

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0115904 (43) 공개일자 2011년10월24일
(51) Int. Cl. C04B 24/08 (2006.01) C04B 24/24 (2006.01) C04B 103/65 (2006.01) C04B 103/30 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0035501 (22) 출원일자 2010년04월16일 심사청구일자 2010년04월16일	(71) 출원인 계명대학교 산학협력단 대구 달서구 신당동 1000번지 (72) 발명자 하기룡 대구광역시 수성구 범물동 1372 우방청아타운 10 5동 107호 이승한 대구광역시 달성군 다사읍 매곡리 대실역 청아람 209동 1205호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김일환	

전체 청구항 수 : 총 13 항

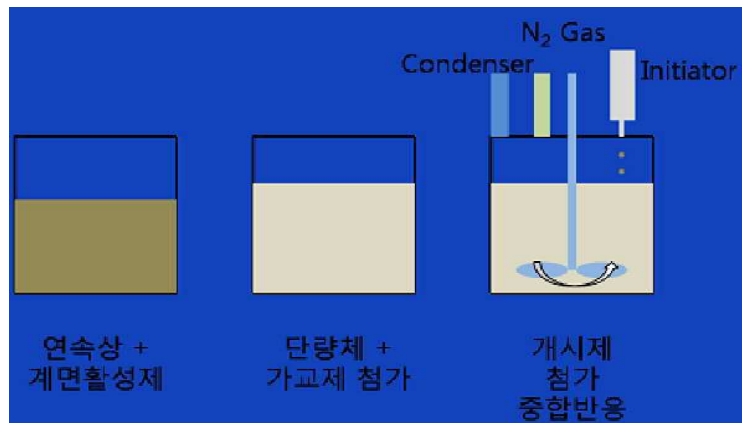
(54) 시멘트 페이스트의 잉여수 제거를 위한 흡수제 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 시멘트 페이스트용 흡수제 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

이를 위해, 본 발명은, (a) 제1 반응조에 연속상인 액상 파라핀에 계면활성제를 혼합하는 단계와, (b) 제2 반응조에 단량체에 가교제를 첨가하여 혼합하는 단계와, (c) 상기 (a) 단계에서 혼합된 용액에 (b)단계에서 혼합된 용액을 첨가하여 유화중합시키는 단계와, (d) 상기 (c) 단계에서 유화중합된 흡수제를 건조시키는 단계를 포함하는 흡수제 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

정용욱

대구광역시 남구 대명5동 1693-5번지 평창빌라 40
2호

장석수

대구광역시 수성구 시지동 시지월드메르디앙 102동
803호

황기섭

대구광역시 달서구 이곡동 1338-9 203호

윤성원

경상북도 경산시 하양읍 금락리 130-8 우방 3차
APT 101동 1106호

윤용호

대구광역시 달서구 이곡동 푸른마을 102동 1703호

여인동

대구광역시 서구 내당4동 318 삼익뉴타운 103동
614호

정명근

대구광역시 북구 산격1동 834-18번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

부처명 교육과학기술부, 한국산업기술진흥원

연구관리전문기관

연구사업명 2009 지역혁신인력양성사업

연구과제명 콘크리트용 마이크로캡슐 흡수제의 제조 및 응용

기여율

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2009년 05월 01일 ~ 2012년 04월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

시멘트 모르타르와,
상기 시멘트 모르타르에 사용되는 흡수제를
포함하는 것을 특징으로 하는 시멘트 페이스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 흡수제는, 상기 단위시멘트량 대비 0.5~1.5 wt% 첨가되는 것을 특징으로 하는 시멘트 페이스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 흡수제는 액상 파라핀이 50~80 wt%,
단량체로 아크릴산 5~10 wt% 및 8M NaOH 수용액 10~20 wt%,
계면활성제로서 Span 80 및 Tween 80이 각각 1.5~4.5 wt%, 0.5~1.5 wt%,
가교제로서 MBA 또는 PEGDMA가 1.5 wt% 이하,
개시제로서 AIBN이 0.013~0.030 wt%,
포함하는 것을 특징으로 하는 시멘트 페이스트 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 Span 80과 Tween은 3:1 비율의 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 시멘트 페이스트 조성물

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 흡수제는 상기 시멘트 페이스트의 잉여수를 제거하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 시멘트 페이스트 조성물.

청구항 6

(a) 제1 반응조에 연속상인 액상 파라핀에 계면활성제를 혼합하는 단계와,
(b) 제2 반응조에 단량체에 가교제를 첨가하여 혼합하는 단계와,
(c) 상기 (a) 단계에서 혼합된 용액에 (b)단계에서 혼합된 용액을 첨가하여 유화중합시키는 단계와,
(d) 상기 (c) 단계에서 유화중합된 흡수제를 건조시키는 단계를
포함하는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 계면활성제는 Span 80과 Tween 80을 3:1의 중량% 비율로 사용하는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계에서는 탈이온수에 NaOH을 혼합 후 가교제를 첨가하고, 그 후 아크릴산을 혼합하여 중화열이 완전히 제거되어 상기 단량체의 중화도가 90% 될 때까지 기다리는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 제3 반응조 상부를 덮고, 교반기, 콘덴서, 질소 가스 주입구 및 온도계를 각각 설치하고 질소 분위기에서 100 rpm으로 교반하며, 온도가 50 ℃가 될 때까지 기다리고, 온도가 50 ℃에 이르면 미리 용해시켜둔 AIBN 용액을 주사기를 사용하여 주입한 후 4 시간 반응시켜, 유화 상태의 용액이 친수성 30%, 소수성 70%가 되게 하는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 (a) 단계에서 제조된 용액에서 일부 채취하여 개시제인 AIBN을 용해시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계에서의 중합이 끝나면 상온까지 냉각 후 원심분리기를 이용하여 3,000rpm으로 1 시간 분리 후, n-hexane으로 3회 세척하고 o-아아세톤으로 1회 원심분리 하고, 분리된 중합체는 60℃의 건조 오븐에서 건조 후 55 ℃의 진공 오븐에서 24시간 건조시키는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 흡수제는 시멘트 페이스트의 잉여수를 제거하는 데 이용되는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 흡수제는 단위시멘트량 대비 0.5~1.5 wt%가 첨가되는 것을 특징으로 하는 흡수제의 제조방법.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본 발명은 건설 재료로 많이 사용되는 콘크리트 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 시멘트 페이스트의 잉여수 제거 및 강도 증가를 위한 흡수제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 건설재료로 가장 큰 비중을 차지하는 콘크리트는 다른 재료에 비해 내구성이 우수하나, 시공 초기부터 외부의 물리적 요인과 화학적인 환경조건 및 콘크리트 본래의 내재적인 조건에 의해 성능 저하가 발생하게 된다.

[0003] 또한, 콘크리트의 혼합, 제조시 주원료는 수경성 재료인 시멘트로서 시공상의 편리 및 작업성 개선을 위하여 콘크리트의 수화에 필요한 단위 수량보다 더 많은 혼합수를 사용하고 있다. 이러한 과잉의 혼합수는 콘크리트의 단위시멘트량을 증가시키고 블리딩 및 건조수축 균열을 증가시켜 콘크리트 조직 전체를 영성하게 할 수 있다.

[0004] 따라서, 콘크리트의 과잉 혼합수를 제거하기 위하여 국내외에서는, 도 1에 도시된 바와 같이, 탈수거푸집을 이

용한 연구방법이 개발되어 왔는데, 도 1의 탈수거푸집의 경우에는 콘크리트 표면의 잉여수 만을 제거할 수 있으며, 수압차에 의한 탈수로 구조물의 상부 부분에서의 탈수효과가 떨어지는 문제점을 가지고 있다.

[0005] 또한, Polycarboxylate계 혼화제를 사용하여 고강도의 시멘트 콘크리트를 제조하여 블리딩과 침하 크랙을 감소시키고 있으나, 점도가 너무 높아 작업효율이 떨어지며, 소성 수축크랙의 원인이 되는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 흡수제를 이용하여 시멘트 페이스트 제조 시에 과잉으로 사용되는 혼합수를 흡수함으로써, 블리딩 및 건조수축 균열을 감소시키고, 양생시 발생하는 기공을 줄여 고강도 시멘트 콘크리트를 생산할 수 있게 하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 시멘트 모르타르와, 상기 시멘트 모르타르에 사용되는 흡수제를 포함하는 시멘트 페이스트 조성물을 제공한다.

[0008] 또한, 상기 흡수제는, 상기 단위시멘트량 대비 0.5~1.5 wt% 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한, 상기 흡수제는 액상 파라핀이 50~80 wt%, 단량체로 아크릴산 5~10 wt% 및 8M NaOH 수용액 10~20 wt%, 계면활성제로서 Span 80 및 Tween 80이 각각 1.5~4.5 wt%, 0.5~1.5 wt%, 가교제로서 MBA 또는 PEGDMA가 1.5 wt% 이하, 개시제로서 AIBN이 0.013~0.030 wt%, 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 상기 Span 80과 Tween은 3:1 비율의 중량%로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 상기 흡수제는 상기 시멘트 페이스트의 잉여수를 제거하는데 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, (a) 제1 반응조에 연속상인 액상 파라핀에 계면활성제를 혼합하는 단계와, (b) 제2 반응조에 단량체에 가교제를 첨가하여 혼합하는 단계와, (c) 상기 (a) 단계에서 혼합된 용액에 (b)단계에서 혼합된 용액을 첨가하여 유화중합시키는 단계와, (d) 상기 (c) 단계에서 유화중합된 흡수제를 건조시키는 단계를 포함하는 흡수제의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 상기 (a) 단계에서 계면활성제는 Span 80과 Tween 80을 3:1의 중량% 비율로 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 상기 (b) 단계에서는 탈이온수(D.I. water)에 NaOH를 혼합 후 가교제를 첨가하고, 그 후 아크릴산을 혼합하여 중화열이 완전히 제거되어 상기 단량체의 중화도가 90% 될 때까지 기다리는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 (c) 단계에서 상기 제3 반응조 상부를 덮고, 교반기, 콘덴서, 질소 가스 주입구 및 온도계를 각각 설치하고 질소 분위기에서 100 rpm으로 교반하며, 온도가 50 ℃가 될 때까지 기다리고, 온도가 50 ℃에 이르면 미리 용해시켜둔 AIBN 용액을 주사기를 사용하여 주입한 후 4 시간 반응시켜, 유화 상태의 용액이 친수성 30%, 소수성 70%가 되게 하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 (c) 단계에서 상기 (a) 단계에서 제조된 용액에서 일부 채취하여 개시제인 AIBN을 용해시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계에서의 중합이 끝나면 상온까지 냉각 후 원심분리기를 이용하여 3,000rpm으로 1시간 분리 후, n-hexane으로 3회 세척하고 아세톤으로 1회 원심분리 하고, 분리된 중합체는 60℃의 건조 오븐에서 건조 후 55 ℃의 진공 오븐에서 24시간 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 흡수제는 시멘트 페이스트의 잉여수를 제거하는 데 이용되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 흡수제는 단위시멘트량 대비 0.5~1.5 wt%가 첨가되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 흡수제를 이용하면 아래와 같은 효과를 가질 수 있다.
- [0021] 먼저, 역 유화중합으로 중합된 흡수제는 탈이온수에서 흡수제 질량의 약 50 ~ 500배를 흡수하고, 수산화칼슘에서는 20 ~ 150배를 흡수, 시멘트 포화 수용액에서는 5 ~ 100배를 흡수할 수 있다.
- [0022] 둘째, 기존 혼화제 기업에서 보유한 장비를 변경 없이 사용할 수 있으며, 고기능의 부가가치 상품으로 혼화제의 캡슐화 확장도 가능한 장점이 있다.
- [0023] 셋째, 개발된 흡수제를 활용하여 고내구성·고기능성 콘크리트를 보급할 수 있어 다양한 구조물에 적용가능하다.
- [0024] 네째, 개발된 흡수제를 보수, 보강제에 활용 가능한 장점이 있다.
- [0025] 게다가 기술개발 완료시 예상되는 파급효과는 더욱 크다.
- [0026] 즉, 경제적 효과로는, 알칼리 수용액 환경하에서 흡수력을 발휘하기 때문에 관련 상품에 바로 적용할 수 있으므로, 낮은 단위수량의 사용으로 콘크리트의 강도 증가와 양생 시간의 절약을 통한 구조물의 수명 연장 및 건설비용 절감 효과를 가져올 수 있다.
- [0027] 또한, 구조물의 수명 연장을 통한 건설 폐기물의 발생량을 줄일 수 있고 이에 따른 시멘트 제조 공정에서 발생되는 CO₂ 저감 효과를 가져올 수 있다.
- [0028] 이를 통해 국가발전의 원동력인 건설산업에서 고부가가치화 및 수익창출을 극대화시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 종래의 탈수거푸집의 모식도,
 도 2는 PEGDMA의 분자 구조를 나타낸 도면,
 도 3은 본 발명에 따른 흡수제 중합과정을 나타낸 도면,
 도 4는 흡수제의 입자크기 분포를 나타낸 그래프,
 도 5는 본 발명에 따른 흡수제 첨가시 압축강도 특성을 나타낸 그래프,
 도 6은 본 발명에 따른 흡수제 첨가시 휨 강도 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 건설 재료로 많이 사용되는 콘크리트의 과잉 혼합수를 제거하기 위한 흡수제 및 그 제조과정에 대하여 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0031] 시약 및 재료.

- [0032] 흡수제의 중합은 W/O(water/oil) 유화중합으로 실시한다. 연속상은 액상 파라핀(paraffin liquid)를 사용하고, 계면활성제는 Span 80과 Tween 80을 3:1 질량 비율로 사용하였다. Span 80의 HLB(hydrophilic -lipophilic balance)는 4.3이고, Tween 80의 HLB는 15.0이므로 공계면활성제의 HLB는 7.0이 된다. 단량체는 아크릴산(AA) 및 NaOH와 D.I.(deionized) water(탈이온수)를 사용한다.
- [0033] 개시제는 AIBN (azobisisobutyronitrile)을 사용하고, 가교제는 MBA (methylene bisacrylamide)와 PEGDMA (Poly ethylene glycol dimethacrylate)를 사용하는데, PEGDMA는 도 2와 같이 n이 1에서 42까지를 사용한다.
- [0034] 응고제로는 아세톤(acetone)을 사용하고, 응고된 중합체의 세척을 위하여 n-hexane(동양제철화학)을 사용한다.

[0035] 중합장치.

[0036] 중합 장치는 상하 분리형 500ml 4구 pyrex 유리 반응조를 사용하였으며, 중합 온도를 조절하기 위하여 water bath를 사용한다.

[0037] W/O 유화중합.

[0038] 도 3에 도시된 바와 같이, 흡수제의 중합이 이루어지는데, [표 1]은 역유화중합시 사용되는 화학물질의 구성 및 비율을 나타낸다.

표 1

[0039] 역유화중합 시 사용되는 화학물질

화학물질	질량
paraffin liquid	50~80 wt%
Acrylic acid	5~10 wt%
8M NaOH/water solution	10~20 wt%
Span 80	1.5~4.5 wt%
Tween 80	0.5~1.5 wt%
MBA 또는 PEGDMA	0.0~1.5 wt%
AIBN	0.013~0.030 wt%

[0040] 첫 번째 단계는 하부 반응조에 연속상인 액상 파라핀(paraffin liquid) 204g에 공계면활성제인 Span 80과 Tween 80을 각각 4.5 g과 1.5 g을 혼합한다.

[0041] 두 번째 단계는 다른 용기에 D.I. water(탈이온수) 45g에 NaOH 15g을 Ice bath 내에서 혼합 후 가교제를 첨가한다. 그 후 AA를 30g 혼합하여 중화열이 완전히 제거될 때까지 기다린다. 이때, 단량체의 중화도는 90%가 된다.

[0042] 첫 번째 단계에서 제조된 용액에서 10g을 채취하여 개시제인 AIBN을 AA의 질량에 0.125 wt%인 0.036g을 용해시킨다. 남은 용액의 반응조에 두 번째 단계에서 제조된 용액을 첨가하면 유화상태가 된다. 반응조 상부를 덮고, 교반기, 콘텐서, 질소 가스 주입구 및 온도계를 각각 설치하고 질소 분위기에서 100 rpm으로 교반하며 온도가 50 ℃가 될 때까지 기다린다. 온도가 50 ℃에 이르면 미리 용해시켜둔 AIBN 용액을 주사기를 사용하여 주입한 후 4 시간 반응시킨다. 이 유화 상태는 친수성(drophilic phase)이 30%, 소수성(lipophilic phase)이 70%가 된다.

[0043] 중합이 끝나면 상온까지 냉각 후 원심분리기를 이용하여 3,000rpm으로 1시간 분리 후, n-hexane으로 3회 세척하고 아세톤으로 1회 원심분리 한다. 분리된 중합체는 60 ℃의 건조 오븐(Dry oven)에서 건조 후 55 ℃의 진공 오븐(vacuum oven)에서 24시간 건조시킨다.

[0044] 위와 같은 방법으로 중합이 완료되면, 도 4에 도시된 바와 같이, 입자크기는 80nm ~ 300nm 사이의 범위에 있게 된다. 물을 흡수하는 능력인 팽윤비는 가교제의 첨가량에 의존하여 감소하며, 팽윤비는 가교제의 종류와 가교제의 첨가량에 따라 조절이 가능하다.

[0045] **흡수제를 사용한 모르타르 제조.** 중합이 완료된 흡수제를 혼입한 모르타르의 압축강도 증진효과를 평가하기 위하여 KS F 2405에 준하여 모르타르를 제조하였다.

[0046] 흡수제의 첨가량은 단위시멘트량의 0.5%, 10.%, 1.5%로 치환하여 사용하였다.

[0047] 도 5에 도시된 바와 같이, 제조된 모르타르의 재령별 압축강도 특성을 살펴보면, 재령 3일 압축강도는 일반 포

틀랜드 시멘트에서 14.0MPa, PAANa 0.5 %에서 17.8MPa, 1.0 %에서 18.7MPa, 1.5 %에서 18.5 MPa로 나타났다.

[0048] 재령 7일 압축강도는 23.0, 25.0, 26.5 및 26.0 MPa로 나타났으며, 재령 28일에서는 25.0, 27.0, 29.0 및 28.0 MPa로 나타났다. PAANa가 1.0 % 첨가된 시멘트 콘크리트의 압축강도가 가장 높게 나타났고, 일반 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 압축강도와 비교하여 약 20 %의 강도 증진 효과가 나타났다. 0.5 %와 1.5 % PAANa의 첨가는 일반 포틀랜드 시멘트 모르타르보다 강도는 높게 나타났으나 1.0 % 보다는 낮게 나타났다.

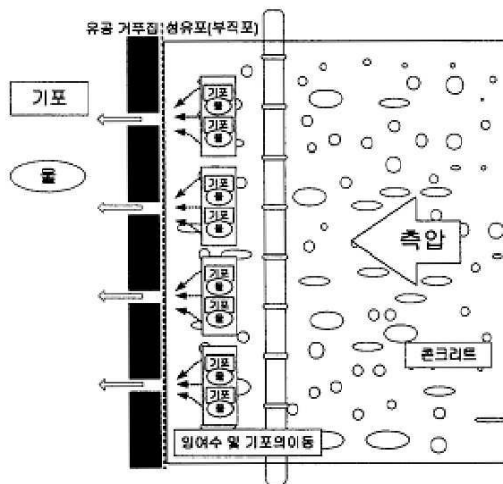
[0049] 흡수제의 첨가량 0.5 %의 경우 흡수제의 흡수능력이 부족하여 적은 양의 잉여수 흡수에 따른 압축강도 발현이 낮은 것이라 판단되며, 흡수제 1.5 % 첨가의 경우 흡수능력이 과다하여 잉여수 흡수량이 많아 시멘트 수화반응에 필요한 최소 수량의 부족이 원인으로 판단된다.

[0050] 도 6에 도시된 바와 같이, 제조된 모르타르의 재령별 휨 강도 특성을 살펴보면, 재령 3일 휨 강도는 일반 포틀랜드 시멘트에서 4.7MPa, PAANa 0.5 %에서 5.9MPa, 1.0 %에서 6.2MPa, 1.5 %에서 6.2MPa로 나타났다.

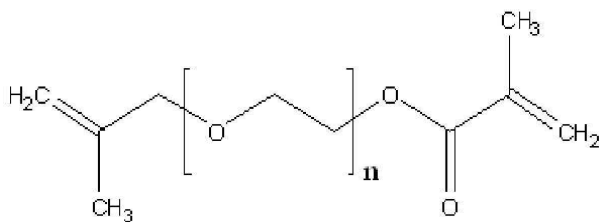
[0051] 재령 7일 휨 강도는 7.0, 8.3, 8.8 및 8.7 MPa로 나타났으며, 재령 28일에서는 7.8, 9.0, 9.7 및 9.3MPa로 나타났다. 휨 강도에서도 흡수제를 1.0% 첨가하였을 때 가장 높게 나타났으며, 흡수제를 0.5 %와 1.5 %를 첨가한 경우에서도 일반 포틀랜드 시멘트 콘크리트 보다 높게 나타났다. 흡수제를 1.0 %를 첨가하였을 경우에서의 휨 강도가 일반 포틀랜드 시멘트 모르타르보다 약 30 %의 강도 증진효과가 나타났다. 압축강도의 증가효과가 20%로 나타난 것에 비하여 휨 강도의 증진효과가 뛰어난 것은 흡수제의 팽윤으로 인하여 고분자 필름의 형성으로 인장 강도가 증가한 것으로 판단된다.

도면

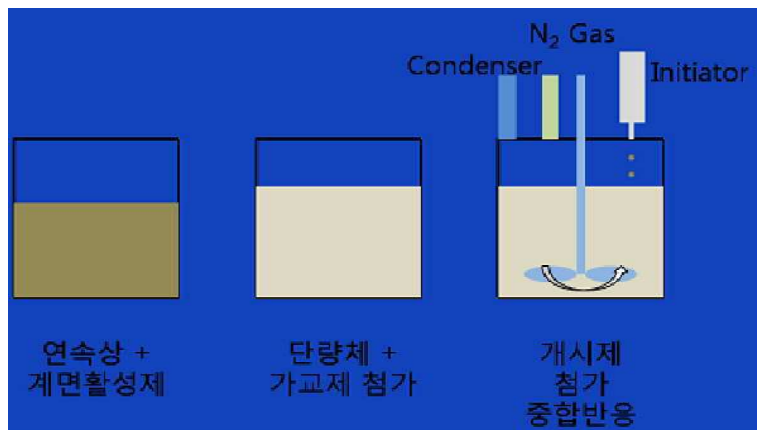
도면1



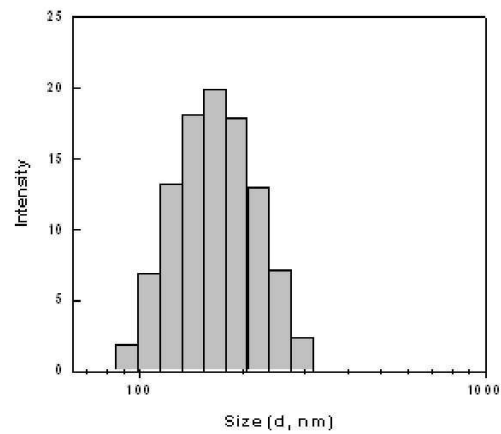
도면2



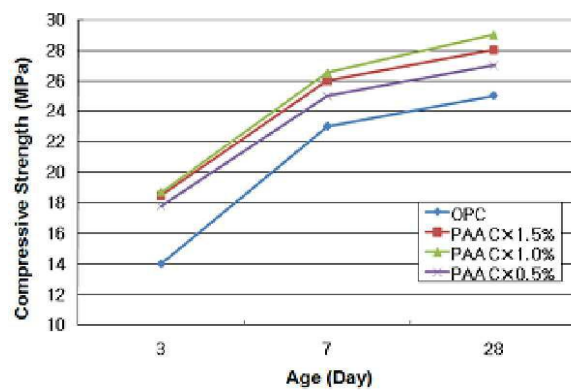
도면3



도면4



도면5



도면6

