

폴리머 시멘트 몰타르 포장재용 Carboxylated Styrene Butadiene 라텍스의 제조와 적용 특성

이봉규 · 주창식[†]

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2012년 5월 25일 접수, 2012년 6월 25일 채택)

Preparation and Application Characteristics of Carboxylated Styrene Butadiene Latex for Polymer Cement Mortar

Bong-Kyu Lee and Chang-Sik Ju[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
(Received 25 May 2012; accepted 25 June 2012)

요 약

폴리머 시멘트 몰타르 혼화용 라텍스를 개발할 목적으로 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 2단계 유화중합법으로 제조하고 시멘트 몰타르에 적용하는 실험을 수행하였다. 카르복실 모노머는 methyl methacrylate, methacrylic acid와 acrylic acid를, 중합 모노머는 styrene과 butadiene을, 분자량 조절제는 t-dodecyl mercaptan을, 가교제는 divinyl benzene을 선정하고 사용량을 실험으로 결정하였다. 음이온 유화제는 sodium dodecylbenzene sulfonate와 sodium salt of lauryl sulfate를, 라텍스 안정제로 nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol 계열의 동족체들(n=10, 20, 40)을, 그리고 potassium persulfate와 sodium bisulfite를 redox 개시제로, sodium monohydrogen phosphate와 potassium carbonate를 전해질로 사용하였다. 카르복실 모노머의 종류와 사용량, styrene과 butadiene의 단량체비 및 분자량 조절제와 가교제가 라텍스의 기본물성과 몰타르 공시체의 역학적 강도에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하여 폴리머 시멘트 몰타르 포장재용 라텍스 제조에 적합한 중합처방을 제시하였다. 또, 이 중합처방에 의해 제조한 라텍스를 폴리머 시멘트 몰타르의 적용성을 시험한 결과, 경화시간 28일에서 품질 기준보다 압축강도는 25.4%, 휨강도는 45.3% 증진된 강도의 발현 특성을 확인하였다.

Abstract – For the purpose of development of the latex suitable for polymer cement mortar, experiments on the preparation of carboxylated styrene butadiene latex by the method of the two-step emulsion polymerization were performed. Methyl methacrylate, methacrylic acid and acrylic acid were selected as carboxylic co-monomer, styrene and butadiene as monomer, sodium dodecylbenzene sulfonate and sodium salt of lauryl sulfonate as anionic emulsifiers, and nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol (n=10, 20, 40) as latex stabilizer. Potassium persulfate and sodium bisulfite were also used as redox initiator, and sodium monohydrogen phosphate and potassium carbonate as electrolytes. The effects of categories and concentration of carboxylic co-monomer, molecular weight control agent, crosslinking agent, and styrene/butadiene monomer ratio on the characteristics of latex were investigated. Polymerization recipes for preparation of polymer cement mortar could be proposed. The prepared latexes were tested for the physical properties such as compressive and flexural strength when latexes were mixed with cement mortar. The results showed that the latex could be adapted to polymer cement mortar. Also, it was recognized that the compressive and flexural strength were exhibited 25.4% and 45.3% respectively higher improvement than the quality standards at 28 days curing time.

Key words: Latex, Polymer Cement Mortar, Carboxylated Styrene Butadiene Latex

서 론

토목과 건축분야의 포장재로 널리 사용되고 있는 시멘트 몰타르와 콘크리트는 높은 건조 수축, 낮은 인장강도, 직접적인 외부의 열화현

경인 동결융해, 높은 투수성에 의한 용빙제나 수분 등의 침투에 의한 부식과 손상 등으로 공용수명에 심각한 영향을 받게 된다. 이러한 단점들을 개선하기 위하여 다양한 시멘트 몰타르 혼화용 폴리머를 개발하여 적용하고 있는데 시멘트 몰타르 혼화용 라텍스도 그 중 하나이다[1].

보통 유화중합으로 제조되는 라텍스는 음이온 유화제를 3~5 phm

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

정도를 사용해야 중합안정성, 입자크기, 기계적 안정성 및 저장안정성이 좋은 라텍스를 얻을 수 있다. 그러나 이와 같이 음이온 유화제를 과다 사용하여 중합한 라텍스는 시멘트와 혼화할 때 시멘트에서 용출되는 Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 등의 양이온들 때문에 시멘트와 응결하는 현상을 초래하여 시공 시 가사시간이 단축되고 경화 후의 역학적 강도에도 영향을 주게 된다. 최근에는 이러한 결점을 보완하고 사용 용도에 적합한 라텍스를 제조하기 위하여 무유화제 유화중합법, 비이온계 계면활성제의 사용, 불포화 결합을 포함하며 모노머와 공중합하는 친수성 공단량체를 이용하는 방법 등의 유화중합에 관한 연구들이 보고되고 있다[2]. 친수성 공단량체를 이용하여 음이온 유화제의 사용량을 현저하게 줄여서 합성한 *carboxylated styrene butadiene* 라텍스는 고형분함량과 겔함량이 높고, 입자크기 분포가 단분산이며, 저장성과 기계적 및 화학적 안정성이 우수하고, 시멘트 몰타르나 콘크리트에 혼화할 때 역학적 물성들을 크게 향상시킬 수 있으므로 그 이용가치가 크다[3].

라텍스를 혼화한 시멘트 몰타르는 굳지 않은 상태에서 일반 시멘트 몰타르나 콘크리트에 비해서 작업성이 크게 향상되어 같은 슬럼프 조건에서도 물/시멘트 비의 감소로 인한 건조수축의 감소와 균열 저항성 증진 등의 효과를 나타낸다. 또, 경화 후 라텍스의 불투수성 필름막에 의해서 시멘트 몰타르나 콘크리트의 투수성을 현저히 감소시켜 염분 및 수분침투를 방지하여 철근부식 등 으로부터 콘크리트 슬래브를 보호하여 내구성을 향상시키고 휨과 인장에 대한 강도를 크게 증진시키며, 염화물에 대한 저항성을 개선하는 것으로 보고되고 있다[4].

본 연구에서는 폴리머 시멘트 몰타르의 포장재 혼화용으로 적합한 물성을 가진 *carboxylated styrene butadiene* 라텍스를 제조하고 시공 적용성을 검토할 목적으로 무유화제 유화중합법을 적용 친수성 공단량체를 사용하여 음이온 유화제의 사용량을 감소하였다. 카르복실 모노머의 종류와 사용량, 유리전이온도(T_g)의 *styrene*과 *butadiene*의 단량체 비 의존성 및 분자량 조절제와 가교제가 라텍스의 물성과 폴리머 시멘트 몰타르의 역학적 강도에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하여 시멘트 몰타르 혼화용 라텍스의 요구물성을 충족할 수 있는 라텍스 제조의 중합처방을 작성하였다. 또, 이 중합처방으로 합성한 라텍스를 혼화한 폴리머 시멘트 몰타르의 휨강도와 압축강도의 증진 효과를 검토하였다.

2. 실험

2-1. 라텍스의 제조방법

본 연구에서는 *carboxylated styrene butadiene* 라텍스를 2단계 유화중합법으로 제조하였다. 먼저 1단계 *seed latex*를 중합하기 위하여 2L Autoclave Agitator (Jeitech Co., Korea)에 중합 모노머로 *styrene* (ST)과 *butadiene* (BD), 친수성 공단량체로 *methyl methacrylate* (MMA)와 *methacrylic acid* (MAA) 및 *acrylic acid* (AA), 첨가제로서 음이온 유화제, 전해질, 열분해 촉매, 분자량 조절제, 가교제 및 탈이온수를 일괄 투입하고 45 °C, 상압에서 350 rpm으로 교반하며

30 분간 *aging*한 후 산화환원제를 투입하여 자체의 반응열로 중합하였다. 제조한 *seed latex*의 기본물성은 전환율 98%에서 전고형분함량 35 wt%, 입자크기 35.5 nm, pH 2.5, 점도 30.4 cP를 나타내었다.

2단계 유화중합에서는 미리 제조한 *seed latex* 25 wt%와 중합처방의 75 wt%에 상당하는 중합 모노머와 카르복실 모노머 및 첨가제들을 넣고 *seed latex*의 제조조건과 같은 온도, 압력 및 교반 속도에서 중합하였다.

2-2. 라텍스의 기본물성 측정

라텍스의 전고형분함량은 반응이 완료된 시료를 적외관식 건조기에서 건조한 후 칭량하여 구했으며, 중합수율은 중합반응이 완료된 후 Juang 등[5]의 중량법으로 계산하였다. 유리전이온도(T_g)는 질소 분위기에서 열분석기(TA Instrument Co., DSC FC80DOOTA3, USA)로, 입도분석은 Malvern Zetasizer (1000HSA, Malvern Instrument Co., UK)로, 기계적 안정성은 Maron Tester (Richenseiki No.156, Japan)를 이용하여 측정하였다. 겔함량과 팽윤지수(*swelling index*)는 라텍스 0.3 g에 벤젠 75 mL을 가해 실온 암소에서 24시간 방치한 후 100 mesh screen으로 여과하여 팽윤된 라텍스의 무게(a)와 이 팽윤된 라텍스를 건조하여 얻은 벤젠 불용분의 무게(b)를 칭량하고, 여과액을 같은 방법으로 건조하여 얻은 벤젠 용해분의 무게(c)를 칭량하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{Gel content (\%)} = \frac{b}{0.3} \times 100 = \frac{0.3-c}{0.3} \times 100$$

$$\text{Swelling index} = \frac{a}{0.3-c} = \frac{a}{b}$$

2-3. 폴리머 시멘트 몰타르의 물성 측정

2.3.1. 시험 재료

본 실험에서 사용한 시멘트는 쌍용양회 제품의 보통 포틀랜드 시멘트이며 화학적 조성과 물리적 성질을 Table 1과 2에, 시멘트 몰타르 배합에 사용한 잔골재(강사 7호)의 물성을 Table 3에 나타내었다. 공시체 제작을 위한 폴리머 시멘트 몰타르의 가공 배합비는 KS F 2476에 의거하여 시멘트/잔골재=1/3(질량비), 물/시멘트=47 wt%, 폴리머/시멘트=15 wt%로 배합하여 플로(flow)값 160 mm, 공기량이 6% 이하(KS F 2421)가 되도록 실리콘 소포제 *dimethyl siloxane*을 폴리머의 전고형분함량에 대해 0.56 wt% 첨가하였다.

2-3-2. 휨강도 및 압축강도 측정

폴리머 시멘트 몰타르의 휨 및 압축강도 시험은 폴리머 시멘트 몰타르의 시험방법(KS F 2476: 2007)에 의거하여 공시체는 40×40×160 mm 크기의 스테인리스스틸 몰드로 제작하여 습기상자 (20±2 °C, H_R =90% 이상)에서 2일간 습윤양생, 5일간 수중양생

Table 1. Chemical compositions (wt%) of ordinary portland cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ig-loss
20.7	5.9	63.1	3.2	1.6	0.84	0.09	3.2	1.2

Table 2. Physical properties of ordinary portland cement

Specific gravity (20 °C)	Blainess specific surface (cm ² /g)	Setting Initial (min)	Time Final (hr)	Compressive strength (MPa)		
				3d	7d	28d
3.15	3200	300	7:10	19.61	27.94	36.76

Table 3. Properties of fine aggregate

Max. size (mm)	Unit weight (kg/L)	Specific gravity (20 °C)	Water absorption (%)	Solid volume percentage (%)
<1.2	1.5	2.62	0.40	58.1

(20 °C), 21일간 기중양생(20 °C, H_R=50%)하여 재령 1, 7, 14, 28일의 힘 및 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 친수성 공단량체의 선정과 사용량

라텍스 입자의 표면전하는 부전하이며 부전하의 밀도가 높을수록 입자주위에 형성되는 전기 이중층이 두꺼워지고 입자는 콜로이드 상태에서 안정하게 된다. 표면에 부전하를 주는 중합재료로는 유화제, 중합개시제, 공중합 모노머 등이 있다. 통상 중합안정성, 입자크기 및 기계적 안정성 과 저장 안정성이 좋은 styrene butadiene 라텍스를 제조하기 위해서는 중합반응에 음이온 유화제를 3~5 phm 사용한다. 그러나 음이온 유화제를 과다 사용하여 중합한 라텍스는 시멘트와 혼화 할 때 시멘트에서 용출되는 양이온이 라텍스와 응결하는 단점이 있으므로 최근에는 이런 결점을 보완하고 용도에 적합한 라텍스를 제조하기 위한 방법으로 무유화제 유화중합법 적용, 비이온계 계면활성제 사용 및 불포화결합을 포함하며 모노머와 공중합하는 친수성 공단량체를 이용하는 유화중합법 등을 이용한다.

본 실험에서는 폴리머 시멘트 몰타르의 혼화용에 적합한 물성을 가진 라텍스를 개발하기 위하여 친수성 공단량체를 사용[4]하여 음이온 유화제의 사용량을 현저하게 줄여서 응결현상을 최소화하고 라텍스의 안정성과 필름의 인장강도를 증진시키는 실험을 행하였다. 친수성 공단량체의 종류와 사용량을 결정하기 위하여 중합처방으로 제시한 Table 6에서 카르복실 공단량체로 MAA, AA, IA (itaconic acid) 및 FA (fumaric acid)를 선택하여 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 MAA와 AA를 비교해보면 점도가 MAA 보다 AA가 다소 높지만 그 외의 측정치들은 거의 차이가 없다. IA와 FA는 점도와 반응완결시간에서 큰 차이를 나타내고 있다. 전반적으로 MAA, AA와 IA, FA를 비교하면 점도, 전환율, 경화시간, 반응완결 시간에서 IA와 FA의 측정 값들이 높으며, 특히 점도와 반응완결 시간에서 현저한 차이를 보인다. 카르복실 모노머의 종류와 사용량에 따른 점도의 변화를 나타낸 Fig. 1을 보면 MAA, AA 및 IA, FA는 각각 종류와 사용량 에 따른 점도변화가 크지 않지만 두 그룹 간의 차이는 크게 나타난다. 라텍스의 점도가 너무 높아지면 시공 시 플로 감소로 인한 가사시간이 단축되는 단점이 나타난다. Fig. 2는 카

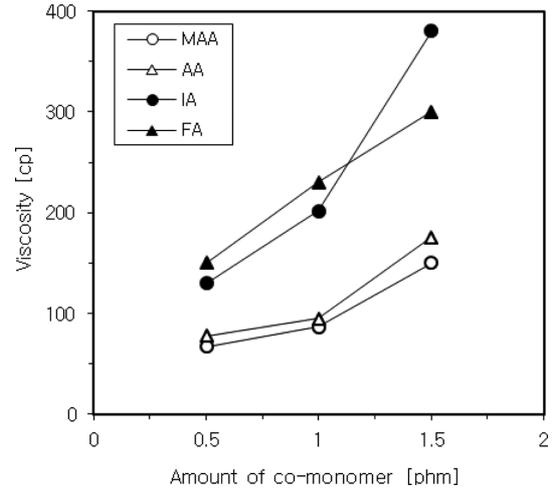


Fig. 1. Effect of concentration of carboxylic comonomers on viscosity of latex.

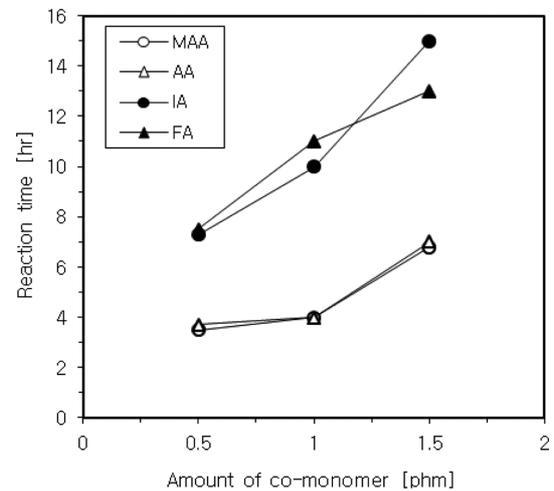


Fig. 2. Effect of concentration of carboxylic comonomers on reaction time.

르복실 모노머의 종류와 사용량에 따른 반응완결시간 변화를 플롯한 것이다. 그림을 보면 점도변화를 나타낸 Fig. 1과 유사한 유형을 보이며 대체적으로 IA와 FA는 MAA와 AA에 비교해서 반응완결시간이 2배 이상 소요되어 비경제적이다. 따라서 본 실험에서는 IA와 FA에 비교해서 전고형분량과 전환율이 상대적으로 높고, 점도가 현저하게 낮으며, 경화시간 및 반응완결시간이 짧은 MAA와 AA를 친수성 공단량체로 선정하였다.

Table 4. Effect of carboxylic monomer on properties of carboxylated styrene butadiene latex

Monomer	MAA			AA			IA			FA		
	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
Amount [phm]	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
TSC [wt,%] ^{a)}	48.3	47.6	47.0	48.0	47.3	47.0	47.0	44.0	39.0	46.5	43.0	40.0
Viscosity [cP]	67.0	87.0	150	78.0	95.0	176	130	202	380	150	230	300
Conversion [%]	99.8	99.9	92.0	99.7	99.6	93.0	90.0	78.0	77.0	87.0	80.0	79.0
Coagulum [%] ^{b)}	0.2	0.3	0.01	0.3	0.04	0.01	0.1	0.01	0.01	0.2	0.1	0.1
Mech. stability ^{c)}	0.4	0.1	0.05	0.5	0.5	0.2	0.05	0.1	0.1	0.05	0.2	0.2
Curing time [hr]	18	24	48	14	22	47	22	28	48	24	36	50
Reaction time [hr]	3:30	4:00	6:50	3:40	4:05	7:00	7:15	10:00	15:00	7:30	11:00	13:00

^{a)}Total solid content, ^{b)}Polymerization stability, ^{c)}Mechanical stability [coagulum %]

중합 시 친수성 공단량체를 과다 사용하면 반응계 내의 점도 상승으로 인하여 교반이 어려워져 유화작용과 분산작용이 불완전하여 라디칼 생성반응이 지연되므로 반응속도가 떨어진다. 또, 시멘트와 혼합 시 라텍스 입자표면에 카르복실기가 많이 분포할 경우, 시멘트의 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 등의 중금속 양이온과 유화제 및 전해질의 Na^+ , K^+ 등 양이온과의 에스테르화반응으로 결정수를 생성하게 되어 경화를 지연시키게 되므로 본 실험에서는 카르복실산이 용매상보다 라텍스 입자내부와 입자표면에 많이 분포되는 MAA와 각층에 균등하게 분포되는 AA[6]를 각각 1.0 phm씩 사용하였다.

3-2. ST/BD 단량체 비의 영향

굳지 않은 폴리머 시멘트 몰타르의 성질은 경화된 폴리머 시멘트 몰타르의 물리적 성질과 내구성 등에 많은 영향을 미친다. 폴리머 시멘트 몰타르의 강도 증진은 몰타르 재료들을 혼합하면 먼저 수화반응이 일어나고, 수화반응이 진행되면서 수화물의 경계면이나 미세균열부분, 그리고 시멘트와 골재 사이의 공간들을 생성된 폴리머 필름이 채우는 co-matrix 상의 형성으로 설명한다. 즉, 수화물이나 골재의 계면에서 형성되는 폴리머 필름은 계면의 결합력을 높여주며, 미세균열 안에서 연속적으로 형성되는 폴리머 필름은 몰타르의 강도를 높여준다. 부수적으로는 폴리머 첨가로 인하여 폴리머에 함유된 계면활성제의 분산작용, 유희효과 및 연행 공기량의 증가로 인한 작업성 향상으로 몰/시멘트 비가 감소되어 구조물의 강도를 증진시키는 효과도 나타난다.

일반적으로 SBR 라텍스 필름의 성질은 모노머의 공중합 조성비에 큰 영향을 받는다. 중합에서 결합 스티렌의 양은 형성되는 필름의 인장특성과 유리전이온도(T_g)에 큰 영향을 준다. 저 스티렌 영역에서는 필름의 형성능이 뛰어나며 필름의 인장강도가 높아서 형성된 필름은 유연하고 고무탄성이 풍부하다. 결합 스티렌 양이 증가함에 따라 필름은 인장특성이 떨어져 연약성과 고무탄성을 잃고 경도가 높아지게 된다. 결합 스티렌 양이 60%를 넘으면 고무적 성질을 잃고 수지적 성질을 띄며, 70%를 넘게 되면 가소제를 첨가하지 않으면 실온 건조상태에서 균일한 필름을 형성하지 못한다[7].

본 실험에서는 스티렌과 부타디엔의 단량체비(ST/BD)를 결정하기 위하여 ST/BD 단량체비를 변화하여 제조한 라텍스의 물성을 조사하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 단량체비가 변하여도 전고형분함량, pH, 입자 크기, 겔함량 및 반응완결시간에서는 큰 차이가 없으나 점도와 T_g 변화는 크게 나타나고 있다. Fig. 3에 T_g 의 ST/BD 단량체비 의존성을 플로트 하였다. Fig. 3에서 ST/BD 단량체비가 증가하면 T_g 도 거의 직선적으로 증가되고 있다. 폴리머 시멘트 몰타르의 용도에 따른 적용은 요구되는 휨강도와 압축

Table 5. Effect of ST/BD monomer ratio on properties of carboxylated styrene butadiene latex

Sample no.	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
ST/BD ratio	49/44	52/41	55/38	58/35	61/32
TSC [wt%]	48.9	50.0	48.8	47.5	48.0
pH [-]	10.3	10.3	11.0	10.8	10.5
Viscosity [cP]	140.0	120.2	132.1	64.7	80.4
Particle size [nm]	164.0	162.2	163.1	164.3	162.5
Gel content [wt%]	77.1	79.3	80.0	78.2	84.5
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	-9.58	-4.74	3.56	7.30	20.92
Reaction time [hr]	4:30	4:00	4:00	4:35	4:40

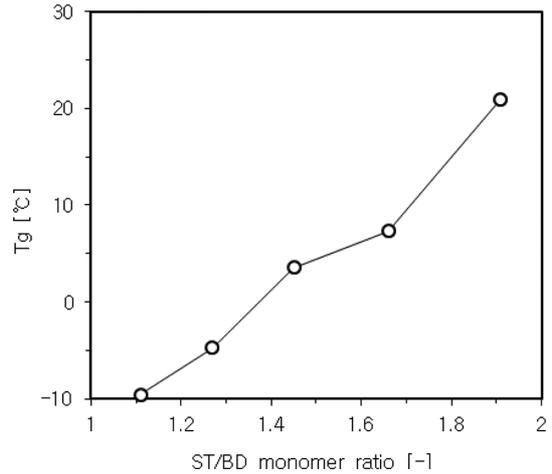


Fig. 3. T_g dependency on ST/BD monomer ratio.

강도가 가장 중요한 물성이 됨으로 결과적으로 ST/BD 단량체비에 의존해서 변화되는 T_g 에 따라서 방수재, 보수재 및 포장재 등으로 용도가 구분된다. 일반적으로 많이 시공되는 폴리머 시멘트 몰타르 혼합용 라텍스의 용도별 T_g 는 방수재 $T_g \geq -10^{\circ}\text{C}$, 보수 보강재 $T_g \geq 10^{\circ}\text{C}$, 포장재 $T_g = -2\sim 4^{\circ}\text{C}$ 이며, 본 실험에서는 포장재 용도의 라텍스 제조이므로 단량체비를 ST/BD = 55.0/38.0로 결정하였다.

3-3. 분자량 조절제와 가교제 사용량의 영향

라텍스가 성막한 필름은 가교에 의해서 피막의 강도, 접착성, 내용제성 등이 크게 개선된다. 피막의 성장과 강도는 가교의 영향을 가장 크게 받지만 그 외 분자량, 분자간의 힘 및 결정성 등의 요인으로 결정된다.

본 실험에서는 가교제와 분자량 조절제의 사용량이 폴리머 시멘트 몰타르가 경화된 후 형성되는 필름의 신율과 인장강도 및 역학적 강도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 분자량 조절제 t-dodecyl mercaptan (TDDM)과 가교제 divinyl benzene (DVB)의 사용량에 따른 라텍스의 물성과 몰타르의 강도를 시험하였다. Fig. 4는 TDDM과 DVB를 등량씩 혼합하여 중합했을 때 사용량에 따른 라텍스의 겔

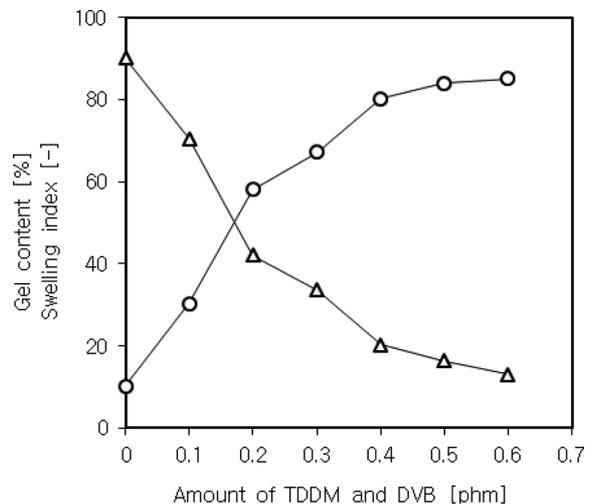


Fig. 4. Effect of amount of TDDM and DVB on gel content and swelling index (○: gel content, △: swelling index).

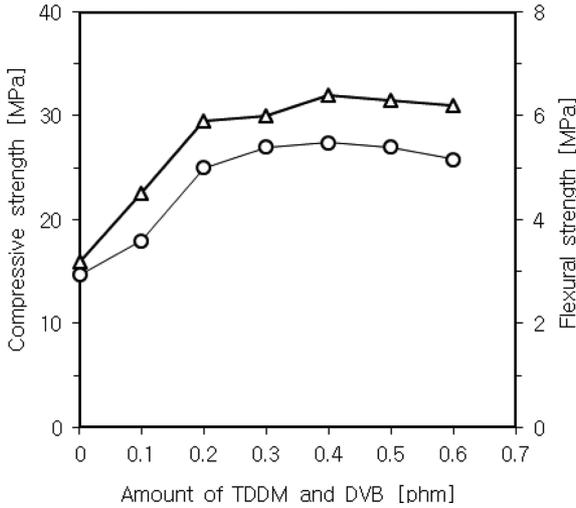


Fig. 5. Effect of amount of TDDM and DVB on flexural and compressive strength (○: compressive, △: flexural).

함량과 팽윤지수(swelling index)를 플로트한 것이다. Fig. 4에서 분자량 조절제와 가교제의 사용량이 증가하면 겔함량이 증가되며 0.5 phm 이상에서는 거의 평형에 도달함을 알 수 있다. TDDM과 DVB 사용량이 증가하면 성막된 피막의 강도가 증진되어 팽윤지수는 오히려 감소하는 것이다. Fig. 5는 TDDM과 DVB의 사용량이 폴리머 시멘트 몰타르의 역학적 강도변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 폴리머 시멘트 몰타르의 배합기준(KS F2476: 2007)에 준하여 공시체를 제작하고 재령 28일의 휨강도와 압축강도를 측정된 결과를 플로트한 것이다. Fig. 5에서 TDDM과 DVB의 혼합사용량이 0.4 phm일 때 압축강도와 휨강도의 발현이 최대를 나타내어 본 실험에서도 TDDM 0.2 phm과 DVB 0.2 phm을 사용량으로 결정하였다.

3-4. 포장재용 라텍스 제조의 중합처방

폴리머 시멘트 몰타르의 포장재 혼화용에 적합한 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 제조하기 위하여 친수성 공단량체의 선정과 사용량, ST/BD 단량체비의 영향 및 분자량 조절제와 가교제 사용량 영향에서 고찰한 결과를 검토하여 중합처방을 작성하여 Table 6에 나타내었다.

친수성 공단량체 MMA, 유화제와 라텍스 안정제, 개시제 potassium persulfate (KPS)와 sodium bisulfate (SBS) 및 전해질의 선정과 사용

Table 6. Typical polymerization recipe of latex

Ingredients	Content ^{a)}	Ingredients	Content
Styrene	55	NP-40	1
Butadiene	38	Na ₂ HPO ₄	0.5
MMA	5	K ₂ CO ₃	0.5
MAA	1	KPS	1.5
AA	1	SBS	0.2
DBS-Na	1.0	TDDM	0.2
ES-528	0.5	DVB	0.2
NP-10	1	DMS	0.6
NP-20	1		

^{a)}[phm]: Parts per hundred monomer

량은 저자의 특허[8]를 검토하여 결정하였다. 이 중합 처방에 따라서 제조한 라텍스의 기본물성을 시험한 결과, 평균입자크기 163.0 nm (품질기준: 140~250 nm), 응고량 0.02%(품질기준: 0.1% 이하), 전고형분함량 48.8 wt%(품질기준: 46~53 wt%), pH 11.0(품질기준: 8.5~12), Tg=3.56 °C(포장재 용도: -2~4 °C)로 측정되어 한국도로공사 품질기준을 모두 충족하여 포장용 폴리머 시멘트 몰타르의 혼화용 라텍스로서 적합한 물성임을 확인하였다.

3-5. 폴리머 시멘트 몰타르의 적용성 시험

Table 6에 제시한 중합처방으로 제조한 라텍스를 혼화한 시멘트 몰타르의 적용성을 검토하기 위하여 폴리머 시멘트 몰타르의 배합기준(KS F 2476: 2007)에 의거 일반 포틀랜드 시멘트와 모래(강사 7호)를 사용하여 시멘트/모래 비 C/S=1/3, 물/시멘트 비 W/C=0.47, 고형분 라텍스량/시멘트 비 P/C=0.15로 배합한 몰타르의 공시체를 제작하여 재령 7, 14, 21, 28일의 휨강도와 압축강도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 배합한 몰타르의 플로 측정값은 160 mm(품질기준: 190±30 mm)를 나타내었고, 공기량은 실리콘 소포제 dimethyl siloxane (DMS)을 0.6 phm 첨가했을 때 5.1 vol%로 측정되어 품질기준(6.0 vol% 이하)에 충족됨을 확인하였다. Fig. 6에서 압축강도는 경화시간 14일까지는 증가속도가 빠르게 진행되지만 이후 감소되어 경화시간 증가에 따라서 평형상태로 이행하는 경향을 보이고 있다. 경화시간 28일의 압축강도는 33.87 MPa를 나타내어 한국도로공사 품질기준(27 MPa 이상)과 비교해서 25.4% 증진효과를 보이며, 휨강도 역시 경화시간 증가에 따라서 직선성 증가현상을 보이며 경화시간 28일에서 측정값 6.54 MPa는 품질기준(4.5 MPa 이상)보다 45.3% 증진된 휨강도의 발현 특성을 확인할 수 있다. Yun 등[9]은 본 실험의 몰타르와 동일한 배합으로 제작한 공시체의 강도를 측정된 실험치를 압축강도 36.86 MPa, 휨강도 6.27 MPa로 보고하였으며 본 연구의 실험치와 근접한 결과를 보이고 있다. 이와 같이 압축강도와 휨강도의 큰 증진효과는 공시체 내부에 형성되는 폴리머 필름에 의한 인장력 향상에 기인되는 효과로 생각된다.

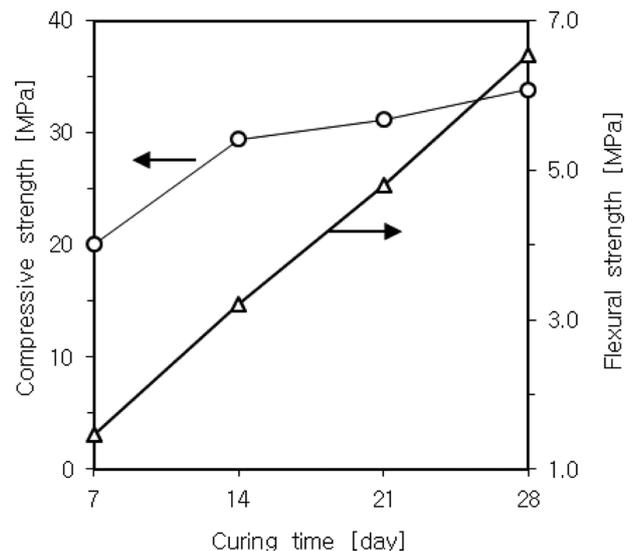


Fig. 6. Curing time profile of compressive and flexural strength (○: compressive, △: flexural).

4. 결 론

포장재 폴리머 시멘트 몰타르의 혼화용에 적합한 라텍스를 개발할 목적으로 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 이단계 유화중합법으로 제조하고 라텍스를 혼화한 시멘트 몰타르의 적용성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 카르복실 모노머 MAA, AA, IA 및 FA의 사용량에 따른 라텍스의 물성변화는 TSC, 중합안정성, 기계적 안정성 및 경화시간에서는 큰 차이가 없었으나 점도와 반응시간에서 MAA와 AA 및 IA와 FA 사이에서는 큰 차이를 나타내었다. IA와 FA는 상대적으로 높은 점도 때문에 시공 시 가사시간이 단축되며 중합반응시간도 2배 이상 소요됨으로 MAA와 AA를 선정하고 사용량을 각각 1 phm으로 결정하였다.

(2) ST/BD 단량체비를 변화하여 제조한 라텍스의 물성을 조사한 결과 전고형분함량, pH, 입자 크기, 겔함량 및 반응시간에는 단량체비의 영향이 거의 없었지만 Tg와 점도의 영향은 크게 나타났다. ST/BD 단량체비가 증가하면 Tg는 직선성으로 증가되며, ST/BD = 55/38 일 때 Tg = 3.56 °C로 측정되어 포장재료 용도의 Tg범위(Tg = -2 ~ 4 °C)를 충족하였다.

(3) 중합 시 분자량 조절제 TDDM과 가교제 DVB의 첨가량이 라텍스 혼화 시멘트 몰타르의 역학적 강도변화에 미치는 영향을 고찰한 결과, 첨가량이 TDDM 0.2 phm, DVB 0.2 phm일 때 재령 28일 공시체의 압축강도와 휨강도가 가장 높게 발현됨을 알았다.

(4) 카르복실 모노머의 종류와 사용량, ST/BD 단량체비 및 분자량 조절제와 가교제에서 고찰한 결과를 검토하여 포장재 폴리머 시멘트 몰타르의 혼화용에 적합한 라텍스 제조의 중합 처방을 작성하였으며, 이 중합처방으로 제조한 라텍스의 물성이 품질기준에 적합함을 확인하였다.

(5) 본 연구에서 제조한 라텍스의 포장용 폴리머 시멘트 몰타르에 대한 적용성을 시험한 결과, 경화시간 28일에서 한국도로공사 품질 기준보다 압축강도는 25.4%, 휨강도는 45.3% 증진된 강도의 발현 특성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Walters, G. D., "Comparison of Latex-modified Portland Cement Mortars," *ACI Materials Journal*, **87**(4), 371-377(1990).
2. Guillaume, J., Pichot, C. and Guillot, J., "Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. II. Kinetic Studies in the Presence of Ionogenic Comonomers," *J. Polym. Sci.*, **26**, 1937-1969(1988).
3. Ceska, G. W., "The Effect of Carboxylic Monomers on Surfactant-Free Emulsion Copolymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 427-437(1974).
4. Ohama, Y., "Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars Properties and Process Technology," Noyes Publications(1995).
5. Juang, M. S.-D. and Krieger, I. M., "Emulsifier-Free Emulsion Polymerization with Ionic Comonomer," *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089-2107(1976).
6. Okigura, K. G., "Latex-Emulsion Saishin Oyokisizu," Daisan Pub. Co., Japan 35-39(1991).
7. Okigura, K. G., Suzuki, R. I., Motoyama, T. H. and Muroi, S. I., "Emulsion-Latex Handbook," Daisan Pub. Co., Japan, 30-32(1975).
8. Lee, B. K., "Preparation Method of Carboxylated Styrene Butadiene Synthetic Latex for Latex Modified Concrete," Korea Patent No. 10-0871318(2008. 11. 25).
9. Yun, K. K., Lee, J. H. and Hong, C. W., "Strength Estimation of Styrene-Butadiene Latex Modified Concrete by Factorial Experimental Design," *J. Ind. Tech., Kangwon Univ., Korea*, **21**(B), 307-315(2001).