① 응결시간

심물질로 사용된 주석산(Tartaric Acid, 이하 TA라 함)에 대하여 첨가량 0.3%, 0.5%, 0.7%로 변화시켜 응결시간 변화를 관찰하였다. 시험 결과를 다음 그림에 보인다. 시험 결과를 보면 0.3% 첨가시에는 무첨가의 경우에 비해 응결시간이 매우 촉진되는 결과를 보이고 있다. 이는 시멘트 성분 중 급결 작용을 일으키는 C_3A 수화에 관계된 것으로 수화온도 측정 결과에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

0.5%, 0.7% 첨가시에는 무첨가보다 지연된 응결시간을 보이고 있으며, 이러한 시험결과를 토대로 단독으로 사용시 응결지연제인 TA의 적정 첨가량은 0.3~0.5%인 것으로 추정할 수 있다.



< 그림 3.43 > Tartaric Acid 첨가량에 따른 응결시간 변화

지연제를 혼입한 마이크로캡슐 혼화제 시제품의 성능을 알아보기 위해서 벽재물 질은 첫 번째로 팜유를 사용해서 코팅을 하였다. 팜유의 지방산 조성의 특징은 포화지방산인 팔미틴산(C16:0 : Palmitic acid)의 함량이 약 45%, 불포화지방산으로는 올레인산(C18:1 :Oleic acid)이 약 35%정도 함유되어 있고, 리놀레산이 약 10%정도로서 액상 식물유에 비해 적다. 팜유는 식물성 유지이면서 그 지방산 조성은 포화 지방산과 불포화지방산의 비율이 약 1:1로서 우지, 돈지 등의 동물성 유지와 비슷한 반고체지(半固體脂)이며, 우지, 돈지와 비교시 고체지 함량이 저온부에서는 높고 고온부에서는 낮으므로 가소 범위가 좁은 성질을 가지고 있는 제품을 일신웰스에서 생산하는 제품을 사용하였다. 제조된 1차 시제품(MCR-P)에 대한 응결시간 시

험 결과를 아래 표에 나타내었다.

시험결과에서 볼 수 있듯이, 첨가량에 따라 일정한 응결 특성을 나타내지 못하고 있다. 0.3% 첨가에 있어서 0.5%나 0.7%에 비하여 지연된 응결시간을 보이고 있는 것은 특이한 사항이다.

< 표 3.17 > 마이크로 캡슐 지연제(MCR) 1차 응결 시험 결과

구분	첨가량	SST(min)	EST(min)	비고
MCR-P-03	0.30%	190	577	
MCR-P-05	0.50%	90	220	
MCR-P-07	0.70%	150	280	
MCR-P-10	1.00%	1105	1765	

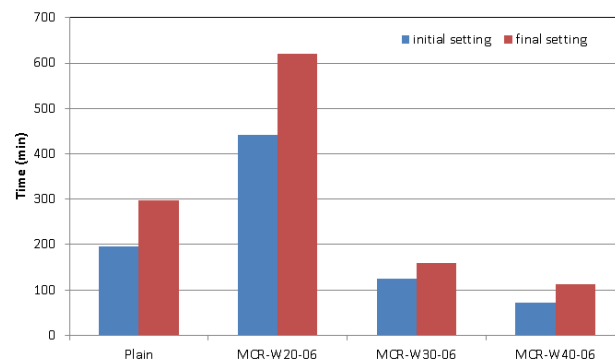
본 연구에서는 벽재물질로서 왁스로 하고, 벽재물질의 양을 심물질의 20%, 30%, 40%로 하고, 마이크로캡슐 혼화제의 양을 시멘트 대비 0.3%, 0.5%, 0.7% 혼입한 MCR-W에 대한 응결 시험 결과를 아래 표에 보인다.

< 표 3.18 > MCR 2차 제품에 대한 응결 시험 결과

구분	첨가량	SST(min)	EST(min)	비고
MCR-W20-025	0.25%	31	57	
MCR-W20-05	0.50%		250 이내	
MCR-W20-06	0.60%	442	621	
MCR-W20-08	0.80%	600	-	
MCR-W30-025	0.25%	30	63	
MCR-W30-05	0.50%	-	250 이내	
MCR-W30-06	0.60%	125	159	
MCR-W30-08	0.80%	590	-	
MCR-W40-025	0.25%	34	55	
MCR-W40-05	0.50%		250 이내	
MCR-W40-06	0.60%	73	112	
MCR-W40-08	0.80%	163	270	

시험 결과를 보면 TA 시험 결과와 동일하게 낮은 첨가량 0.5% 이내에서는 무첨가보다 빠른 응결시간을 나타내고 있었다. 이는 TA의 경우와 동일하게 C₃A 수화를 지연시키지 못하고 있는 것으로, 위 응결 상태인 것으로 보인다.

MCR-W 0.6% 첨가를 기준으로 하여 코팅 두께의 영향을 보면, 코팅양이 증가할수록 응결시간은 단축되었다. 이는 코팅양 증가에 따라 TA의 순 첨가량이 적어지는 것도 요인이지만, 크게는 코팅 두께의 증가에 따라 벽재 물질인 수용성 고분자의 용해시간 증가로 인하여, 심물질 작용시간이 지연되는 것에 기인한다고 할 수 있을 것이다. 시험결과 및 경제성을 바탕으로 코팅 두께는 30% 정도가 적당한 것으로 판단된다.



< 그림 3.44 > 코팅 두께에 따른 응결시간 변화

MCR 3차 시제품은 비이온성 수지(PVA) 등을 벽재 물질로 활용하여 제조하였다. 3차 시제품에 대한 응결 시험 결과를 아래 표에 보인다.

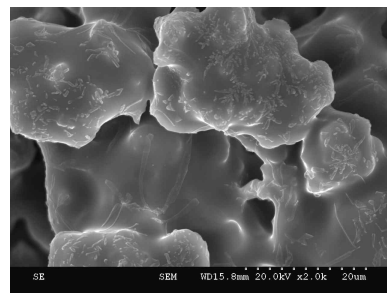
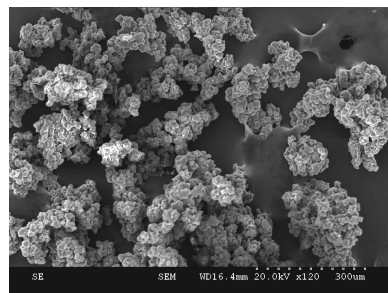
< 표 3.19 > MCR 3차 시제품에 대한 응결시험 결과

구분	첨가량	SST(min)	EST(min)	비고
MCR-PV-0.3	1.2g	90	150	
MCR-PV-0.5	2.0g	162	260	
MCR-PV-0.7	2.8g	271	420	
MCR-PV-1.0	4.0g	1370	-	
MCR-S-0.3	1.2g	80	410	
MCR-S-0.5	2.0g	110	250	
MCR-S-0.7	2.8g	300	555	
MCR-S-1.0	4.0g	2090	-	

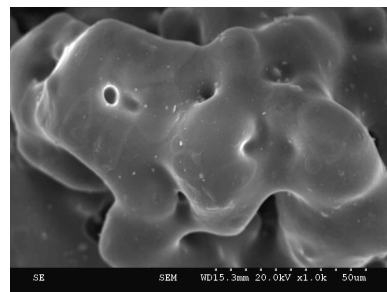
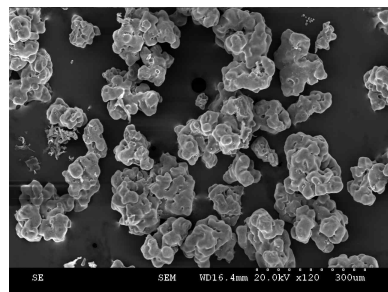
② 캡슐 지연제의 형상

마이크로 캡슐 지연제(MCR)의 형상 및 입경을 파악하기 위하여 SEM 분석을 하였다. SEM 사진에 의하면 여러 입자가 군집된 형상을 보이고 있으며, 입자 하나 하나를 표면 장력 등을 이용하는 화학적 제법과 달리, 심물질이 응집된 상태에서 코팅되어 있는 모양이다.

캡슐 크기는 MCR-PV가 입경 약 $50\sim 200\mu\text{m}$ 정도의 크기를 보이고 있으며, MCR이 $100\mu\text{m}$ 이하의 입경을 보이고 있다.



(a) MCR-PV



(b) MCR-W30

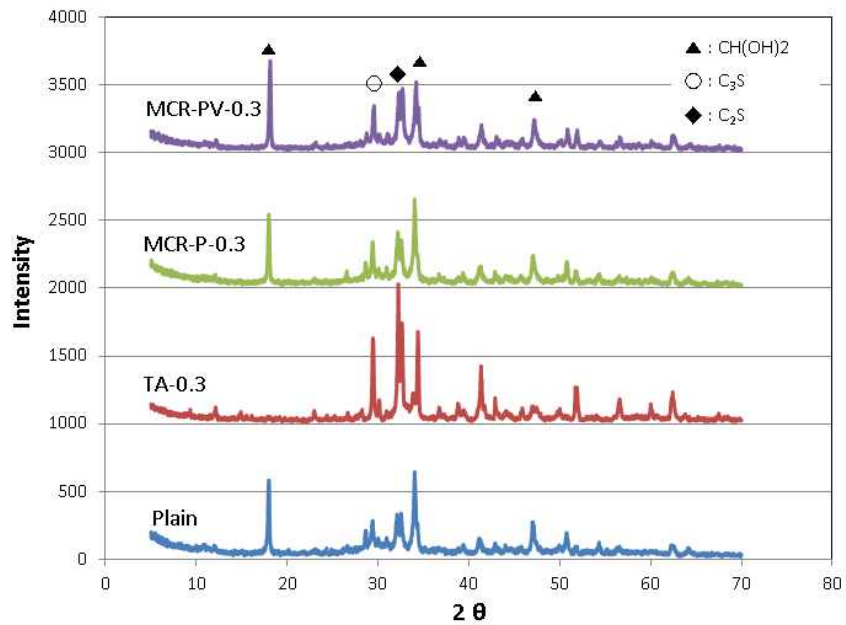
< 그림 3.45 > MCR의 형상

③ MCR 수화생성물 분석

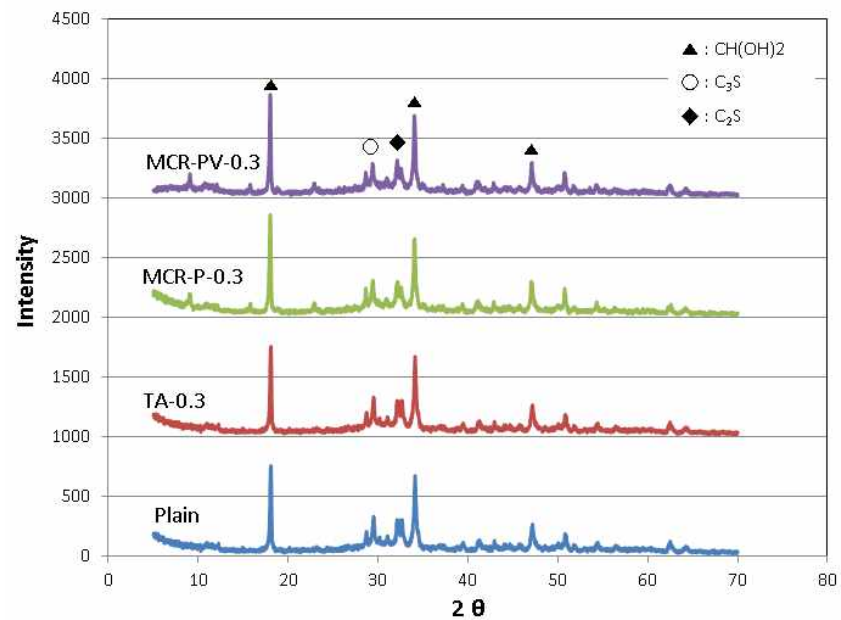
X선 회절분석은 시멘트의 수화생성물을 정성할 때 일반적으로 사용하는 방법으로, 주된 시멘트 수화생성물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H 등을 확인할 때 사용한다. 일반적으로 시멘트 수화물의 수화정도를 파악할 때 가장 많이 사용하는 것이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수화물의 생성량이 된다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 시멘트의 주성분인 C_3S , C_2S 의 수화에 의해서 생기는 결과물로서 시멘트 재령에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량은 증대한다.

아래 그림에 MCR 첨가시 생성된 수화생성물에 대하여 재령 7일, 28일, 91일에

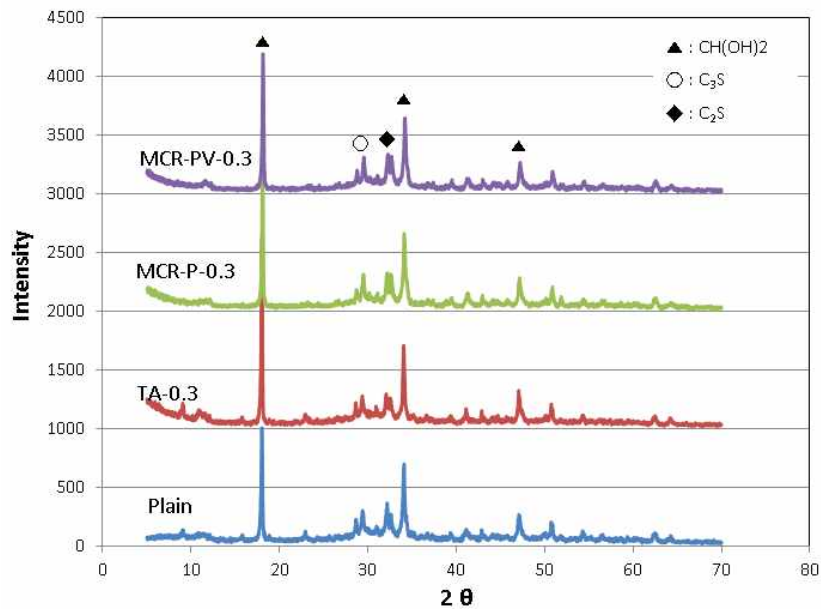
대하여 실시한 X선 회절분석 결과를 보인다. X-ray 회절 분석 결과 Plain과 마이크로 캡슐 혼화제를 적용한 시멘트 페이스트의 수화생성물에는 피크 강도(Intensity) 외에는 거의 차이를 보이지 않고 있다.



(a) 재령 7일



(b) 재령 28일



(c) 재령 91일

< 그림 3.46 > MCR 첨가 시멘트 수화생성물에 대한 X선 회절분석 결과

X선 회절분석 결과에서 볼 수 있듯이 재령 7일에 있어서 TA 0.3% 첨가의 경우 Ca(OH)_2 피크가 전혀 검출되지 않고 있어서, 시멘트 수화가 거의 진행되지 않은 것으로 판단되며, MCR-P 첨가의 경우 수산화칼슘의 결정 피크는 관찰되었지만, 피크 강도는 Plain보다 작았다. 또한 C_3S , C_2S 결정 피크도 Plain보다 MCR 첨가의 경우가 더 크게 나타나 재령 7일에 있어서의 수화반응이 Plain보다 지연된 것을 확인할 수 있다.

재령 91일의 경우를 보면, 시멘트의 주된 수화생성물인 수산화칼슘의 결정 피크가 TA, MCR의 첨가의 경우가 Plain보다 더욱 크게 나타나고 있어 장기적으로는 지연제 첨가의 경우도 충분한 수화반응이 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 재령 91일에서의 수화반응 정도가 Plain과 동등 이상이라는 것은 모르타르, 콘크리트 압축 강도 시험결과에서도 확인할 수 있다.

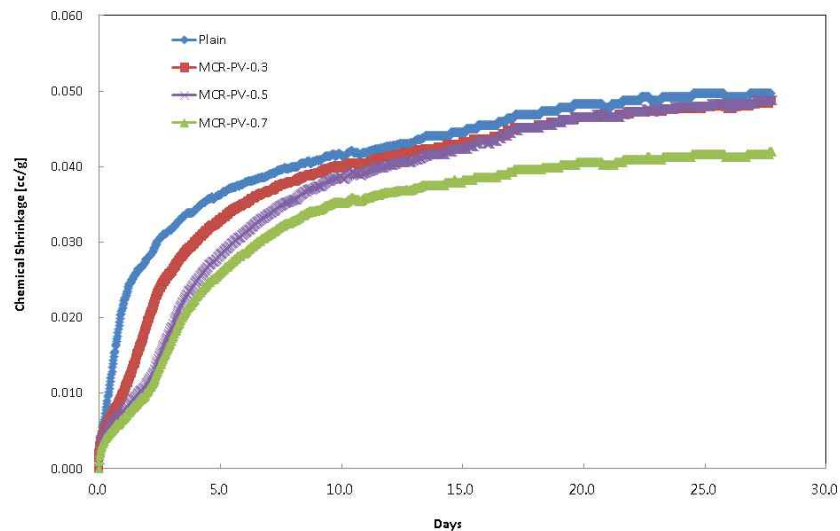
또한, X선 회절분석 결과를 바탕으로 MCR 첨가에 있어서 MCR이 시멘트 수화 반응 속도에만 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

④ 화학수축(Chemical Shrinkage) 실험

화학수축은 시멘트가 물과 반응하여 생긴 부피변화에 기인한 절대적인 값으로 수화반응 평가에 사용되기도 한다. 실험에는 50mL의 유리용기를 사용하였으며, 페이스트를 약 7mm 두께로 동일하게 넣어주었으며, 다짐작업을 수행하여 페이스트내부의 미세공기를 최대한 제거하였다. 화학 수축 실험 결과를 아래 그림에 보인다.

결과를 보면 Plain의 경우 기존의 연구결과와 유사하게 초기 화학수축률은 크고 재령 1일 이후부터 완만한 결과를 보이고 있다. 하지만 MCR의 첨가량이 증가할수록 화학수축의 양은 감소한 것을 알 수 있다. MCR 0.7%의 경우 초기 0.5일까지 화학수축량은 Plain과 유사한 결과를 보이지만 이후 2일까지 조금 완만한 결과를 보이다가 4일까지 급격하게 수축량이 증가하는 것을 알 있다.

Plain의 화학수축량의 특성이 시간에 따른 함수 형태로 증가하지만, MCR첨가량이 증가할수록 시간에 따라 S자 형태의 곡선이 발생한다. 이는 지연제를 이용한 마이크로캡슐을 적용한 경우, 초기 C_3A 의 반응은 촉진시키지만 C_3S 의 반응은 지연시켜 이러한 결과를 나타내는 것으로 판단된다.



< 그림 3.47 > MCR-PV 화학수축 실험 결과

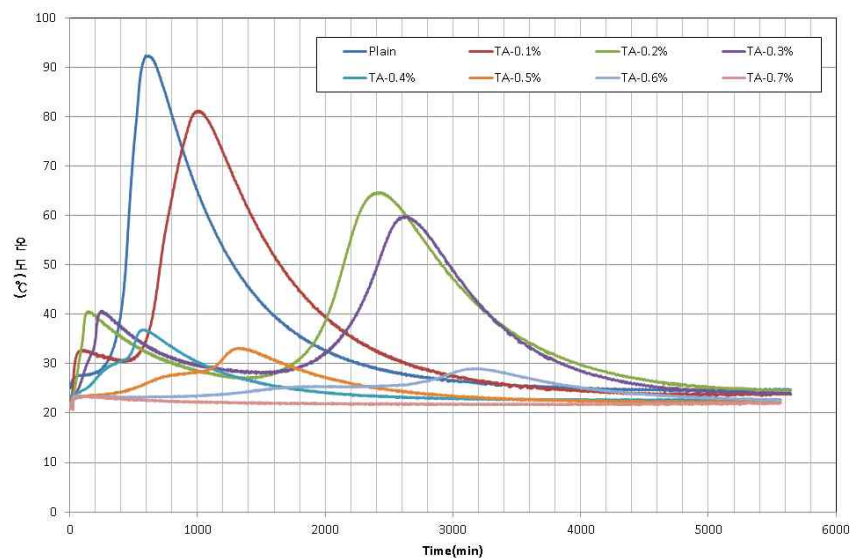
⑤ 간이 단열온도 상승(Semi-Adiabatic Temperature Rise) 실험

시멘트 개개화합물의 수화는 발열을 동반하며 다량의 열(즉 수화열)을 방출한다. 시멘트 순수화합물의 수화열은 C_3S 120cal/g, C_2S 62cal/g, C_3A 207cal/g 이다. 따라서 C_3S , C_3A 를 다량 함유하는 시멘트는 수화열이 큰 특징을 갖게 된다.

콘크리트가 수화반응을 일으킬 때의 발열량은 시멘트의 종류, 물-시멘트, 단면의 크기, 외기 온도 등에 의해 영향을 받는다. 일반적으로 겨울철 타설에 비해 여름에 타설한 경우의 온도가 높게 나타나 최고 70℃에 이르고 있다. 또한 고강도일수록 수화열이 높게 나타나고 있다.

콘크리트 구조물이 점차 대형화 및 고강도화 되어감에 따라 콘크리트에 다량의 시멘트가 사용되고 초기강도가 높게 요구되어 재령 초기에 수화열에 의한 온도균열이 발생하여, 구조물 설계에 무시할 수 없는 영향을 일으키는 경우가 빈번히 발생하고 있다. 온도균열은 보통 그 폭이 크고 구조물을 관통하는 경우가 많으며, 구조물의 수밀성, 사용성 및 내구성 등의 요구 품질을 손상시키기 때문에 문제가 된다. 최근에는 내구성 등에 대한 인식이 높아짐으로 인해 박스컬버트나 옹벽과 같은 일반적인 토목 구조물에 대해서도 열응력에 대한 대책이 필요하게 되었다.

이러한 배경을 바탕으로 새로운 수화열 저감 대책으로서 MCR의 적용성을 평가하기 위하여 캡슐 종류, 첨가량, 코팅 두께에 따른 수화온도를 실험하였다. 실험결과들을 아래 그림에 보인다.

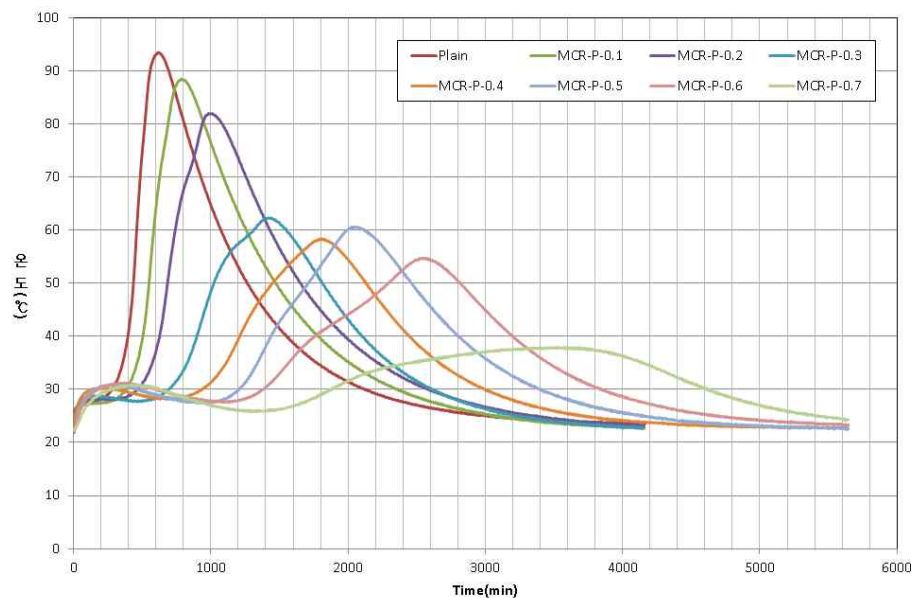


< 그림 3.48 > TA 첨가량에 따른 수화온도 발현 특성

TA 첨가량에 따른 실험 결과를 보면, 0.6%, 0.7% 첨가의 경우 유효한 발열 피크를 나타내지 않고 있다. TA 0.2%, 0.3% 첨가의 경우 최고온도 도달 시간이 Plain보다 약 2일 정도 지연되고 있는 것을 알 수 있다. 또한, TA 0.1%, 0.2%, 0.3% 첨가의 경우 초기 발열 피크를 나타내고 있는데, 이는 C_3A 의 수화에 기인하는 것으로 판단되며, 이는 응결시간 측정 결과에서 낮은 첨가량에서 위 응결을 나타내는 현상과 같은 경향인 것으로 보인다.

MCR-P를 첨가한 경우 시멘트 페이스트의 수화온도 발현 특성을 보인다. 첨가량에 따라 최고 온도 도달시간이 지연되고 있으며, 최고 온도도 낮아지고 있다. 0.2% 첨가시 최고 온도 도달시간은 40분 지연되고, 수화 최고 온도는 약 $10^{\circ}C$ 저하되었다. 0.3~0.6% 첨가의 경우에는 첨가량에 따라 최고 온도 도달시간은 지연되나 수화 최고 온도는 Plain보다 약 20% 정도 저감되어 온도 저감성능은 첨가량에 큰 차이를 보이지 않았다.

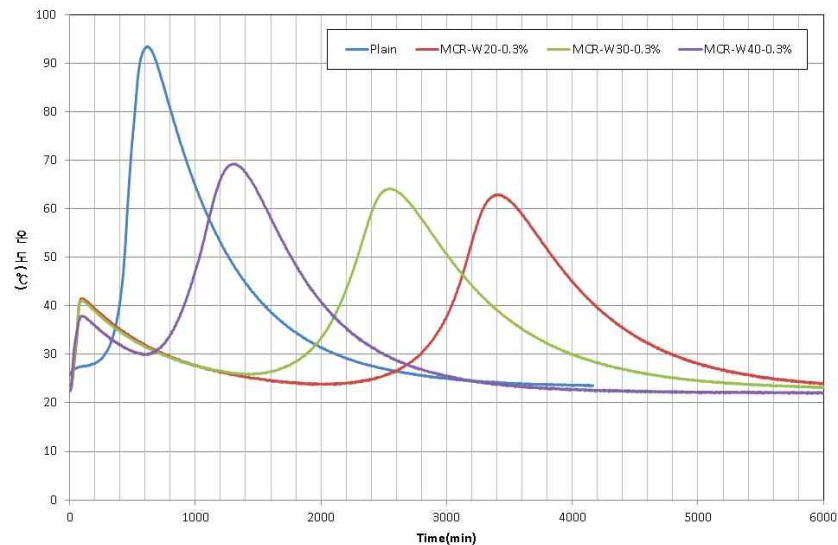
최고 온도 도달시간을 보면 Plain이 약 10시간에 도달하고 있으며, 0.1% 첨가의 경우가 200분 지연, 0.3%가 400분 지연, 0.5%가 Plain보다 24시간 지연되고 있다.



< 그림 3.49 > MCR-P 첨가량에 따른 수화온도 발현 특성

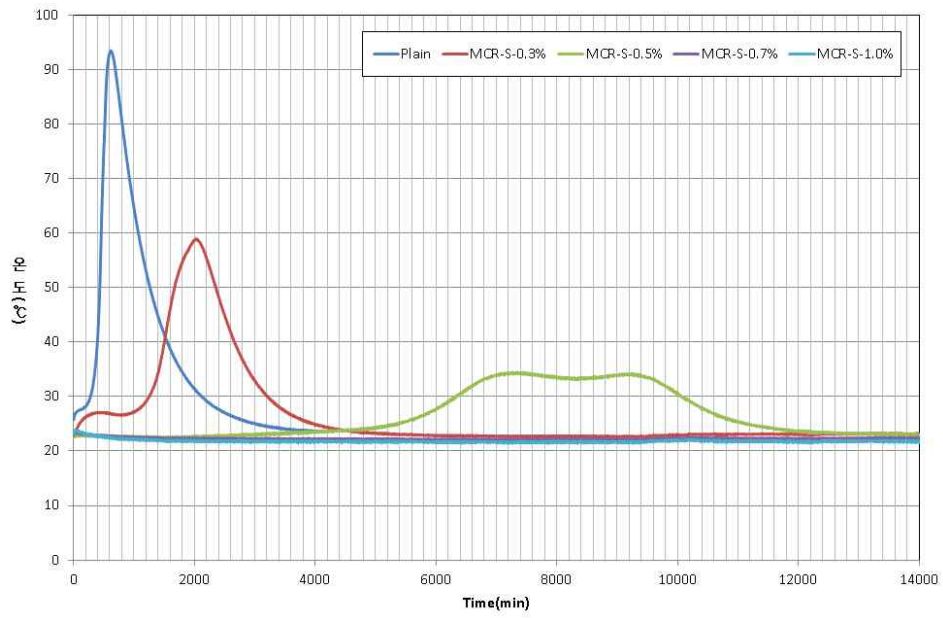
0.3% 마이크로캡슐 첨가에 대하여 벽재물질의 코팅양을 심물질의 20%, 30%, 40%로 하여 벽재물질의 두께에 따른 수화발열 특성을 실험하였다. 벽재물질(wall material)의 두께가 감소할수록 심물질의 방출속도가 증가하여 같은 양의 심물질이라 할지라도 그 반응성은 각각 벽재 물질량 20%일 때 최고 온도 도달시간 56시간, 최고 온도 63℃, 30%의 경우 도달시간 42시간, 온도 64℃, 40%의 경우가 도달 시간 21시간, 최고 온도 69℃로 달라지고 있다. 이와 같이 벽재물질의 두께가 줄어들게 되면 최고 온도 발현시기가 약 35시간 정도 지연되는 것을 알 있다.

실험 결과를 바탕으로 최적의 코팅 두께는 벽재 물질을 심물질의 약 30~40%로 코팅하는 것이 수화온도 저감 성능과 강도 발현 측면에서 적정한 것으로 판단된다.

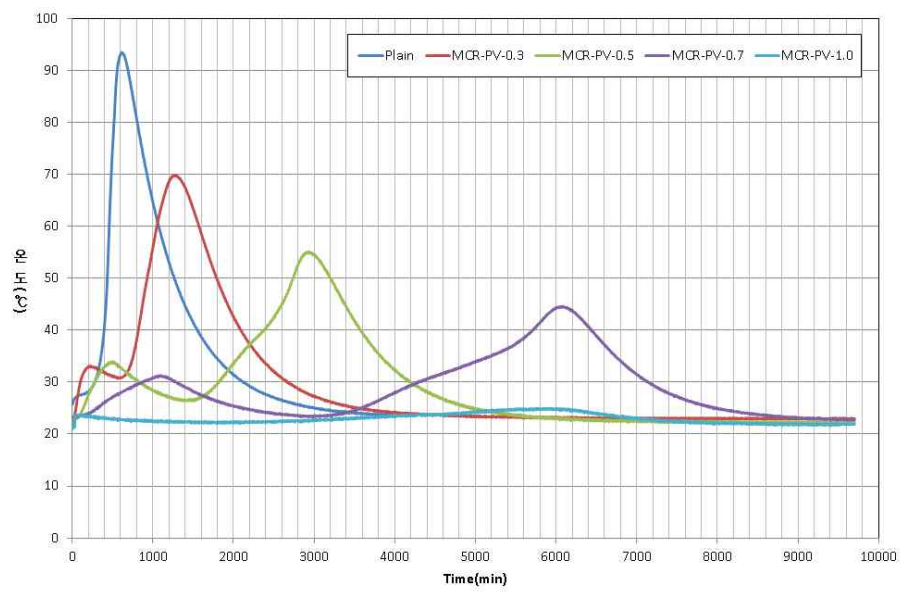


< 그림 3.50 > 캡슐 코팅 두께에 따른 수화발현 특성

MCR-S 마이크로 캡슐 첨가의 경우에 대한 수화발열 특성을 다음 그림에 보인다. 그림에서 볼 수 있듯이 0.3% 첨가시 최고 온도 도달시간 32시간, 최고 온도 58℃, 0.5% 첨가의 경우 최고 온도 도달시간 120시간, 최고 온도 34℃를 보이고 있다. 또한, 0.7%, 1.0% 첨가의 경우 유효한 발열 피크를 보이지 않아 지속적으로 수화가 지연되고 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 다른 종류의 MCR보다 더욱 수화반응을 지연시키고 있는 것으로 판단되며, 압축강도 시험 결과와 동일한 경향을 얻을 수 있었다.



< 그림 3.51 > MCR-S 첨가량에 따른 수화온도 발현 특성



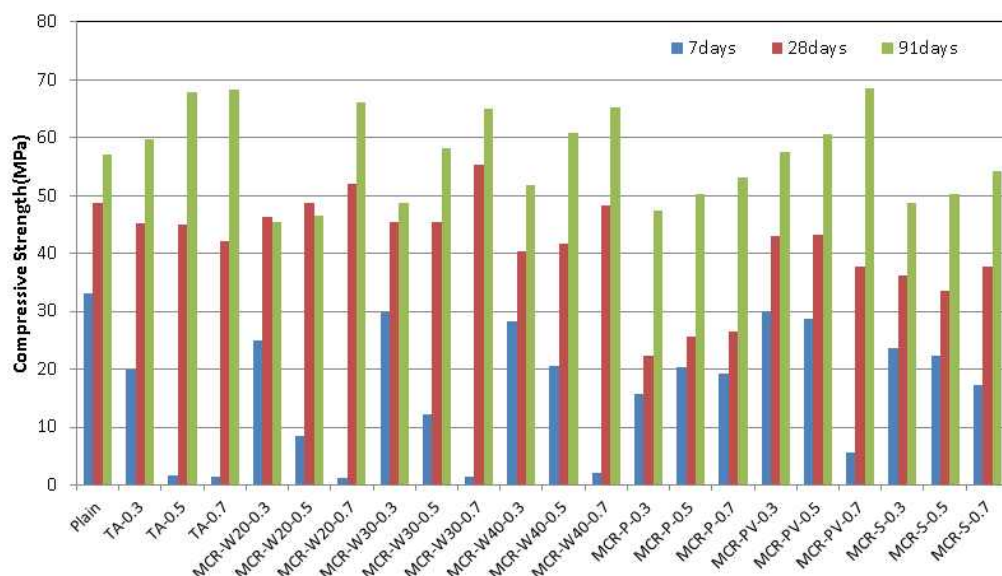
< 그림 3.52 > MCR-PV 첨가량에 따른 수화온도 발현 특성

MCR-PV 첨가에 따른 수화온도 발현 특성을 아래 그림에 보인다. Plain이 최고 온도 도달시간 약 10시간, 최고 온도 93℃인 것에 대하여, 0.3% 첨가시 최고 온도 도달시간 20시간, 최고 온도 68℃, 0.5% 첨가의 경우 최고 온도 도달시간 47시간, 최고 온도 55℃, 0.7% 첨가 경우 최고 온도 도달시간 100시간, 최고 온도 44℃를 나타내고 있다. 1.0% 첨가의 경우는 유효한 발열 피크를 보이지 않고 있다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 MCR-PV는 0.3~0.5% 첨가시 수화온도를 약 25~38℃ 저감할 수 있을 것이다.

이상의 결과를 바탕으로 마이크로캡슐의 심물질의 함량 및 벽재 물질의 두께를 정확히 컨트롤할 수 있다면, 시멘트의 수화반응을 사용자가 원하는 대로 컨트롤하여, 원하는 작업시간을 확보한 뒤 콘크리트를 경화시킬 수 있다. 이는 향후 특수 환경에서의 콘크리트 타설 및 온도균열 방지를 통한 고내구성 콘크리트 제조에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

⑥ 모르타르 압축강도

MCR 종류 및 첨가량에 따른 모르타르 압축강도 결과를 아래 그림에 나타내었다. 캡슐화 하지 않은 지연제(TA)를 첨가한 경우 조기 강도의 저하가 두드러졌다.



< 그림 3.53 > MCR 종류 및 첨가량에 따른 모르타르 압축강도

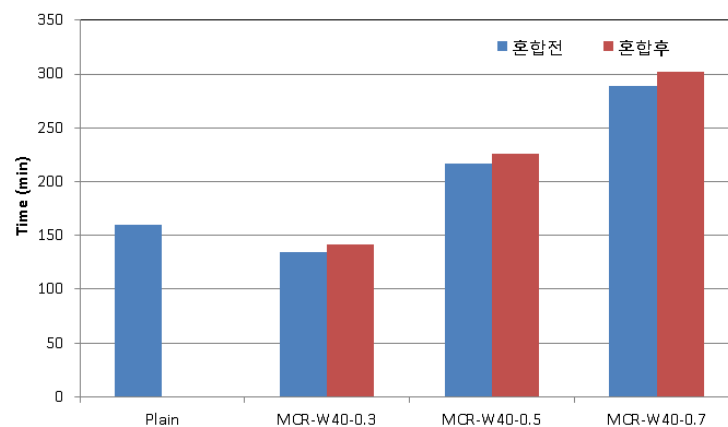
시험 결과에서 볼 수 있듯이 MCR 첨가량이 증가할 수 록 7일 강도는 저하되고 있으며, 이와는 반대로 28일 강도 이후의 장기 강도는 증가폭이 커져 Plain 이상의 91일 강도가 발현되고 있다. 따라서 MCR을 적용하는 경우에는 초기 강도 발현과 수화열 저감 성능을 종합적으로 판단할 필요가 있는 것으로 생각된다. 아래 표에 압축강도 실험 결과를 정리하여 나타내었다.

< 표 3.20 > MCR 종류 및 첨가량에 따른 모르타르 압축강도

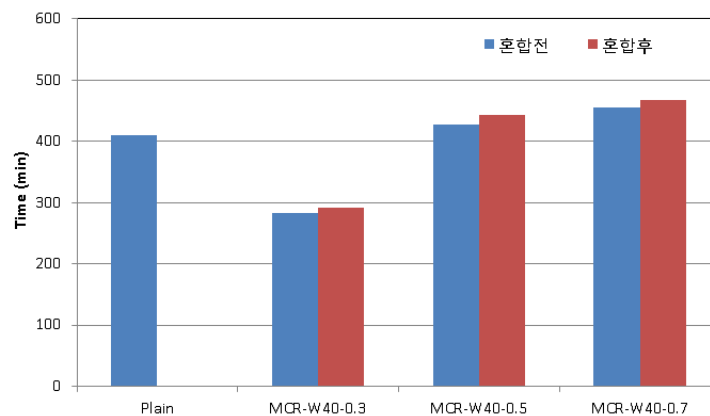
구분	압축강도(MPa)				
	1일	3일	7일	28일	91일
Plain	15.4	25.0	33.2	48.7	57.0
TA-0.3%			19.9	45.1	59.8
TA-0.5%			1.6	44.9	67.8
TA-0.7%			1.5	42.2	68.4
MCR-W20-0.3%		14.0	25.0	46.4	45.4
MCR-W20-0.5%			8.5	48.8	46.6
MCR-W20-0.7%			1.3	52.0	66.2
MCR-W30-0.3%		15.0	29.7	45.5	48.8
MCR-W30-0.5%			12.2	45.5	58.2
MCR-W30-0.7%			1.4	55.3	64.9
MCR-W40-0.3%		15.1	28.3	40.4	51.7
MCR-W40-0.5%		0.8	20.5	41.7	60.9
MCR-W40-0.7%			2.1	48.3	65.3
MCR-P-0.3%		8.9	15.7	22.3	47.5
MCR-P-0.5%		4.4	20.4	25.6	50.3
MCR-P-0.7%			19.3	26.6	53.1
MCR-PV-0.3%		15.1	30.0	43.1	57.5
MCR-PV-0.5%		1.0	28.6	43.3	60.7
MCR-PV-0.7%			5.5	37.8	68.6
MCR-S-0.3%		13.5	23.7	36.1	48.8
MCR-S-0.5%			22.3	33.6	50.3
MCR-S-0.7%			17.3	37.7	54.2

⑦ 지연제의 내충격성

아래 그림은 내충격성 시험결과를 나타낸 것으로 마이크로캡슐 혼화제를 포함하는 모르타르의 초결 및 종결시간은 거의 차이가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 개발한 마이크로캡슐 혼화제는 충격에 대한 저항성이 우수한 것을 알 수 있다. 그리고 혼화제를 사용하는 현장에서 캡슐을 혼합하고, 믹싱하며, 운반하는 과정에서 마이크로캡슐 벽재물질의 손상없이 혼화제 성능을 충분히 발휘할 수 있을 것으로 예상된다.



< 그림 3.54 > 초결 시험 결과



< 그림 3.55 > 종결시험 결과

⑧ 콘크리트 압축강도

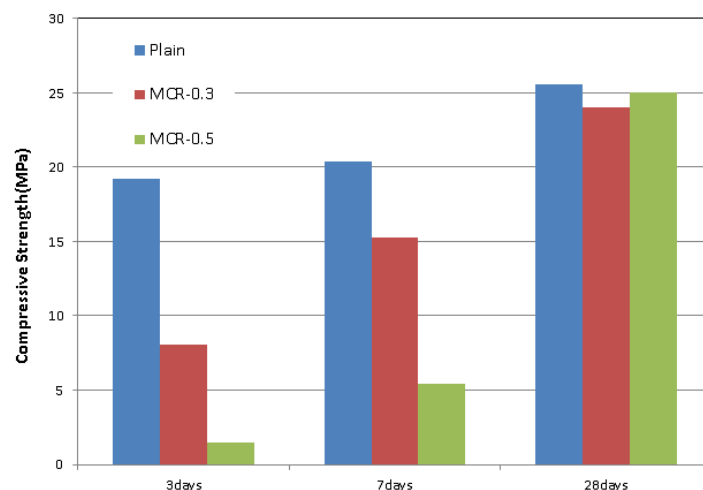
MCR의 혼화제로서의 성능 및 콘크리트 적용성을 평가하기 위하여 콘크리트 배합을 하였다. MCR은 강도 성능이 가장 양호(조기강도와 장기강도 발현성)하면서 수화열 저감 성능을 갖는 MCR-PV로 선정하였으며, 첨가량은 시멘트 질량 대비 0.3%, 0.5%로 하여 콘크리트 배합을 하였다. 아래 표에 콘크리트 배합표를 정리하여 보인다.

< 표 3.21 > 콘크리트 배합표

구분	배합 조건		단위재료량(kg/m ³)				캡슐 혼화제 (/C)	슬럼프 (cm)
	S/A (%)	W/C (%)	물	시멘트	잔골재	굵은 골재		
Plain	42.4	46.5	160	334	807	1002	-	13
MCR-0.3							0.3%	14
MCR-0.5							0.5%	15

콘크리트의 슬럼프는 MCR의 첨가에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타나 Plain 과 동등 이상의 슬럼프를 나타내고 있다.

이러한 배합으로 콘크리트 공시체를 제작하여 3일, 7일, 28일 강도를 측정하였다. 측정결과를 아래 그림에 보인다.



< 그림 3.56 > MCR 적용 콘크리트 압축 강도

측정 결과를 보면 3일 강도는 MCR 0.3%가 8.1MPa, 0.5%가 1.5MPa를 나타내 Plain 19.2MPa보다 매우 낮은 강도를 발현하고 있다. 이것은 MCR의 작용에 의한 수화반응 지연에 의한 효과로 생각되며, 이전의 실험 결과로 동일한 경향을 나타내고 있다. 그러나, 28일 강도를 보면 Plain 25.6MPa, 0.3% 24MPa, 0.5% 25MPa의 강도를 발현하여, 모르타르 강도실험 결과와 동일하게 28일 강도에서는 Plain과 동등 정도의 강도를 발현하고 있다.

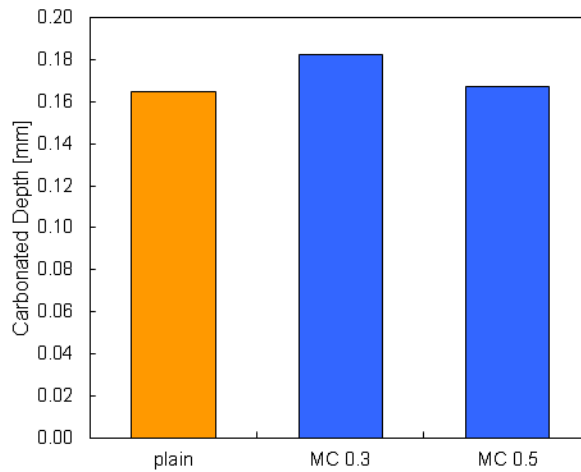
따라서, MCR을 적용하는데 있어서는 수화열 저감 성능과 강도발현성능을 정확하게 판단하여 목적에 맞는 첨가량을 정하여 사용하는 것이 중요한 것으로 생각된다.

⑨ 탄산화

탄산화란 공기 중의 탄산가스의 작용을 받아 콘크리트 중의 수산화칼슘이 서서히 탄산칼슘으로 되어 콘크리트가 알칼리성을 상실하는 것을 말한다. 철근 주위를 둘러싸고 있는 콘크리트가 중성화하여 물과 공기가 침투하면 철근이 부식되어 구조물의 내력과 내구성을 상실할 위험성이 커지게 된다. 탄산화가 콘크리트 내부로 진행해가는 속도를 중성화속도라 부르며 중성화속도를 알면 어느 피복두께를 갖는 철근까지 탄산화가 도달하는 시간을 알 수 있으며 RC조의 수명계산이 가능하게 된다. 따라서 시간에 따른 탄산화 깊이는 내구성을 나타내는 중요한 지표로 활용된다.

콘크리트 공시체 제조하고 4주 동안 수중양생을 한 공시체에 대하여 CO₂ 농도 5%, 상대습도 60%에서 탄산화 시킨 후, 탄산화 침투 깊이를 측정한 결과를 다음 그림과 사진으로 보인다. 그림에서 보는 바와 같이 Plain과 거의 유사한 탄산화 깊이를 나타내었다. 즉 Plain이 탄산화 깊이 0.17mm, 0.3% 0.18mm, 0.5%가 0.17mm의 탄산화 깊이를 보이고 있다.

이러한 실험 결과는 압축강도 실험결과에서도 보았듯이, MCR을 적용하면 초기 강도는 저하되었지만 28일 이후의 장기강도는 Plain과 동등 이상의 강도를 발현한 경향과 마찬가지로, 수화조직이 천천히 생성되면서 치밀한 조직이 얻어지는 것으로 생각된다.



< 그림 3.57 > MCR 적용 콘크리트 탄산화 깊이



< 그림 3.58 > MCR 적용 탄산화 깊이 측정 사진

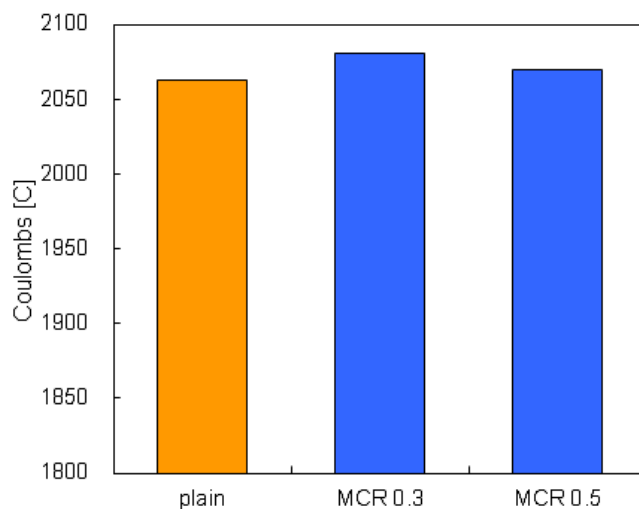
⑨ 염소이온 침투 저항성

염해란 콘크리트 중에 염화물이 존재하여 강재가 부식함으로써 콘크리트 구조물에 손상을 끼치는 현상을 말한다. 밀실한 콘크리트 중에서는 알칼리성이 높아 강재 표면에 치밀한 부동태막(두께 20~60 μ m)이 생겨 일반적으로 강재는 부식하기 어렵다. 콘크리트 중에 염소이온 Cl^- (염화물 이온)이 일정량 이상 존재하면 부동태피막은 부분적으로 파괴되어 강재는 부식하기 쉽게 된다.

콘크리트 내구성을 측정하는 방법중에 하나는 콘크리트 내부의 공극 크기와 개수 그리고 공극의 상호 연결정도를 측정해서 예측이 가능하다. 특히 내구성에 가장 큰 영향을 미치는 상호 연결된 공극(모세관 공극)을 측정하기 위해서 염소이온 투수계수 시험을 많이 활용하고 있다. 마이크로캡슐 혼화제를 함유한 콘크리트의 염소이온 투수계수 시험 결과를 아래에 보이며, 시험 결과 MCR 적용 콘크리트의 통과 전하량은 Plain과 거의 비슷한 통과전하량을 나타내고 있다. 일반적으로 통과전

하량이 2,000~4,000C 이면 염분 침투성이 보통이며, 4,000이상이면 매우 높은 것으로 판정한다. 통과전하량은 보면 Plain이 2,062C, 0.3%가 2,081C, 0.5%가 2,069C으로 양호한 염분 침투 저항성을 보이고 있다.

이러한 실험 결과는 다른 시험결과와 동일한 경향을 나타내는 것이다. 따라서, 염분 확산 계수 실험결과로부터 MCR을 콘크리트에 적용하여도 조기강도 확보에만 유념한다면 내구성에 큰 문제는 없는 것으로 생각된다.



< 그림 3.59 > MCR 적용 콘크리트 염소 이온 침투성

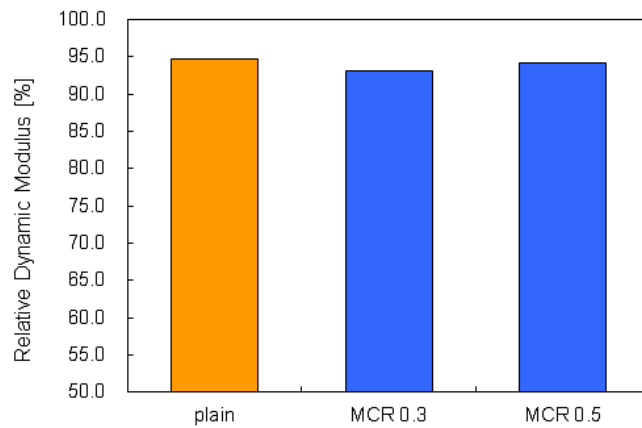
⑩ 동결융해 저항성

콘크리트 동해는 콘크리트 조직중 수분의 동결에 의해 생기며, 이와 같은 열화는 동결융해작용의 반복에 의해 촉진된다. 이 때문에 동해에 대한 저항성을 내동결융해저항성으로 칭한다. 자연환경아래에서 받는 동결융해의 반복회수는 한랭지에서는 일 년에 수번에서 백회를 넘는다. 그러나 동해의 작용은 반복회수만으로 결정되는 것은 아니며, 동결시의 최저온도, 물의 조건 등의 영향도 크다.

동결융해의 반복작용에 대한 콘크리트 내구성(내동행성)을 증대시키는 가장 중요한 요소는 AE제 또는 AE감수제를 사용하여 적정량(굵은 골재의 최대치수에 따라 3~6% 정도)의 Entrained Air를 연행시키는 것이다. Entrained Air의 기포는 콘크리트 경화 후에도 물로서 채워지지 않고 동결시 이동수분의 피난처가 된다. 기포간 격계수 등의 기포특성이 동일한 경우, 물시멘트비를 작게 하여 밀실한 조직의 콘크리트로 하는 것이 내동해성을 증대시키기 위해 유효하다.

콘크리트의 동결융해의 반복작용에 대한 저항성에 관한 시험방법은 KS F 2456 (급속동결융해에 대한 콘크리트의 저항시험방법)에 규정되어 있다.

동결융해 후 상대동탄성계수(Hz) 측정 결과를 보면 MCR 적용 콘크리트의 상대동탄성계수는 0.3%, 0.5% 경우 Plain과 동등 정도의 값을 보이고 있다. 아래 그림에 그 실험 결과를 보인다.



< 그림 3.60 > MCR 적용 콘크리트 상대동탄성계수

3.3. 마이크로 캡슐 혼화제 현장적용시험

본 연구에서는 개발된 마이크로캡슐 혼화제의 활용성을 위해서 실제대 적용실험 및 현장적용실험을 하였다.

3.3.1 실제대 적용실험

실제대 적용 실험은 콘크리트 수화반응시에 발생하는 수화열을 충분히 반영하기 위해서 시험체의 크기를 $1.25\text{m} \times 1.25\text{m} \times 1.25\text{m}$ 정육면체로 제작하였다. 또한 수화열을 측정하기 위해서 시험체 중앙에 철근을 세우고 아래 그림에 보이는 바와 같이 온도를 측정할 수 있는 열전대를 설치해서 두께에 따른 온도 변화를 측정하였다. 열전대는 상부지점, 중앙지점 그리고 상부와 중앙지점 사이에 설치해서 수화온도를 측정하였다.



< 그림 3.61 > 수화온도 측정을 위한 열전대 설치 위치

콘크리트 배합은 수화열이 큰 고강도 40MPa 배합으로 하여, 단위시멘트량 $450\text{kg}/\text{m}^3$, 잔골재 $731\text{kg}/\text{m}^3$, 굵은골재 $966\text{kg}/\text{m}^3$ 에 물 $162\text{kg}/\text{m}^3$ 로서 물/시멘트비 36.0%, 잔골재율 43.5%로 하였다. 콘크리트 배합에 마이크로캡슐 혼화제(지연제)를 시멘트 질량 대비 0.3%, 0.5%를 혼합해서 마이크로 캡슐 지연제(MCR)가 수화온도에 미치는 영향을 알아보았다.

마이크로캡슐 혼화제가 수화열에 미치는 영향을 알아보기 위해서 콘크리트 타설이 끝난후에 열전대가 설치된 지점에 측정된 온도를 데이터로거를 통해서 기록하였으며, 수화열이 안정되는 7일 동안 온도를 측정해서 모형실험을 수행하였다.



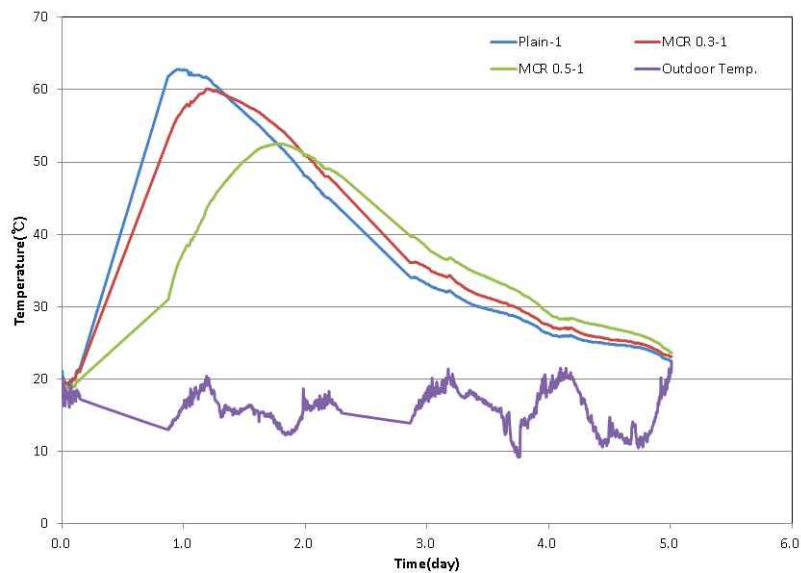
열전대 매설 및 콘크리트 타설



콘크리트 타설 완료

< 그림 3.62 > MCR 적용 콘크리트 실제대 적용 실험

아래 그림에 Point 1에서의 수화 온도를 측정된 결과를 보인다. 마이크로캡슐 혼화제의 양이 증가할수록 수화열이 감소하는 것을 알 수 있다. Plain은 최고온도가 62.8℃, 마이크로캡슐 혼화제를 0.3% 혼입한 경우 최고 온도 60.1℃, 0.5%를 혼입한 배합은 52.5℃로 측정되었다. 이러한 측정결과는 시멘트 페이스트에서 측정된 결과와 동일한 경향을 보이고 있다.

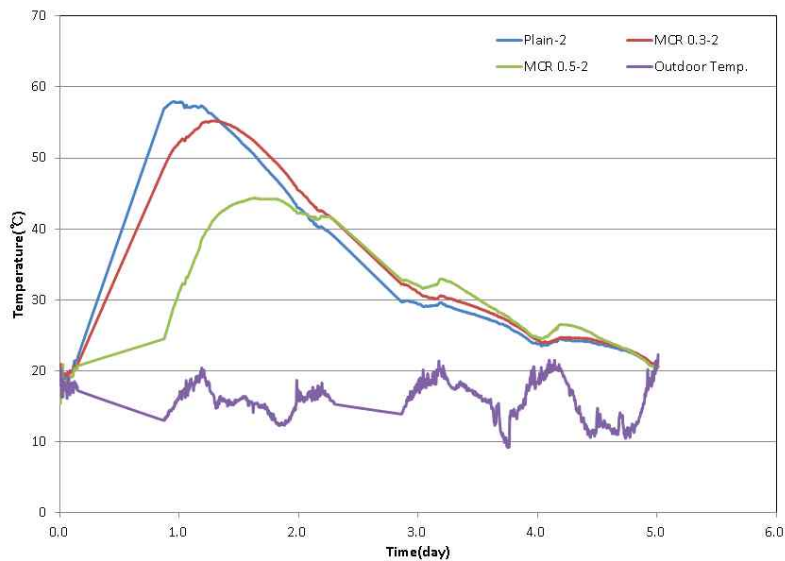


< 그림 3.63 > Point 1에서의 수화온도 측정결과

Point 1에서의 수화온도 측정에서 최고온도 도달시간은 MCR 0.3% 첨가의 경우 Plain 보다 7시간 정도 지연되고 있으며, 0.5%의 경우는 19시간 정도 지연되고 있다. 최고 도달온도는 0.3%는 Plain 대비 2.7℃, 0.5% 첨가의 경우 10℃ 정도 낮아져 수화열 저감성능을 확인하였다.

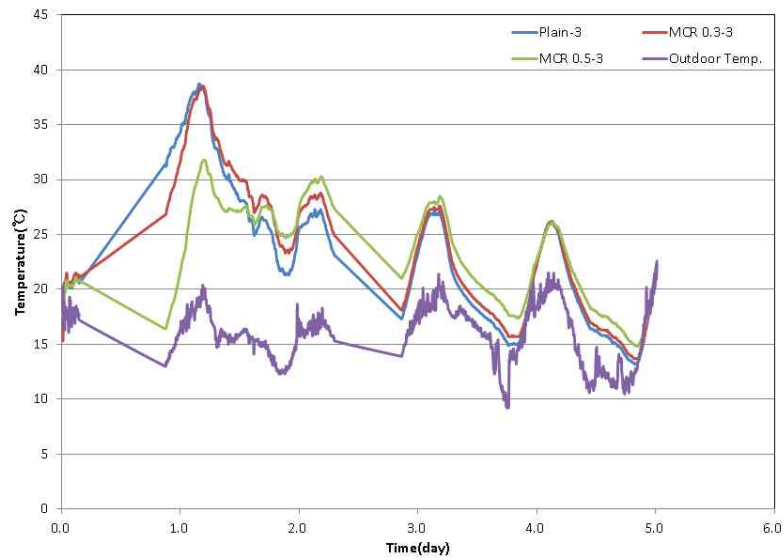
다음 그림은 Point 2에서의 수화온도를 측정한 결과이다. 시험체 중앙(Point 1)에서 측정한 결과와 동일한 경향을 보이고 있으나, 최고 온도는 열손실에 의하여 저하되었다.

최고온도 도달시간은 Point 1에서의 결과와 동일하며, 최고온도는 Plain이 58℃, 0.3%가 55℃, 0.5% 첨가의 경우 44℃를 보이고 있다.



< 그림 3.64 > Point 2에서의 수화온도 측정 결과

Point 3에서의 측정결과를 다음 그림에 보인다. Point 3에서의 수화온도 발현 현상은 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 시험체 표면 아래에서 측정한 관계로 열손실이 크게 발생하여 외부온도와 동일한 온도 상승 및 하강 패턴을 나타내고 있다.



< 그림 3.65 > Point 3에서의 수화온도 측정 결과

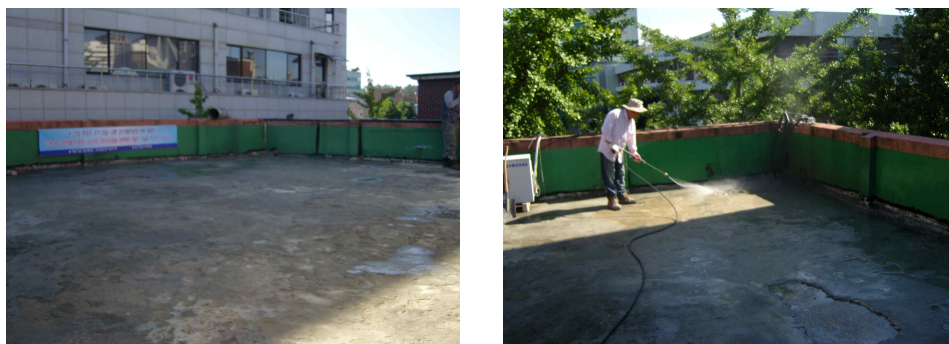
3.3.2 현장적용실험

현장적용실험은 정부기관에 속해있는 공공 시설물에 적용하기 위해서는 사전에 많은 조율이 필요하고, 시간도 많이 소요되며, 시설물을 관리하는 관리주체에서 새로운 제품에 대한 안전성을 확신하지 못하므로, 어려움이 많았다. 따라서 본 연구에서는 개인에 속하는 콘크리트 건물의 옥상에 마이크로캡슐 혼화제를 적용하였다. 현장적용시험에 적용한 모르타르의 배합비는 아래 표와 같다.

< 표 3.22 > 현장적용 모르타르의 배합비

구분	배합 조건	단위재료량(kg/m ³)				압축강도 (28일)
	W/C (%)	물	시멘트	잔골재	마이크로캡슐 혼화제 (MCA-APS-3)	
모르타르	16	60	380	1,600	-	32.5MPa
모르타르	16	60	361	1,600	19	31.5MPa

현장실험은 날씨가 추워지는 초겨울에 마이크로캡슐 급결제를 혼입해서, 모르타르의 기계시공이 가능하도록 하였으며, 타설 초기에 응결시간을 단축시키므로써 모르타르의 품질을 확보 할 수 있도록 하였다. 일반적으로 대기온도가 약 20⁰C에서 모르타르의 초결은 약 2시간이고, 종결은 5시간이다. 그러나 대기온도가 약 5⁰C이하로 내려가면, 초결이 약 5시간, 종결은 8시간 이상으로 늦어진다. 대기온도가 떨어지면, 응결시간이 현저히 길어짐에 따라서 모르타르의 타설시간, 타설두께, 마감시간 그리고 양생시간이 길어지므로, 시공성이 현저히 떨어진다. 본 연구에서는 대기온도가 낮아짐으로 시공성이 떨어지는 문제점을 극복하기 위해서 마이크로캡슐 급결제를 사용하기로 하고, 사용량은 시멘트 중량에 5%을 혼입해서 사용하기로 하였다. 마이크로캡슐 급결제가 모르타르에 첨가되면서 응결시간(초결이 약 2시간, 종결이 약 5시간)이 단축되면서, 시공성이 현저히 향상되고, 급결제를 따로 사용할 경우에 발생하는 모르타르 뿔칠장비의 막힘현상을 제거 할 수 있었다. 따라서 온도가 낮은 겨울에도 현장에서 시공성을 확보하고, 시공시간을 단축할 수 있는 것을 시험시공을 통해서 규명하였다. 그리고 대기온도가 영하로 떨어지는 환경에서 마이크로캡슐 급결제를 사용하면, 응결시간이 단축됨으로서 시공성이 확보되고, 대기온도가 떨어지면서 발생하는 동해로 인한 피해를 줄일 수가 있기 때문에 열악한 환경에서도 모르타르의 내구성을 증진시킬 수 있다. 압축강도는 24.0MPa(10일 강도)이고, 28일 강도는 31.5MPa로서 기존에 마이크로캡슐 급결제를 사용하지 않은 모르타르와 차이점이 없는 것으로 나타났다.



< 그림 3.66 > 시공전 현장 전경



< 그림 6.67 > 모르타르 투입 사진



< 그림 3.68 > 모르타르 믹싱사진



< 그림 3.69 > 모르타르 타설



< 그림 3.70 > 모르타르 표면 마감 및 타설 후 사진

3.3.3 공장 적용실험

공장 적용실험은 경기도 광주에 위치한 각공 콘크리트 2차 제품(흙관, 맨홀, 전신주 등)을 생산하는 업체에서 본 연구에서 개발한 마이크로캡슐 혼화제를 적용해서 맨홀 제품을 시험 생산하였다. 시험생산에 사용된 콘크리트 배합비는 아래 표와 같다.

< 표 3.23 > PC공장 적용 콘크리트 배합비

구분	배합 조건	단위재료량(kg/m ³)				압축강도 (28일)
	W/C (%)	물	시멘트	잔골재	굵은 골재	
콘크리트	46.5	160	344	807	1,002	25.0MPa

공장 적용시험에서는 대기온도가 낮은 추운 겨울에 콘크리트 2차 제품을 실외에서 생산하는 경우를 고려해서 적용하였다. 콘크리트 배합에 마이크로캡슐 혼화제(MCA-APS-3)를 시멘트 대비해서 약 5%를 혼입한 다음에, 기존과 동일한 방법으로 맨홀을 생산하였다. 맨홀을 타설하는 과정과 양생하는 과정에서 마이크로캡슐 혼화제로 인한 어려움은 없었다. 아래 사진은 공장 맨홀을 생산하는 과정을 보여주고 있다.



< 그림 3.71 > 2차 제품공장 전경



< 그림 3.72 > 캡슐 혼화제 투입



< 그림 3.73 > 콘크리트 혼합



< 그림 3.74 > 콘크리트 타설



< 그림 3.75 > 타설 완료 후 이송



< 그림 3.76 > 콘크리트 양생



3.4. 마이크로 캡슐 혼화제 경제성 분석

본 연구에서는 개발된 마이크로캡슐 혼화제의 경제성 확인을 위해서 원가분석을 자체적으로 실시하였다.

3.4.1 원가분석

마이크로캡슐 혼화제의 심물질로 급결제와 축진제를 비교하고 벽재물질로는 PVA(Poly Vinyl Alcohol)과 아크릴에멀전을 비교하였다. 그리고 마이크로캡슐 제조에 사용되는 인건비로는 특별인부의 노임단가를 적용하였고, 경비로 인건비의 3%를 계상하였다. 제조단가는 심물질과 벽재물질의 원자재가격과 이를 제조하는데 사용되는 인건비와 경비를 합하여 마이크로캡슐 혼화제의 제조단가를 산정하였고, 이를 심물질인 급결제와 축진제 자체사용시의 원자재 가격을 비교하였다. 표 3.24의 원가분석에서 제시한 제조단가를 비교하면, 각각 1,250원과 12,709원 그리고 12,200원과 23,659원으로 최소 2배에서 최대 10배의 원가 차이가 있다. 이는 소량 및 대량 생산의 차이이며, 단순 심물질 사용만을 생각했을때에 비해 경제성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 그러나 생산기술의 개선과 심물질 및 벽재물질의 개발 등으로 원가를 절감한다면 충분히 경제성이 있을 것으로 생각된다.

< 표 3.24 > 원가분석

	심물 질(원)		벽 재(원)		인건비(원)	경비(원)	제조단가 (원)
	급결제	축진제	PVA	아크릴 에멀전	(특별인부,100kg/1시간) (특별인부, 10kg/1시간)	3%	
	1,250	12,200	5,000	2,000	89,835		
1	1,250						1,250
2		12,200					12,200
3	1,250		2,500 10,000		112 1,122(1/8/10)	337	4,199 12,709
4		12,200	2,500 10,000		112 1,122(1/8/10)	337	15,149 23,659
5	1,250			1,000 4,000	112 1,122(1/8/10)	337	2,699 6,709
6		12,200		1,000 4,000	112 1,122(1/8/10)	337	13,649 17,659

제 4 장

연구개발 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 연구개발 수행 진도율

구 분	구 분 개발내용	연 구 개 발 기 간												진도 (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1차 년도	자료 조사													
	심물질 선정													
	캡슐 급결제 최적 작용시간													
	수용성 고분자 선정													
	심물질 벽재물질 기술 개발													
	캡슐의 성능 평가													
	시멘트 적합성 평가													
	캡슐 급결제 성능 평가													
	연차보고서 작성													
	총 진도율													

..... 당초계획

————— 실 적

구 분	구 분 개발내용	연 구 개 발 기 간												진도 (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
2차 년도	마이크로 캡슐 코팅 두께 조절기술개발													
	캡슐 지연제 제조기술개발													
	캡슐 지연제 성능평가													
	캡슐 지연제 적합성 평가													
	캡슐 지연제 콘크리트 성능평가													
	캡슐 혼화제 시범적용													
	최종보고서 작성													
	총 진도율													

..... 당초계획

===== 실 적

2. 연구개발 목표의 달성도

구분	세부과제	연구 내용	달성도 (%)
1차 년도	캡슐소재 개발	• 캡슐 소재로서 Sodium Silicate, 전분(Starch), 아크릴계 수지	100
	마이크로캡슐 급결제 개발	• 화학적 제법보다는 대량 생산이 용이한 유동층 공정을 채택	100
	마이크로캡슐 급결제 성능평가	• 마이크로 캡슐 시멘트 적용 평가 • 콘크리트 적용 평가	100
2차 년도	마이크로 캡슐형 지연제 개발	• 심물질로 주석산(Tartaric Acid) 선정 • 벽재물질로 팜유, 왁스, 아크릴수지 등 선정 • 캡슐 제조 방법으로 유동층 공정	100
	마이크로 캡슐형 지연제 성능 평가	• 캡슐 형상 • 응결시간, 수화온도, 압축강도, 화학수축 평가	100
	캡슐 혼화제 콘크리트 적용	• MCR 적용 콘크리트 배합 • 콘크리트 압축강도, 내구성 평가 • 현장 적용	100

3. 관련분야의 기술발전의 기여도

구분	적용분야	기여도	비고
	주택의 에너지 절약	상변화 물질 연구에 대한 기술 기여를 통해서 주택의 보온방법을 혁신적으로 개선	
	스마트 콘크리트 기능 향상	매스콘크리트의 수화열 제어를 통해서 콘크리트의 내구성을 향상	
	혼화제 사용기술 향상	다양한 종류의 혼화제를 마이크로 캡슐화 해서 성능 향상 및 적용성의 다양화	

제 5 장

연구개발 결과의 활용계획

1. 연구개발 추진전략 및 방법

구분	연구 범위	연구수행방법 (이론적·실험적 접근 방법)
1차년도	캡슐소재 개발	▪ 캡슐 소재에 따른 마이크로 캡슐의 응결시간 조사 ▪ 심물질 용출 속도 평가
	마이크로캡슐 급결제 개발	▪ 심물질 코팅 용이성/대량생산 가능성 평가 ▪ 현미경/SEM 등을 이용한 형상 관찰 ▪ 시멘트 적합성 평가
	마이크로캡슐 급결제 성능평가	▪ 실증 시험을 통한 콘크리트 적용성 평가 (강도, 내구성 등)
2차년도	마이크로 캡슐형 지연제 개발	▪ 심물질 코팅 용이성/대량생산 가능성 평가 ▪ SEM 등을 이용한 형상 관찰 ▪ XRD를 이용한 수화생성물 분석
	마이크로 캡슐형 지연제 성능 평가	▪ 수화온도 측정을 통한 수화열 저감성능 평가 ▪ 화학수축, 응결시간 측정을 통한 수화지연 성능 평가
	캡슐 혼화제 콘크리트 적용	▪ 실증 시험을 통한 콘크리트 적용성 평가 (강도, 내구성 등) ▪ 현장 적용 평가

1. 연구성과의 활용방안

○ 본 연구에서 개발되는 마이크로 캡슐형 콘크리트 혼화제는 건설생산성 향상 및 고부가가치 건설산업 구축을 위한 구조물 공사의 많은 부분을 점하고 있는 콘크리트에 대한 기반기술로 활용되며, 또한, 콘크리트 공사 공기 단축을 위한 기반기술로 활용 됨.

○ 마이크로캡슐 급결제는 일정시간의 작업시간을 확보하고 급속하게 수화반응을 촉진하여 일정강도에 빠르게 도달함으로서 콘크리트 구조물의 품질확보에 유용하며, 본 연구개발을 통해 얻어진 마이크로 캡슐형 혼화제는 한중콘크리트, 서중콘크리트 및 일반 레미콘에도 활용이 가능함. 따라서 콘크리트의 경우 분말형태 와 스마트 마이크로캡슐 혼화제 제품을 개발하여 혼합재로 콘크리트 Mixing시 첨가하여 배합하는 방법을 통해 적용됨.

	개발기술	상용화 대상	현재 개발상황	추후 개발 및 적용 예정
1	지연제를 이용한 콘크리트용 마이크로캡슐 혼화제	서중 콘크리트 및 일반 레미콘 등	분말형태 캡슐 혼화제	스마트 마이크로캡슐 혼화제 개발
2	급결제를 이용한 콘크리트용 마이크로캡슐 혼화제	한중 콘크리트 및 일반 레미콘 등	분말형태 캡슐 혼화제	스마트 마이크로캡슐 혼화제 개발
3	일반 마이크로캡슐 혼화제	2차 콘크리트 제품 등 (공장 콘크리트 제품 등)	분말형태 캡슐 혼화제	친환경 마이크로캡슐 혼화제 개발

○ 본 연구에 의해 개발된 마이크로 캡슐 혼화제 제품은 주관기업인 (주)케어콘에서 개발된 기술을 활용하여 생산기술을 보완하여 직접 또는 혼화제 생산회사를 통하여 대량생산체제로 양산하여 레미콘 회사, 건설회사 등에 공급하는 방법을 검토하고 있으며, 향후 건설신기술 등을 신청하여 완전국산화 체제를 구축하고 국내 시장 확대를 모색하고 해외수요 증가 시 적극적인 기술이전으로 시장확대 및 중소기업체에 기술이전을 계획하고 있음.

- 본 연구에 의해 개발된 마이크로 캡슐 혼화제 제조기술에 대한 보호와 인증을 위해 아래와 같이 특허 출원을 신청한 상태이고, 본 기술과 지적재산권에 대한 홍보 및 전파는 주관기관 및 위탁연구기관에서 성심껏 실시하며 기술계약은 주관기관인 (주)케어콘에서 전담하는 것을 원칙으로 한다.

순번	출원/등록 구분	특허 명칭	출원일	출원번호
1	출원	마이크로캡슐 혼화제 및 그 제조방법	2010.11.11.	10-2010-0112226
2	출원	지연제가 혼입된 마이크로캡슐 혼화제 및 그 제조방법	2011.11.04.	10-2011-0114533
주관기관		연락처		
(주)케어콘		서울시 강동구 성내동 563 대경빌딩 2F	tel) 02-477-6849 fax) 02-477-6914	

2. 연구성과의 기대효과

가. 기술적 측면

- 본 제품은 콘크리트용 혼화제로써 최소 1시간 이상의 수화반응 조절성능을 발휘해야 하므로 작업시간을 충분히 확보할 수 있는 반응성을 가진 마이크로 캡슐의 개발이 선행되어야 하며, 따라서 이 캡슐재료 및 두께를 조절하는 기술을 개발함으로써 현재 마이크로 캡슐의 기술을 한 단계 발전을 도모.

- 화학혼화제의 핵심원료는 일부기업에서만 생산 가능한 것으로 알려져 있으며, 업체의 70%이상은 원료를 외국에서 수입하거나 완제품을 수입하여 혼화제를 제조 및 공급하고 있는 실정으로 이러한 마이크로 캡슐 혼화제 기술의 개발에 따라 관련 기술 발전을 유도할 수 있음.

○ 또한 현재 확대되어가고 있는 기능성 콘크리트용 혼화제 시장에서 다양한 용도의 혼화제 개발을 다른 심물질을 적용하여 그 기능을 확대할 수 있음.

○ 기능성 캡슐 혼화제의 개발에 따라 치열한 경쟁 속에 있지만 가격경쟁에만 매달리던 과거와는 달리 현재에는 중소기업을 비롯하여 대부분의 혼화제 업체들이 자체적인 기술개발을 토대로 품질경쟁을 주도할 수 있음.

나. 경제·산업적 측면

○ 콘크리트용 화학혼화제의 국내 시장규모는 1990년대에 연간 600억원의 규모였으며, 2007년 기준으로 약 2,000억원대까지 성장해오고 있어 향후 SOC 사업의 확대에 따라 성장가능성이 매우 큰 시장이라 할 수 있음.

○ 본 연구 성과물은 일반 혼화제인 급결제, 지연제를 캡슐화 하여 첨가함으로서 기능성 자재로 변환하여 그 부가가치를 극대화함은 물론 콘크리트 공사 공기 단축에 따른 건설생산성 향상을 기대할 수 있음.

○ 캡슐 혼화제가 개발되면 마이크로 캡슐 제조업체에게는 기존에 없던 신규 시장이 생성됨에 따라 마이크로 캡슐을 적용한 콘크리트 혼화제 등 신규 제품 개발로 관련 시장이 증대됨.

○ 아울러 최근에는 수출도 활성화되고 있어 마이크로캡슐의 가능성을 한층 높이고 있다. 지난해부터 국내 기술로 마이크로캡슐 제품을 생산하고 있는 폴리크롬의 경우 최근 중국으로 마이크로캡슐제품을 소개한 후 문의가 쇄도하고 있다고 밝히고 있어 앞으로의 가능성을 시사한다.

○ 이미 마이크로 캡슐 제조업체들은 건설분야 외에 마이크로 캡슐향을 적용한 제품 및 원료를 수출하고 있어, 고기능성 콘크리트 혼화제가 개발되어 고부가

가치화가 이루어진다면 수출도 기대할 수 있음

3. 추가연구 필요성

- 마이크로 캡슐에 대해서는 새로운 제조법 개발과 기능성 마이크로 캡슐을 새로운 분야에 확대적용하는 방향으로 진행되고 있음. 또한 화장품, 식품, 의약품, 농약, 의류, 전자제품 등 다양한 분야에 적용되고 있어 관련 기술 개발이 용이하여 그 활용가능성은 광범위하며, 그 관련 시장 선점 효과도 매우 클 것으로 판단됨.

제 6 장

연구개발과정에서 수집한 해외기술정보

1. zation Against Thermal Oxidation," in, W. L. Hawkins, Ed., *Polymer Stabilization*, New York, Wiley-Interscience, 1971, pp. 80-84.
2. D. J. Carlsson, J. P. T. Jensen, and D. M. Wiles, *Makromol. Chem., Suppl.*, **8**, 79 (1984).
3. S. P. Fairgrieve and J. R. MacCallum, *Polym. Degrad. Stab.*, **8**, 107 (1984).
4. J. L. Gerlock, D. R. Bauer, L. M. Briggs, and R. A. Dickie, *J. Coat. Technol.*, **57** (722), 37 (1985).
5. Anonymous, *Technical Bulletin, Sanduvor* PR-31, Clairiant Corp. Charlotte, NC, 1996.
6. R. F. Sharrock, *J. Coat. Technol.*, **62** (789), 125 (1990).
7. P. Stamatakis, B. R. Palmer, C. F. Boren, G. C. Slzman, and T. B. Allen, *J. Coat. Technol.*, **62** (789), 95 (1990).
8. State-of-the-Art Report on conterl of cracking in Early Age Concrete, Hirozo Mihashi, Journal of Advanced Concrete Technology Vol.2, No.2, 2004
9. Tamotsu Kondo, "Microcapsules : Their Science and Technology Part I. Various Preparation Methods", Journal Oleo Sci. Vol. 50, No.1, 2001

제 7 장

참 고 문 헌

1. 박석균, “마이크로 캡슐을 이용한 항균 기능성 모르타르 및 콘크리트의 개발”, 대한토목학회논문집 제24권 제4A호, 2004.7
2. 김정욱, “향기성분을 내포한 마이크로 캡슐”, 한국과학기술정보연구원, 기술뉴스 브리프, 2006
3. 한국과학기술정보연구원, “수용성 고분자(Water Soluble polymers)”, 2003
4. 한국콘크리트학회, “마이크로 캡슐을 이용한 항균, 방충 콘크리트 및 모르타르의 개발”, 2003
5. J. L. Gerlock, D. F. Mielewski, D. R. Bauer, and K. R. Carduner, *Macromolecules*, **21**, 1604(1988).
6. (a) W. L. Hawkins, "Stabilization," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd. ed., Vol. 15, Wiley, New York, 1989, pp. 539-583; (b) M. Dexter, "Antioxidants," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th. ed., Vol. 3, Wiley, New York, 1992, pp. 424-447; (c) A. Valet, *Light Stabilizers for Paints*, translated by M. S. Welling, Vincentz, Hannover, Germany, 1997.
7. S. P. Pappas, L. R. Gatechair, E. L. Breskman, and R. M. Fischer, in S. P. Pappas and F. H. Winslow, Eds., *Photodegradation and Photostabilization of Coatings*, ACS Symp. Series, No. 151, AM. Chem. Soc., Washington, DC, 1981, pp. 109-116.
8. H. Bohnke, L. Avar, and E. Hess, *J. Coat. Technol.*, **63** (799), 53 (1991)
9. G. Haacke, F. F. Andrawes, and B. H. Campbell, *J. Coat. Technol.*, **68** (855), 57 (1996).
10. A. Valet, *Light Stabilizers for Paints*, translated by M. S. Welling, Vincentz, Hannover, 1997, pp. 64-70, 116-124.
11. J. D. Shelton, "Stabilization Against Thermal Oxidation," in W. L. Hawkins, Ed., *Polymer Stabilization*, New York, Wiley-Interscience, 1971, pp. 80-84.

12. D. J. Carlsson, J. P. T. Jensen, and D. M. Wiles, *Makromol. Chem., Suppl.*, **8**, 79 (1984).
13. S. P. Fairgrieve and J. R. MacCallum, *Polym. Degrad. Stab.*, **8**, 107 (1984).
14. J. L. Gerlock, D. R. Bauer, L. M. Briggs, and R. A. Dickie, *J. Coat. Technol.*, **57** (722), 37 (1985).
15. Anonymous, *Technical Bulletin, Sanduvor* PR-31, Clairiant Corp. Charlotte, NC, 1996.
16. R. F. Sharrock, *J. Coat. Technol.*, **62** (789), 125 (1990).
17. P. Stamatakis, B. R. Palmer, C. F. Boren, G. C. Slzman, and T. B. Allen, *J. Coat. Technol.*, **62** (789), 95 (1990).
18. State-of-the-Art Report on control of cracking in Early Age Concrete, Hirozo Mihashi, *Journal of Advanced Concrete Technology* Vol.2, No.2, 2004
19. Tamotsu Kondo, "Microcapsules : Their Science and Technology Part I. Various Preparation Methods", *Journal Oleo Sci.* Vol. 50, No.1, 2001
20. 1. ISO (International Organisation for Standardisation), "mination of setting time and soundness," ISO 9597, Geneva, 2008, pp. 1~6.
21. 2. ISO (International Organisation for Standardisation), "termination of strength," ISO 679, Geneva, 2009, pp. 1~5.
22. 3. ASTM International, "Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste," ASTM C1608-07, West Conshohocken, PA, 2007, 4 pp.
23. 4. National Concrete Pavement Technology Center, "Developing a Simple and Rapid Test for Monitoring the Heat Evolution of Concrete Mixtures for Both Laboratory and Field Applications," IOWA State University, 2006, pp. 30~35.
24. 5. 한국과학기술정보연구원, "수용성 고분자(Water Soluble polymers)", 2003, pp. 12~14
25. 6. シーエマシー, "コンクリート混和剤の技術開発", 1998. 9, pp 94~99
26. 7. 田中眞人, "ナノ・マイクロカプセル調製のキーポイント" テクノシステム", 2008. 4, pp. 11~20

27. 8. 竹内徹, 三橋博三, 西山直洋, 桐越一紀, “インテリジェント材料を用いたコンクリートの温度応力制御技術の開発に関する研究 (その1) ワックスコーティング型マイクロカプセルの性能と各種影響因子”, 日本建築學會東北支部研究報告會, 2006. 6, pp. 17~22
28. 9. Hirozo Mihashi and Joao Paulo de B. Leite, “State-of-the-Art Report on Control of Cracking in Early Age Concrete”, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 2, No. 2, pp 141-154, 2004
29. 10. Bojana Boh, Bostjan Sumiga, “Microencapsulation technology and its applications in building construction materials”, RMZ-Materials and Geoenvironment, Vol. 55, No. 3, pp. 329-344, 2008
30. 11. Tamotsu Kondo, “Microcapsules : Their Science and Technology, Part I. Various Preparation Methods”, J. Oleo Sci. Vol. 50, No. 1, pp 1-11, 2001
31. 12. Michael Edward Robbins, “Predicting Temperature Rise and Thermal Cracking in Concrete”, PCA R&D Serial No. 3030, pp. 71-76, 2007
32. 13. Song Qingwen, Li Yi, Xing Jianwei, Hu J. Y., Marcus Yuen, “Thermal stability of composite phase change material microcapsules incorporated with silver nano-particles”, Polymer 48, pp 3317-3323, 2007
33. 14. Benita S., “Microencapsulation : Methods and Industrial Application”, Marcel Dekker, Inc.; 1998.
34. 15. Ming Zhang, Feng Xing, Kaiyong Shi, Xuexiao Du, “Study on Organic Microcapsule Based Self-Healing Cementitious Composite” Advanced Materials Research Vols. 239-242, pp. 764-767, 2011
35. 16. See Hoon Lee, Sang Jun Yoon, Yong Gu Kim, Young Chan Choi, Jae Ho Kim and Jae Goo Lee, “Development of building materials by using micro-encapsulated phase change material”, Korean J. Chem. Eng., Vol. 24, No. 2, pp. 332-335(2007)
36. 17. V.V. Tyagi, S.C.Kaushik, S.K. Tyagi, T. Akiyama, “Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings : A review” Renewable and Sustainable Energy Review 15, pp. 1373-1391, 2011

주 의

1. 이 보고서는 국토해양부에서 시행한 건설기술혁신사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토해양부에서 시행한 건설기술 혁신사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.