

工學博士 學位論文

시멘트 改質用 Carboxylated Styrene
Butadiene 라텍스의 製造와 適用 特性



2013年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

李 奉 揆

工學博士 學位論文

시멘트 改質用 Carboxylated Styrene
Butadiene 라텍스의 製造와 適用 特性

指導教授 周 昌 植

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함



2013年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

李 奉 揆

李奉揆의 工學博士 學位論文을 認准함

2012年 12月



主 審 工學博士 洪 性 秀 (印)
委 員 工學博士 金 成 洙 (印)
委 員 工學博士 李 根 大 (印)
委 員 工學博士 任 竣 嬾 (印)
委 員 工學博士 周 昌 植 (印)

Preparation and Application Characteristics of Carboxylated Styrene Butadiene Latex for Cement Modifier

Bong-Kyu Lee

Department of Chemical Engineering, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

This study was attempted to develop appropriate carboxylated styrene butadiene latex for cement modifiers and to investigate the characteristics such as workability, compressive and flexural strength and durability on latex modified concrete, very-early-strength latex modified concrete and latex modified mortar when resulting latex were mixed with cement. The polymerization process of latex was performed by the method of the two-step emulsion polymerization advantageous to controlling particle size, particle size distribution and reaction time.

Some obtained results from experimental research were as followings.

The properties of latex were investigated on various styrene/butadiene monomer ratios and styrene/butadiene monomer ratio affected a little total solid content, pH, particle size, gel content and reaction time, but affected highly glass transition temperature(T_g) and viscosity. From the test results, T_g was linearly increased with an increase in styrene/butadiene monomer ratio and T_g 3.56°C measured was satisfied T_g range (-2~4°C) for cement modifiers.

A study was made of the effects of carboxylic co-monomers on the polymerization stability, mechanical stability, total solid content, minimizing coagulation, tensile strength and curing time when prepared

latex were mixed with cement. The experimental result showed that it was adequate to select in methyl methacrylate, methacrylic acid and acrylic acid with concentration of 5, 1, 1 phm, respectively as carboxylic co-monomer.

To determine the categories and concentrations for anionic emulsifiers we were performed the experiment on polymerization stability, total solid content, gel content and miscibility when latex were mixed to cement. Sodium dodecylbenzene sulfonate 0.3 phm and sodium salt of lauryl sulfate 0.5 phm were selected as anionic emulsifiers.

The experimental results showed that suitable chemicals for preparation of cement modifier were sodium monohydrogen phosphate and sodium carbonate as electrolytes, potassium persulfate and sodium bisulfite as initiators, t-dodecyl mercaptan as molecular weight control agent, and divinyl benzene as crosslink agent.

We could suggested the typical polymerization recipe for preparation of latex applicable for cement modifier from the experimental researches on the effects of styrene/butadiene monomer ratios, carboxylic co-monomer and additive chemicals. Also, it was recognized that resulted latex could satisfied the quality standards.

The prepared latex were tested for the physical and mechanical properties when it was applied to cement modifiers. The test results were recognized that latex modified concrete and very-early-strength latex modified concrete were exhibited higher improvement in compressive strength, flexural strength, workability and durability evaluation at optimum mixing ratio P/C=15 wt%.

Finally, from the application experiment of latex modified mortar, it was identified that sand/cemet=1 1.25 was optimum mixing ratios and compressive, flexural and adhesive strength were exhibited remarkable improvement at polymer/cement=20 wt%, water/cement=47 wt% and curing period=24 h.

목 차

목 차	i
List of tables	vi
List of figures	viii
1. 서 론	1
2. 이 론	8
2.1. 유화중합의 특징	8
2.2. 유화중합의 반응 매카니즘	9
2.2.1. 단량체로 팽윤된 유화제 미셀 개시반응설	9
2.2.1.1. Harkins model	10
2.2.1.2. Smith-Ewart 반응속도론	15
2.2.2. 흡착된 유화제 층 개시설	20
2.2.3. 수용액상 개시설	20
2.2.4. 단량체 액적 개시설	20
2.3. 이단계 유화중합	21
2.4. 폴리머-시멘트 Co-matrix 형성 매카니즘	22

3. 실험	25
3.1. 라텍스의 제조	25
3.1.1. 사용 시약	25
3.1.2. 시험 재료	25
3.1.3. 실험 장치	26
3.1.4. 실험 방법	32
3.1.4.1. 일단계 유화중합(Seed latex 중합)	32
3.1.4.2. 이단계 유화중합(Base latex 중합)	33
3.2. 라텍스의 기본물성 시험	33
3.2.1. 중합수율 시험	33
3.2.2. 겔함유량 및 팽윤지수 시험	34
3.2.3. 전고형분함유량 시험	35
3.2.4. 기계적 안정성 시험	35
3.2.5. 라텍스 입경 측정 및 입자수 밀도 산출	36
3.2.6. 투과전자현미경 사진촬영(TEM)	37
3.3. 시멘트 개질 가공물성 시험	37
3.3.1. 굳지 않은 시멘트 몰타르의 물성 시험	37
3.3.1.1. 슬럼프 시험	37
3.3.1.2. 플로 시험	38
3.3.1.3. 공기량 시험	38

3.3.2. 경화된 시멘트 몰타르의 물성 시험	38
3.3.2.1. 시험 공시체의 성형 및 양생	38
3.3.2.2. 휨강도 시험	38
3.3.2.3. 압축강도 시험	39
3.3.2.4. 내구성능 시험	39
4. 결과 및 고찰	41
4.1. 실험 종합처방의 제안	41
4.2. 유리전이온도의 주 단량체 비 의존성	41
4.3. 친수성 공단량체의 영향	48
4.4. 유화제의 영향	55
4.4.1. 음이온성 유화제의 선정	55
4.4.2. 비이온성 유화제와 라텍스의 안정화	56
4.5. 전해질의 영향	59
4.5.1. 전해질의 선정	59
4.5.2. 전해질 농도의 영향	60
4.6. 개시제의 영향	65
4.6.1. 개시제의 선택	65
4.6.2. 개시제 농도의 영향	65
4.7. 분자량 조절제와 가교제의 영향	67

4.8. 표준중합처방의 제시	71
4.9. 라텍스 중합	71
4.9.1. Seed latex 중합	71
4.9.2. 이단계 유화중합에 의한 라텍스 중합	75
4.10. 라텍스의 시멘트 개질재 적용 특성	81
4.10.1. 품질 기준	81
4.10.2. LMC 적용 특성	85
4.10.2.1. 압축강도에 미치는 혼화량의 영향	85
4.10.2.2. 휨강도에 미치는 혼화량의 영향	88
4.10.2.3. LMC의 내구성 평가	92
4.10.2.3.1. LMC의 작업성 평가	92
4.10.2.3.2. 길이변화 시험	93
4.10.2.3.3. 동결융해 저항성 시험	94
4.10.2.3.4. 염화물이온 투과성 평가	94
4.10.2.3.5. 박리 저항성 시험	95
4.10.2.3.6. 염분 침투깊이	96
4.10.2.3.7. 중성화 저항성	96
4.10.3. VES-LMC 적용 특성	97
4.10.3.1. 압축강도에 미치는 혼화량의 영향	97
4.10.3.2. 휨강도에 미치는 혼화량의 영향	99

4.10.4. LMM 적용 특성	102
4.10.4.1. 강도와 작업성에 미치는 S/C 비의 영향	102
4.10.4.2. LMM의 강도와 내구성 평가	104
5. 결 론	110
References	112



List of tables

Table 1. Chemicals used in this experiment	27
Table 2. Chemical compositions and physical properties of cements used in this experiment	29
Table 3. Properties of aggregates used in this experiment	30
Table 4. Experimental polymerization recipe used in this experiment ..	44
Table 5. Tg dependency on ST/BD monomer ratios of carboxylated styrene butadiene copolymerization	45
Table 6. Effect of carboxylic monomers on properties of carboxylated styrene butadiene latex (ST/BD=55/38)	51
Table 7. Effect of anionic emulsifier concentration on polymerization stability (ST/BD=55/38 and MMA 5, MAA 1, AA 1 phm) ..	58
Table 8. Effect of electrolytes on particle diameter and polymerization stability (ST/BD=55/38 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5 phm)	61
Table 9. Typical polymerization recipe of carboxylated styrene butadiene latex for paving materials	72
Table 10. Polymerization recipe for preparation of seed latex used in this experiment	73
Table 11. Properties of carboxylated styrene butadiene latex prepared by	

typical polymerization recipe	80
Table 12. The quality standard of latex for paving materials	82
Table 13. The quality standard of LMC for paving materials	83
Table 14. The quality standard of VES-LMC for paving materials	84
Table 15. Cement concrete mixing design of LMC and VES-LMC	89
Table 16. Cement mortar mixing design of LMM	108
Table 17. The test result of durability evaluation for LMM	109



List of figures

Fig. 1. Harkins model of an emulsion polymerization.	11
Fig. 2. A typical course of emulsion polymerization.	12
Fig. 3. Simplified model of formation of polymer-cement co-matrix.	24
Fig. 4. The schematic diagram of experimental apparatus.	31
Fig. 5. Tg dependency on ST/BD monomer ratios for carboxylated styrene butadiene copolymerization.	46
Fig. 6. The plot of DSC raw data.	47
Fig. 7. Effect of concentration of MMA on viscosity and reaction time (ST/BD=55/38).	52
Fig. 8. Effect of concentration of carboxylic co-monomers on viscosity of latex (ST/BD=55/38).	53
Fig. 9. Effect of concentration of carboxylic co-monomers on reaction time (ST/BD=55/38).	54
Fig. 10. TEM photographs and particle size distribution at different concentrations of electrolytes.	62
Fig. 11. Effect of concentration of electrolytes on particle diameter (mixed equivalent of Na HPO_4 K_2CO_3), (ST/BD=55/38 and	

	MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5 phm).	64
Fig. 12.	Effect of KPS concentration on particle diameter and viscosity at SBS 0.2 phm (ST/BD=55/38 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS- Na 0.3, ES-528 0.5, Na HPO ₄ 0.5, K ₂ CO ₃ 0.5 phm).	66
Fig. 13.	Effect of concentration of TDDM and DVB on gel content and swelling index (mixed equivalent of TDDM DVB), (ST/BD=55/ 38 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5, Na ₂ HPO ₄ 0.5, K ₂ CO ₃ 0.5, KPS 1.5, SBS 0.2 phm).	69
Fig. 14.	Effect of concentration of TDDM and DVB on flexural strength and compressive strength (mixed equivalent of TDDM+DVB), (ST/BD=55/38 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES- 528 0.5, Na ₂ HPO ₄ 0.5, K ₂ CO ₃ 0.5, KPS 1.5, SBS 0.2 phm).	70
Fig. 15.	TEM photograph and particle size distribution of seed latex. .	74
Fig. 16.	Variation of gel content and total solid content on reaction time in 2nd-stage emulsion polymerization.	77
Fig. 17.	Variation of particle diameter on reaction time in 2nd-stage emulsion polymerization.	78
Fig. 18.	Variation of viscosity on reaction time in 2nd-stage emulsion polymerization.	79
Fig. 19.	Variation of compressive strength on latex contents for LMC (□ : Prepared by D Co. at P/C=15 wt%).	90

Fig. 20. Variation of flexural strength on latex contents for LMC (□ : Prepared by D Co. at P/C=15 wt%).	91
Fig. 21. Variation of compressive strength on latex contents for VES- LMC.	101
Fig. 22. Variation of flexural strength on latex contents for VES-LMC.	102
Fig. 23. Variation of compressive strength on S/C ratios for LMM at P/C=20 wt% and W/C=42 wt%.	106
Fig. 24. Variation of flexural strength on S/C ratios for LMM at P/C=20 wt% and W/C=42 wt%.	107
Fig. 25. Variation of flow and air entraining on S/C ratios for LMM at P/C=20 wt% and W/C=42 wt%.	108

1. 서 론

종래의 교량 바닥판 포장재(鋪裝材)로 주로 사용되는 아스팔트, 시멘트 몰타르 및 콘크리트는 공용기간 동안 차량하중에 의한 충격과 진동, 높은 건조수축, 낮은 인장강도, 직접적인 외부의 열화 환경인 동결융해, 높은 투수성에 의한 용빙제나 수분 등의 침투에 의한 부식과 손상 등으로 인한 영향으로 공용수명이 심각하게 단축되는 결과를 초래하였다. 따라서 선진국들에서는 교량 바닥판 포장재가 가지는 이러한 단점들을 효과적으로 개선하고 방지하기 위하여 고분자 개질 몰타르와 콘크리트를 개발해 왔다.

폴리머-수화 시멘트 시스템은 이미 1923년 Cresson [1]이 처음으로 천연 고무 라텍스를 포장 재료에 혼화하여 사용하는 특허를 출원하였으며, 1924년 Lefebure [2]는 폴리머-라텍스 개질 시스템에 관한 특허를 발표하였다. 특히, 이 특허는 혼합-비례 방법(mix-proportioning method)에 의하여 천연 고무 라텍스를 라텍스 개질 몰타르와 콘크리트에 처음 적용한 연구로서 역사적 관점에서 의의가 크다. 1930년대부터는 폴리머를 합성하기 시작하여 1932년 Bond 등 [3]은 처음으로 합성고무 라텍스를 폴리머-개질 시스템에 이용하는 특허를 출원하였으며, 1930년대는 합성고분자 공업의 발달과 함께 고분자 시멘트 개질재는 천연고무 라텍스에서 합성고무 라텍스로 이행되는 전환점이 되었다.

시멘트 개질용 재료로서의 폴리머 적용에 관한 연구는 1960년대 중반 해수의 탈염공정, 상수와 하수 파이프 및 교면 바닥 층 같은 가혹한 환경에 적용 가능한 개선된 재료를 얻기 위한 목적으로 처음 시작되어 1970년대까

지 특히 미국, 영국, 소련, 서독, 일본과 같은 선진국에서 왕성한 연구 개발이 이루어졌다 [4,5]. 1971년 American Concrete Society에서는 "Polymers in Concrete"의 주제로 Committee 548을 개최하였으며, 1970년대 후반 이 협회는 두 번의 symposium을 개최하고 State-of-the-Art Report [6-10]를 발간하였다. 특히 1975년 London [11]과 1978년 Texas Austin [12]에서 개최한 국제학술회의에서는 20여개 국가에서 광범위한 연구와 이용에 관한 연구 논문들이 발표되기에 이르렀다.

최근 우리나라에서도 고성능 콘크리트의 일환인 다양한 시멘트 콘크리트나 몰타르에 혼화용 폴리머를 적용하기 시작했으며 라텍스도 그 중 하나로서 많은 장점이 있어 라텍스 개질 콘크리트 또는 몰타르를 교면포장에 시공하는 사례가 증가하고 있다.

라텍스를 혼화한 콘크리트나 몰타르는 굳지 않은 상태에서 일반 시멘트 콘크리트나 몰타르에 비해서 작업성이 현저하게 향상되며 같은 슬럼프 조건에서도 물/시멘트 비의 감소 때문에 건조수축의 감소와 균열저항성 증진 등의 효과를 나타내게 된다. 또, 경화후의 상태에서는 성막된 라텍스 입자의 불투수성 필름막에 의해 콘크리트나 몰타르의 투수성을 현저하게 감소시켜 염분 및 수분침투를 방지하므로 콘크리트와 방수층이 슬래브를 보호하여 교량의 철근과 상판 등의 부식으로부터 내구성을 향상시키고, 휨강도와 인장강도를 크게 증진시키며, 염화물에 대한 저항성을 한층 개선하는 것으로 보고되고 있다 [13-20].

현재 많이 사용되고 있는 시멘트 개질용 라텍스로서는 styrene butadiene 라텍스, ethylene vinyl acetate copolymer emulsion 라텍스, polyacrylic emulsion 라텍스 등이 사용되고 있으나 이들은 폴리머 제조 시 유화제의

과다 사용으로 인하여 라텍스 개질 콘크리트나 몰타르에서 요구되는 압축 강도, 휨강도, 내수강도, 균열 및 내구성 면에서 많은 문제점이 노출되고 있어 유화제를 사용하지 않는 무유화제 중합법을 적용하여 유화제 사용량을 대폭 줄이는 중합방법을 주로 사용한다. 일반 유화제를 사용하지 않는 무유화제 유화중합은 일반적으로 다음과 같은 유화제로 작용할 반응성 요소 가운데 한 종류를 가지고 있어야 한다.

1) potassium persulfate [21-25], azobis(alkylamidine hydro-chloride [26,27], potassium peroxydiphosphate 등 [25]과 같은 이온성 기를 제공할 수 있는 개시제를 사용

2) 친양쪽성 고중합체(amphiphilic high polymer) 또는 소중합체(oligomer) [28]의 사용

3) 이온계 친수성 공단량체를 사용하는 방법으로서 음이온성으로는 acrylic acid(AA), methacrylic acid(MAA)와 같은 carboxylic monomer [23,26], sodium para styrene sulfonate(NaSS), 2-sulfoethyl methacrylate sodium salt [29] 및 sodium undecylenic isethionate 등 [30]이 있고, 양이온으로는 acryl amide [21], 1,2-dimethyl-5-vinyl pyridinium methyl sulfate 및 1-methyl-2-ethyl-5-vinyl pyridinium bromide [28]와 같은 친수성 공단량체의 사용

4) 비이온계 친수성 공단량체로는 glycidyl methacrylate [31], 2-hydroxy ethyl methacrylate(HEMA) 등 [32]과 같은 비이온계 친수성 공단량체 등을 사용한다.

1965년 Matsumoto와 Ochi 등 [33]이 styrene과 potassium persulfate 또는 methyl methacrylate와 potassium persulfate만으로 무유화제 유화중합

이 가능함을 처음으로 발표한 이후 Kotera [34,35]는 단순분산성의 polystyrene 라텍스를 얻었다고 보고하였다. 그러나 Goodwin 등 [24,27]은 응고현상을 방지하고 폴리머 입자를 안정화시키기 위해서는 폴리머 입자표면에 전하밀도(charge density)를 충분하게 제공해 주어야 하기 때문에 persulfate 등의 개시제만을 사용한 무유화제 유화중합의 경우 고형분이 10 wt%이하일 때 안정된 라텍스가 얻어진다고 발표하였다. Kawaguchi 등 [21]은 친수성 공단량체를 이용하여 무유화제 유화중합을 행할 경우 수용액 상에 몇 개의 소중합체(oligomer)들의 응집(aggregation)에 의하여 폴리머 입자가 형성되고, 친수성기가 폴리머 입자들의 표면에 배향됨으로서 개시제 단독으로만 무유화제 유화중합을 행할 때 보다 라텍스 입자들의 안정성이 증가하며 고분자의 양도 증가시킬 수 있다고 보고하였다.

Chen과 Chang [30]은 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 공단량체로 사용하여 styrene을 유화중합할 때 균일핵생성(homogeneous nucleation)에 의해 입자가 형성되며 입자는 shell 영역에서 일어나 core-shell 구조 매카니즘을 통해 성장할 뿐만 아니라 이 공단량체의 양은 shell의 두께 및 공단량체의 확산속도와 같은 물리적 성질에 영향을 미친다고 보고하였다. Fitch 등 [36,37]은 styrene과 carboxylic monomer를 공중합할 때 sulfate 라디칼들이 수상에서 carboxyl화된 oligomer와 결합하여 핵을 이루어 입자를 형성하며 입자는 입자-물 계면에 집중되어있는 carboxyl기가 제공하는 친수성 셸(hydrophilic shell)에 의해 안정화가 유지된다고 설명하였다. 이것은 Roe [38]가 주장한 carboxylated polymer soap의 유화작용과 유사한 결과이다. 이와 같이 친수성 공단량체를 이용한 무유화제 유화중합에 대한 연구 보고 [39-42]는 많다.

통상 유화중합에서는 음이온 유화제를 3~5 phm 정도는 사용해야 폴리머의 중합 안정성, 입자크기, 기계적 안정성 및 저장 안정성이 우수한 라텍스를 제조할 수 있다. 그러나 라텍스를 시멘트와 혼화할 때 음이온성 유화제를 많이 사용하여 중합한 라텍스들은 시멘트에서 용출되는 Ca^{+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 등의 양이온들 때문에 시멘트와 응결하는 현상이 나타나는 단점이 있다. 따라서 본 실험에서는 무유화제 유화중합의 원리를 적용하여 친수성 공단량체를 사용함으로써 음이온 유화제의 사용량을 현저하게 감소시켜 시멘트와의 응결현상을 방지하고 라텍스의 안정성, 저 발포성, 유동성 향상 및 형성 필름의 인장강도를 증대시켜 내수성, 내식성, 내습성 및 박리접착 강도를 증진하는 유화중합법을 채택하였다. 친수성 공단량체 들을 사용하여 유화제 사용량을 대폭 줄여 중합한 carboxylated styrene butadiene 라텍스는 전고형분함유량이 높고 입자크기 분포가 단분산적이며 겔함유량이 높아 기계적 및 화학적 안정성이 우수하고 시멘트 몰타르나 콘크리트의 역학적 물성 등을 크게 향상시킬 수 있으므로 그 이용가치가 높다 [23,28]. 최근에는 라텍스 개질 몰타르와 콘크리트가 높은 강도, 신장성(伸長性), 부착력, 불투수성 및 내구성이 개선된 특성 때문에 건설재료로서 널리 사용되고 있다. 라텍스 개질 콘크리트(latex modified concrete: LMC)와 라텍스 개질 몰타르(latex modified mortar: LMM)는 일반 콘크리트에 비해 유동성을 증가시켜 작업성이 증진되며, 시멘트 페이스트를 골재에 부착시키는 접착력이 증가하고, 침투성이 감소되는 특징을 가지고 있고 특히, 휨강도는 일반 콘크리트나 몰타르에 비해 매우 높다 [43,44]. 외국에서는 이미 1980년대부터 LMC와 LMM에 대한 연구 [45-49]가 활발하게 진행되어 교면이나 일반 도로의 포장, 노후교량의 보수 보강, 지하구조물, 염해의 피해를 받는 각종

해중 구조물 등에 광범위하게 사용되어 왔으며, 현재 미국에서는 통계상 신설교량의 80% 이상 교면포장에 LMC를 적용하고 있다 [19].

최근 교량교면과 일반 도로의 손상과 파손된 부분 같은 조기 교통개방을 위한 긴급보수를 요하는 곳에 초속경시멘트 콘크리트가 개발되어 이용되고 있지만 초속경 시멘트 콘크리트나 몰타르는 균열발생, 표면박리, 마모, 동결융해 등에 취약한 단점이 노출되고 있다. 이러한 기존 교량의 교면 포장재료 및 유지보수재료의 문제를 해결하기 위해 개발된 것이 초속경 라텍스 개질 콘크리트(very-early-strength latex modified concrete : VES-LMC)이다. VES-LMC는 시공 3시간 정도에서 실용강도의 발현, 부착강도, 방수성, 동결융해 저항성, 내마모성, 화학적 저항성 등이 우수하여 긴급을 요하는 공사나 보수재료로서 적합하다 [50-52].

국내에서의 폴리머 개질 콘크리트와 몰타르에 대한 연구 동향은 한국토목학회, 한국도로포장공학회 등과 토목 건설 분야의 학계에서 많은 연구 [53-58]가 이루어져 왔으며, 최근 한국도로공사 및 건설공사 등에서 폴리머 개질 콘크리트와 몰타르를 점차 시공하는 정착단계로 현실적인 측면에서는 실험실과 현장실험을 통해 강도 및 적용성을 경험적으로 활용하고 있다. 포장재 용도의 시멘트 개질용 폴리머로서는 styrene butadiene 라텍스가 경화전후의 콘크리트 물성과 내구성에서 좋은 물성을 가져 대중으로 사용되고 있다. 라텍스가 가지는 기본 물성은 라텍스 개질 콘크리트나 몰타르의 경화전과 경화후의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 그러나 포장재 개질용으로서 적합한 물성을 가진 라텍스를 제조하고 이를 적용할 때의 특성을 체계적으로 연구한 경우는 거의 없다.

본 연구에서는 포장재용 콘크리트와 몰타르에 개질용 폴리머로 사용할 수 있는 적합한 물성을 가진 라텍스를 제조하고 적용성을 검토할 목적으로 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 제조하고 그 적용성을 고찰하는 실험을 수행하였다. 실험에서는 무유화제 유화중합의 원리를 적용하여 친수성 공단량체를 사용함으로써 음이온 유화제의 사용량을 현저하게 줄이고, 라텍스의 품질기준에 적합한 입경으로 제어하기 위하여 seed latex를 이용하는 이단계 유화중합법을 적용하였다. 중합반응시의 변수로서 주 모노머의 단량체 비, 친수성 공단량체, 유화제, 전해질, 개시제, 분자량 조절제와 가교제의 종류와 농도가 라텍스의 기본물성에 미치는 영향을 고찰하여 표준중합처방을 제시하였다. 또한, 제시된 표준중합처방으로 제조한 라텍스를 라텍스 개질 콘크리트, 초속경 라텍스 개질 콘크리트 및 라텍스 개질 몰타르에 적용하여 강도와 내구성을 평가하여 그 증진 효과를 검토하였다.

2. 이 론

2.1. 유화중합의 특징

유화중합은 대개 분산매로 물을 사용하여 분산성이 콜로이드 상태인 폴리머 입자들의 에멀션(emulsion)을 얻는 중합방법중의 하나이며 최종 생성물을 라텍스(latex)라고 한다. 유화중합을 위한 필수적인 요소로는 단량체, 분산매, 유화제 및 개시제이다. 유화제는 초기에는 단량체의 안정성을, 중합 후에는 생성된 폴리머 입자들의 안정성을 부여하기 위해 단량체 기준 1~5 wt% 정도 사용되는 친수성기와 소수성기를 함께 가지고 있는 일종의 계면활성제이다. 개시제는 대체로 분산매인 물에 용해되는 수용성 개시제를 사용한다.

emulsion 형태의 라텍스는 취급이 간편하고 여러 가지 우수한 물성을 가지고 있으므로 공업적으로 널리 이용되고 있다. 유화중합법은 다른 중합법과 비교해서 다음과 같은 장점과 단점을 가지고 있다.

장점으로는

- 1) 액상반응이므로 반응온도의 조절이 용이하다.
- 2) 반응속도가 빨라서 고분자량의 중합물을 얻을 수 있으며 다른 중합법보다 공중합반응이 쉽게 이루어진다.
- 3) 개시반응, 연쇄이동반응 및 정지반응 등을 조절할 수 있으므로 중합반응의 조절이 가능하다.
- 4) 분산매로서 물을 사용하므로 폴리머 취급공정이 단순하고 화재의 위험성과 독성이 없고 경제적이다.

- 5) 고농도의 라텍스를 낮은 점도로 얻을 수 있어 교반이나 생성물의 이송이 쉽다.

단점으로는

- 1) 유화제와 기타 첨가제가 잔존하므로 폴리머의 순도가 낮아 중합물의 물성에 나쁜 영향을 주며 폐수중의 유화제가 공해의 원인이 된다.
- 2) 고분자의 입체구조 등 정교한 고분자들의 분자 설계가 어렵다.
- 3) emulsion의 경우, 매체가 유기물인 경우에 비해 물의 증발속도가 낮고, 무기물과 혼합 시 금속이온과의 화학반응으로 인한 라텍스의 안정성 불량으로 혼합에 한계가 있다.

2.2. 유화중합의 반응 매카니즘

유화중합의 반응 매카니즘(mechanism)은 중합을 이루는 반응개시 장소에 따라서 다음 4가지 설이 있다.

- 1) 단량체로 팽윤된 유화제 미셀(monomer swollen emulsifier micelle) 내에서 핵생성(nucleation)이 되어 유화중합이 개시된다는 설
- 2) 흡착된 유화제 층(adsorbed emulsifier layer)에서 핵생성이 된다는 설
- 3) 수용액상(aqueous phase) 내에서 핵생성이 된다는 설
- 4) 단량체 액적(monomer droplet) 내에서 핵생성이 된다는 설

2.2.1. 단량체로 팽윤된 유화제 미셀 개시반응설

이 설은 Smith-Ewart [59]의 이론으로 잘 알려져 있으며, Harkins [60]가 제안한 정성적인 모델에 근거를 두고 있다.

2.2.1.1. Harkins model

단량체로 팽윤된 유화제 미셀설의 Harkins 모델 [60]을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 유화제가 임계미셀농도(critical micellar concentration) 이상의 농도로 분산매에 존재하면 유화제 분자들은 100여 개의 분자들이 회합하여 친유성 꼬리들이 안쪽으로 배열된 직경 약 50Å 정도인 구형의 미셀을 형성하며 통상 사용하는 유화제 농도 범위(약 2~3%)에서 수용액 1 mL에 약 10^8 개 정도 분포하게 된다. 여기에 스티렌과 같은 물에 용해도가 낮은 단량체를 교반하면서 투입하면 소량의 단량체는 미셀로 용해되어 들어가 단량체로 팽윤된 미셀(원래 크기의 약 2배)을 형성하고, 대부분의 단량체는 입경 약 10000Å 정도인 단량체 액적(monomer droplet) 내에 분포하게 된다. 이 단량체 액적의 표면에도 유화제 분자들이 흡착되어 안정화하게 되며 수용액 1 mL당 단량체 액적의 수는 약 10^{12} 개 정도이다. 수용액 단위 부피당 미셀의 총 표면적($8 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$)과 단량체 액적의 총 표면적($3 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$)을 비교하면 미셀의 총 표면적이 훨씬 크다. 따라서 수용액 내에서 생성된 라디칼들은 단량체로 팽윤된 미셀내로 유입하게 되며, 이렇게 라디칼이 유입된(부화된) 즉시 중합반응이 일어나고 부피가 급격히 팽창되어 단량체가 팽윤된 고분자 입자를 형성하게 된다. 이렇게 부화된 미셀들이 팽창함에 따라 수용액상에 존재하는 유화제 분자들이나 부화되지 않은 유화제 미셀에 존재하는 유화제 분자들은 팽창하는 폴리머 입자로 이동되고 동시에 단량체도 단량체 액적으로부터 폴리머 입자로 이동된다.

Fig. 2에 유화중합의 이상적인 단계를 나타내었다. Fig. 2에서 첫 번째 단계를 입자 핵생성 단계(particle nucleation step) 또는 Interval I(initiation)이라 하며, 단량체 종류에 따라서 다르지만 대개 중합수율 2~17% 정도에서

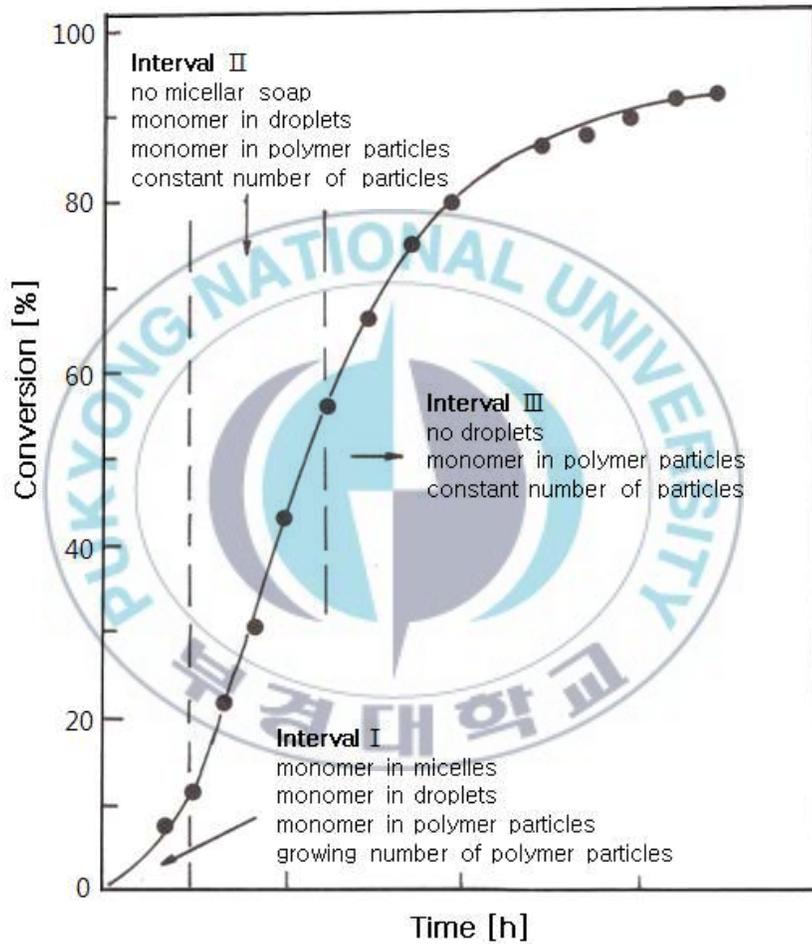


Fig. 2. A typical course of emulsion polymerization.

완료하게 된다. 부화되지 않은 유화제 미셀들이 다 소모되어 입자 핵생성이 더 이상 일어나지 않게 되면 유화중합은 Interval II로 넘어간다. 이 단계에서는 대부분의 단량체는 단량체 액적들 내에 존재하고, 대부분의 유화제는 단량체 액적의 수($0^2/\text{cm}^3$)보다 약 1000배 많은 폴리머 입자들의 표면에 있다. 중합이 진행됨에 따라 단량체 액적의 수와 부피가 감소하고 중합수율이 어느 정도가 되면 단량체 액적들이 소멸되어 Interval II가 끝나게 되며, 이 기간 동안 단량체 전이속도는 충분히 빨라서 폴리머 입자내의 단량체 농도가 일정하게 유지되므로 일정한 중합속도를 나타내게 된다. 단량체 액적들이 모두 소멸하게 되면 유화중합은 Interval III으로 진행되며, 이 시점은 단량체의 종류에 따라 다르지만 스티렌의 경우 중합수율이 약 40%일 때 일어난다. Interval III은 폴리머 입자 내에 존재하는 단량체들이 소모될 때 까지 진행되며, 폴리머 입자 내의 점도가 상승되어 auto-acceleration (Trommsdorff effect) [61]이 일어날 수 있으며 반응속도는 점차 감소하게 된다. Interval III에서 중요한 인자로는 잔류 단량체를 최소화하는 문제 및 가교화 반응의 조절 등이 있다.

중합초기에 미셀의 농도가 $10^{18}/\text{mL}$ 개이고 개시농도가 $10^{13}/\text{s} \cdot \text{mL}$ 개의 라디칼이 생성되는 전형적인 계에서 한 개의 라디칼은 Interval I의 초기에 10^5 초 마다 한 개의 미셀내로 확산해 들어간다. 그러나 이 계가 Interval I이 계속됨에 따라 미셀농도가 감소하기 때문에 이 시간이 급속히 짧아진다. 한 개의 라디칼이, 입자수가 전형적으로 $10^{14}/\text{mL}$ 개인 경우, Interval II와 III중에는 평균 10초마다 한 개의 입자에 들어간다.

어느 순간에서의 중합속도는 활성입자의 농도 $[P^*]$ 와 한 입자 내에서의 전파속도(propagation rate)의 곱으로 주어진다.

$$R_p = k_p [M] [P'] \quad (1)$$

$$[P'] = \frac{10^{-3} N' n}{N_A} \quad (2)$$

여기서, N' 는 미셀과 입자의 합 농도, n 은 미셀과 입자 당 평균 라디칼의 수, N_A 는 Avogadro 수이다. 상기 식 (1)과 (2)에서

$$R_p = \frac{10^{-3} N' n k_p [M]}{N_A} \quad (3)$$

이다. Interval I의 초기에는 $n = 0$ 이므로 $N' n = 0$ 이다. Interval I에서 N' 는 감소하고 n 은 증가하며 $N' n$ 은 시간에 따라 증가한다. Interval II의 초기단계에서 N' 는 정상상태의 수치 N 에 도달하게 된다. 개시제 농도의 소멸로 인하여 개시속도가 급격히 감소하면 평균 라디칼 수(n)가 감소할 수가 있지만 Interval III에서는 거의 일정하거나 증가하게 된다. 따라서 미셀이 전혀 없고 고분자 입자만이 존재하는 Interval II와 III에서 적용 가능한 식은

$$R_p = \frac{10^{-3} N n k_p [M]}{N_A} \quad (4)$$

이다. Interval II와 III중에 n 의 값은 R_p 를 결정하는데 아주 중요해서 이론적 또는 실험적으로 많은 연구가 이루어졌다. 특히 Smith와 Ewart는 세 가지 경우 [59,62]에 관하여 보고하였다. 세 가지 경우의 다른 점은 각 라디칼의 고분자 입자 밖으로의 확산, 생성된 입자크기, 정지반응 형태, 개시속도 및 정지반응 과정 등에 차이가 있는 것이다.

Case 1 : $n < 0.5$ 경우

입자 당 평균 라디칼의 수는 만약 입자들로부터의 라디칼의 탈착과 수상에서의 정지반응을 무시할 수 없다면 0.5 이하로 떨어질 수 있다. n 은 입자크기가 작고 개시속도가 늦을수록 더 크게 감소한다.

Case 2 : $n = 0.5$ 경우

이 경우는 대부분의 유화중합에 적용되며 라디칼의 탈착은 일어나지 않거나 탈착속도가 라디칼이 입자에 들어가는 속도에 비해서 무시할 수 있을 때와, 입자가 2분자 정지반응 속도상수(bimolecular termination rate constant)에 비해 상대적으로 너무 작아 한 개 이상의 라디칼을 수용할 수 없을 때 일어난다. 이 조건에서는 고분자입자에 들어가는 한 개의 라디칼이 그 입자내부에 갇혀서 또 다른 라디칼이 들어와서 정지반응이 일어날 때까지 성장을 계속한다. 즉, 어느 순간을 보면 고분자 입자중의 반은 한 개의 라디칼을 가지고 성장하고 있고 그 나머지 반은 휴지상태에 있다. 따라서 전체 입자들에서 평균한 입자 당 라디칼의 수 n 은 0.5이다.

Case 3 : $n > 0.5$ 경우

n 이 0.5보다 크기 위해서 어떤 고분자입자들은 입자 당 2~3개의 라디칼을 가지고 있어야 한다. 왜냐하면 라디칼을 갖지 않은 입자가 항상 존재하고 있을 것이기 때문이다. 이 경우는 수상에서의 정지반응과 탈착은 많이 일어나지 않으며 개시속도가 그렇게 늦지 않으면서 입자크기가 크거나 정지반응 속도상수가 늦을 때 일어난다.

2.2.1.2. Smith-Ewart 반응속도론

Harkins의 정성적 모델 [60]을 기초로 Smith와 Ewart [59]에 의하여 정량적 이론으로 발전되었으며, 이 후 많은 연구와 검토가 이루어졌다.

입자수에 대하여 Smith와 Ewart는 유화제의 전량을 S 라 하면 이것은 미셀을 형성하고 있는 유화제 S_m 과 흡착되고 있는 유화제 S_p 의 합과 같다.

$$S = S_m + S_p \quad (5)$$

1 g의 유화제 단분자막의 면적 S_s 를 다음과 같이 가정한다.

$$\frac{\text{전면적}}{S} = \frac{A_m}{S_m} = \frac{A_p}{S_p} = \alpha_s \quad (6)$$

이 식에서, A_m 과 A_p 는 각각 미셀 및 흡착에서의 면적이다. 두 가지 이상적인 상황으로 실제 상황보다 더 많은 입자를 생성하는 경우와 더 적은 입자를 생성하는 경우로 가정하자.

첫째 경우는 매우 작은 미셀에 미셀이 존재하는 한 생성된 모든 라디칼들이 침입하는 경우이다. ρ 가 수용액의 자유라디칼의 생성도라 하고 수상에서 그들이 정지반응(termination) 되기 전에 미셀에 모두 침입한다고 가정하면

$$\frac{dN}{dt} = \rho \quad (7)$$

이다.

두 번째 경우는 실제 상황보다 미셀들이 더 많은 라디칼들을 포획하여 기대보다 더 적은 입자들을 생성하는 경우이다. 이 때 다음식이 적용된다.

$$\frac{dN}{dt} = \rho \frac{A_m}{A} \quad (8)$$

수상에서 최초의 라디칼은 모두 미셀 속으로 침입하고 또 입자의 수는 입자표면을 포화하기 때문에 유화제 분자 모두가 소비되어 미셀이 없어질 때까지 증가하는 것으로 가정하면, 미셀이 생성되는 한 입자생성속도(dN/dt)는 라디칼생성속도(ρ)와 같아진다. 식 (7)을 적분하면 입자수가 결정된다. 시간은 미셀이 소실될 때까지 또는 $A_p = \alpha_s S$ 가 성립할 때까지로 한다. 입자가 커지는 속도는 그 크기에는 무관하며 입자속의 고분자와 단량체와의 비가 일정하면 입자 한 개의 체적증가율(μ mL/s)은 다음 식과 같다.

$$= \frac{k_p [M] V_u}{1 - V_M} \quad (9)$$

이 식에서, $[M]$ 은 입자중의 단량체 농도, k_p 는 성장반응속도상수, V_u 는 고분자 구조단위의 체적, V_M 은 단량체의 체적분율이다. Interval I에서 중합이 개시되면 라텍스입자의 체적이 시간 τ 에서 일정한 율(μ)로 증가하고, 시간 t 에 생긴 입자의 체적은 초기 미셀의 체적을 무시하면 $\mu(t - \tau)$ 로 표시된다. 이 구형인 입자의 표면적($A_t \tau$)은 식 (10)과 같다.

$$A_t \tau = [(4\pi)^{1/2} 3\mu(t - \tau)]^{2/3} \quad (10)$$

미셀들이 부화되는 율을 ρ 라고 하면, $\rho d\tau$ 만큼의 라텍스 입자들이 시간 $d\tau$ 동안 생성된다. 따라서 시간 t 때 전체 라텍스 입자들의 표면적은 다음 식으로 적분된다.

$$A_t = [(4\pi)^{1/2} 3\mu]^{2/3} \int_0^t (t - \tau)^{2/3} \rho d\tau = 0.6 [(4\pi)^{1/2} 3\mu]^{2/3} \rho t^{5/3} \quad (11)$$

A_s 를 유화제 단위중량이 차지하는 표면적, S 를 유화제의 중량으로 나타낸 농도라 하면 Interval I이 끝나는 시간 t_{cr} 에서 다음 식이 성립한다.

$$A_s S = 0.6 [(4\pi)^{1/2} 3\mu]^{2/3} \rho t_{cr}^{5/3} \quad (12)$$

자유라디칼의 생성율은 식 (13)으로 표시된다.

$$Z = 2N_A k_d [I] \quad (13)$$

여기서, N_A 는 Avogadro 수, k_d 는 라디칼 탈착속도상수, $[I]$ 는 개시제의 농도이다. 미셀들이 부화되는 속도(ρ)는 다음 식 (14)로 나타낼 수 있다.

$$\rho = Z \left[1 - \frac{A_t}{A_s S} \right] \quad (14)$$

여기서, $\frac{A_t}{A_s S}$ 는 자유라디칼이 생성된 라텍스입자로 들어갈 확률을 나타낸

다. 위 식들을 정리하면 Interval I이 끝나는 시간 t_{cr} 은 식 (15)로 된다.

$$t_{cr} = 0.37 \left(\frac{A_s S}{Z} \right)^{0.6} \mu^{-2/5} \quad (15)$$

따라서 핵생성 기간(Interval I)이 끝날 때 생성되는 입자수 N 은 다음 식과 같다.

$$N = \rho t_{cr} = 0.37 (A_s S)^{0.6} (Z/\mu)^{0.4} = 0.37 (A_s S)^{0.6} (2N_A k_d [I]/\mu)^{0.4} \quad (16)$$

식 (16)에서 중요한 것은 N 이 유화제 농도(S)의 0.6승에, Z 는 $[I]$ 에 비례하므로 개시제 농도의 0.4승에 비례한다는 사실이다.

Interval II는 유화제 미셀이 소멸되어 입자 핵생성이 더 이상 일어나지 않을 때 시작된다. 이 기간 동안에는 입자수 N 이 일정하고 단량체 액적에서 성장입자 내로 단량체가 충분히 빠른 속도로 유입되므로 일정한 단량체 농도(C_M)가 유지된다. 이 때 중합속도(R_p)는 다음 식으로 표시된다.

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M] = \frac{N k_p C_M}{2 N_A} \quad (17)$$

여기에서는 이상적인 유화중합의 경우를 가정하고 있으므로 라텍스 입자내의 평균 라디칼수(\bar{n})의 값을 1/2로 취하였다. 이러한 가정은 라디칼이 수용액상에서 만들어져 하나씩 입자내로 유입되고 입자들의 부피가 충분히 적고, 일단 들어온 라디칼의 정지반응(termination)이 매우 빠를 때 만족된다.

식 (17)에 식 (16)을 대입하면

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = 0.37 (A_s S)^{0.6} \left(\frac{Z}{\mu} \right)^{0.4} \frac{k_p C_M}{2 N_A} \quad (18)$$

식 (18)로부터 Interval II에서 중합속도는 유화제의 0.6승, 개시제의 0.4승에 비례함을 알 수 있다. 여기에서 Z 는 개시제 농도에 비례하고, 이 때 개시제는 Interval I에서의 개시제 농도임을 유념해야 한다. 따라서 Interval

II에서 개시제를 더 첨가하여도 중합속도는 영향을 받지 않는다. 그러나 개시제를 더 첨가해 줄 경우 중합도 $(\overline{DP})_n$ 에는 영향을 미치게 된다. 라디칼의 입자 유입속도를 ρ' 라고 할 때 $\rho' = Z\gamma$ 로 표시된다. 여기에서, γ 는 포획 효율로서 1보다 작은 수가 된다. 입자당 시간당 유입률 r 은 다음 식으로 표시된다.

$$r = \rho' / N = \gamma Z / N = 2 \gamma N_A k_d [I] / N \quad (19)$$

수평균 중합도 $(\overline{DP})_n$ 은 입자 당 시간당 단량체 소모율을 입자 당 라디칼 유입률로 나누어 준 값이 되므로 식 (17)과 (18)로부터 식 (20)을 얻는다.

$$(\overline{DP})_n = \frac{k_p C_M N}{2 \gamma N_A k_d [I]} \quad (20)$$

식 (20)에 식 (13)과 (16)을 대입하면 식 (21)을 얻는다.

$$(\overline{DP})_n = \frac{0.37 k_p C_M (A_s)^{0.6} S^{0.6}}{(2 N_A k_d)^{-0.6} \gamma (\mu)^{0.4} [I]^{0.6}} \quad (21)$$

따라서, 이상적인 유화중합의 경우 중합속도는 식 (18)으로부터 유화제 농도의 0.6승, 개시제 농도의 0.4승에 비례하고, 중합도는 유화제 농도의 0.6승, 개시제 농도의 -0.6승에 비례하게 된다.

Smith와 Ewart의 Case 2는 비교적 라디칼 생성속도가 낮고 폴리머 입경이 10~150 nm인 스티렌의 유화중합에 잘 적용된다. 폴리머 입경이 크고 라디칼 생성속도가 더 빠른 경우 중합속도(R_p)는 더 큰 값을 나타낸다. Ewart와 Carr [63]는 이 벗어남을 응집(flocculation) 때문인 것으로 설명하였으며, Roe와 Brass [64]는 이값이 0.5보다 크다고 보고하였다. Vanderhoff 등 [65]은 경쟁-성장 기술(competitive-growth technique)을 쓸 때 입자들은 Smith-Ewart Case 2의 2.5배에 상당하는 속도로 성장한다고 보고하였다.

2.2.2. 흡착된 유화제 층 개시설

Medvedev [66]에 의하면 유화중합은 미셀, 단량체 액적, 폴리머 입자 등에 관계없이 흡착된 유화제 층에 라디칼이 유입되어 중합이 개시된다는 설이다. 속도론적 처리에 의하면 R_p 는 전체 표면적에 의존하게 되나 이 표면적이 라텍스 입자들의 계속적인 응집(agglomeration)과 분산 때문에 거의 일정하다는 가정을 적용하였다.

2.2.3. 수용액상 개시설

Jacobi [67]와 Fitch 등 [68]은 vinyl acetate 혹은 methyl methacrylate와 같이 비교적 수용성이 큰 단량체인 경우 개시반응이 수용액상에서 개시된다는 설이다. 수용액상에서 생성된 라디칼들이 단량체 분자와 반응하여 생성된 올리고머 라디칼(oligomeric radical)들이 성장하여 임계크기에 도달하면 침전하게 되고 침전된 입자들이 응집하여 폴리머 입자를 형성하게 된다는 설이다. 이 설은 유화제 농도가 임계미셀농도 이하에서도 라텍스 입자들이 생성된다는 설명을 하여 일반적인 Smith-Ewart 이론과는 다른 견해를 보이고 있다.

2.2.4. 단량체 액적 개시설

앞의 세 가지 설에 비하여 단량체 액적 개시설은 일반적으로 단량체 액적의 전체 표면적이 상대적으로 적으므로 중요하게 고려하지 않았다. 그러나 최근 Vanderhoff [69], Ugelstad 등 [70]에 의하면 단량체 액적의 입자가 매우 작을 때 앞에서 설명한 미셀설이나 수용액설과 병행하여 단량체 액적에서도 중합반응이 개시된다고 보고하였다.

2.3. 이단계 유화중합

라텍스의 입경 및 입경분포를 조절하는 한 방법으로 이단계 유화중합법이 있다. 이 경우 유화제 분자는 회분식 반응이므로 일단계에서 거의 모두 라텍스 입자 형성에 참여하게 되므로 일단계 유화중합에서 입자수 밀도가 일정하게 되고, 이단계 유화중합에서는 단량체와 촉매 등을 연속적으로 일정하게 주입하는 반회분식 반응으로 일정한 수의 seed latex 입자들을 성장시키는 방법이다. 이때 성장하는 폴리머 입자를 안정하게 하기 위하여 유화제는 성장하는 폴리머 입자에만 흡착되어야 하며 새로운 입자를 형성해서는 안 됨으로 세심한 주의가 필요하다. 이 경우 seed latex 입자들은 매우 크게 성장하게 되고 Trommsdorff effect 등으로 한 입자 내부에 성장 라디칼이 1개 이상일 수도 있기 때문에 중합반응의 조절에도 유의해야 한다. 이단계 유화중합 방법은 단순 분산성의 입자를 얻는데 좋은 방법으로 Vanderhoff 등 [71,72]이 처음 발표한 후 Hughes 등 [73]은 polystyrene (PS)-polymethylmethacrylate(PMMA) composite 라텍스의 비틀림 계수 (torsional modulus)가 공중합체보다 물리적 성질이 우수하다고 보고하였으며, Paxton [74]은 PS-PMMA의 composite 라텍스 표면의 유화제 흡착특성을 변화시키는데 이단계 유화중합법을 이용하였다. 또 Yamazaki 등 [75]은 PMMA-polyethylacrylate(PEA) composite 라텍스의 인장강도를 향상시키기 위한 방법으로, Matsumoto 등 [76-78]은 라텍스 입자들의 형태를 변화시키는 목적으로도 이단계 유화중합을 이용하였다.

2.4. 폴리머-시멘트 Co-matrix 형성 매카니즘

일반적으로 시멘트 몰타르와 콘크리트의 폴리머에 의한 개질화는 그들의 혼합 상에서 시멘트 수화과정과 폴리머 필름 형성과정에 대해서 co-matrix phase의 형성 매카니즘으로 설명된다. Ohama와 Schwiete 등 [79-81]은 시멘트 겔과 폴리머 필름의 co-matrix phase 형성과정의 3단계 모델을 제시하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. Grosskurth [82]도 Ohama와 같이 폴리머-시멘트 co-matrix 형성을 나타내는 유사한 모델을 제안하였다.

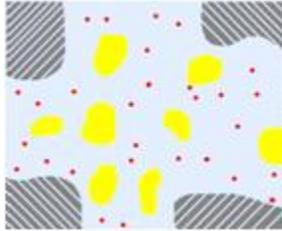
Fig. 3의 모델 1단계에서 폴리머가 굳지 않은 시멘트 몰타르 또는 콘크리트와 혼합될 때 폴리머 입자는 일정하게 시멘트 페이스트 상에 분산된다. 이러한 폴리머 시멘트 페이스트에서 시멘트가 수화됨에 따라 점차 시멘트 겔이 형성되며, 배합수는 수화과정 중에 형성되는 수산화칼슘으로 포화상태에 이르게 된다. 반면, 폴리머 입자들은 부분적으로 시멘트 겔-미수화물-시멘트 혼합물 입자의 표면에 쌓이게 된다. 물속에 있는 수산화칼슘은 규산염 층(calcium silicate layer)을 형성하기 위해 골재의 실리카 표면과 반응하는 것으로 알려져 있으며, 시멘트 수화물과 골재 사이의 접촉면에서 수산화칼슘과 석고가 존재하는 경우 tricalcium aluminate가 반응하여 생성되는 에트링자이트(ettringite)의 형성은 그들 사이의 부착력을 증진시킨다.

모델 2단계에서는 시멘트 겔 구조의 발전에 따른 탈수로 인하여 폴리머 입자는 점차 모세관 공극 속에 갇히게 된다. 시멘트의 수화가 더욱 진행되고 모세관수가 감소됨에 따라 폴리머 입자는 시멘트 겔과 미수화시멘트 입자 혼합물의 표면위에 밀집된 딱 찬 연속적인 폴리머 입자 층을 형성하기 위해 응집하게 되고, 동시에 골재표면상의 실리케이트와 여러 시멘트 수

화 혼합물에 부착하게 된다. 이러한 경우에 폴리머 입자보다 더 큰 혼합물 속에 있는 공극은 부착력이 있는 폴리머 입자에 의해 충전되는 것으로 알려져 있다. 이것은 시멘트 페이스트 내에 있는 공극의 크기가 수백 pm에서 수백 nm의 범위에 분포하고 있는 반면 일반적인 라텍스 속의 폴리머 입자 크기는 50 ~ 500 nm 사이에 분포하는 것으로 설명된다. polyacrylic ester, poly(styrene-acrylic) ester, poly(vinylidene chloride-vinyl chloride)와 chloroprene 라텍스와 같은 반응성의 라텍스는 입자표면과 Ca^{+} , $Ca(OH)_2$ 결정체 표면 또는 골재 표면상의 규산염 사이에서 화학적 반응이 일어난다. 이러한 반응에 의해 폴리머 시멘트 co-matrix, 시멘트 수화물, 골재 사이의 부착력이 개선되고, 경화된 폴리머 개질 몰타르나 콘크리트의 성능이 향상되는 것이다.

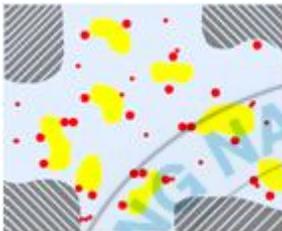
모델 3단계에서는 궁극적으로 시멘트 수화가 진행됨에 따라서 결합수의 이탈과 더불어 시멘트 수화물상에 채워진 폴리머 입자는 응집하여 연속적인 필름을 형성하게 되며, 폴리머상이 시멘트 수화물상 전반에 걸쳐 내부에 침투한 튼튼한 구조의 네트워크를 형성하기 위해 필름은 시멘트 수화물과 결합하게 된다. 그리고 골재는 경화된 몰타르에서 matrix phase에 의해 둘러싸여 구속되게 된다.

(a) Immediately after mixing



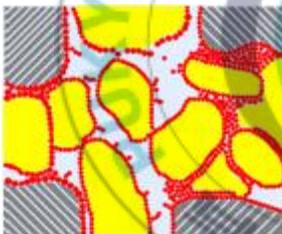
-  Unhydrated cement particles
-  Polymer particles
-  Aggregates
(Interstitial spaces are water)

(b) First step



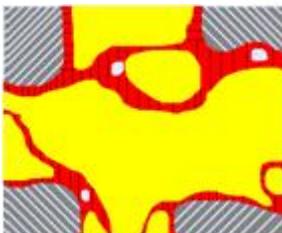
Mixtures of unhydrated cement particles and cement gel
(On which polymer particles deposit partially)

(c) Second step



Mixtures of cement gel and unhydrated cement particles enveloped with a close-packed layer of polymer particles

(d) Third step (Hardened structure)



-  Cement hydrates enveloped with polymer films or membranes
-  Entrained air

Fig. 3. Simplified model of formation of polymer-cement co-matrix.

3. 실험

3.1. 라텍스의 제조

3.1.1. 사용 시약

본 실험에서 사용한 시약들에 대한 정보를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 이 후 시약 명칭은 화학명 대신 약어 표기를 사용하였다.

음이온 유화제 DOWFAX-2A1은 sodium monododecyl phenoxy benzene disulfonate 70 wt%와 sodium didodecyl phenoxy benzene disulfonate 30 wt%를 혼합한 26 wt% 수용액을 사용하였다. 중합반응에 사용한 물은 증류수를 millipore 정수장치를 통과시킨 탈이온수를 사용하였다.

3.1.2. 시험 재료

본 실험에서 제조한 라텍스를 시멘트, 골재 등과 혼화할 때 사용한 시멘트는 한국 S사 제품의 보통 포틀랜드 시멘트(ordinary portland cement : OPC), 조강 포틀랜드 시멘트(high early strength portland cement : HES) 및 초속경 시멘트(very early strength cement : VES) 이다. Table 2에 본 실험에서 사용한 OPC와 HES의 화학적 조성성분과 물리적 성능 및 VES의 물리적 성능을 보통 포틀랜드 시멘트의 KS규격(KS L 5201)과 비교하여 나타내었다. 본 실험에서 배합에 사용한 잔골재는 천연 강모래를 사용하였고, 굵은 골재는 최대 치수 13 mm인 레미콘용 쇄석을 사용하였으며 KS규격에 따른 실험을 통하여 구한 물리적 특성을 Table 3에 나타내었다.

3.1.3. 실험 장치

본 연구에서 시멘트 개질용 carboxylated styrene butadiene 라텍스 중합 실험을 위해 사용한 중합장치의 개요를 Fig. 4에 나타내었다. 실험 장치는 크게 ST과 BD의 공급탱크, 공단량체와 여러 첨가제들을 일정유속으로 공급해 주는 혼합용기(mixing chamber), 용량 4L Autoclave agitator (Jeiotech Co., Korea) 및 중합반응기의 jacket에 hot water와 cooling water를 공급해 주는 탱크로 구성되어 있다. 혼합용기는 중합 준비단계에서 반응기의 산소를 제거하기 위해서 질소가스를 충전시킬 때와 이단계 유화중합 시 공단량체, 유화제, 전해질, 개시제, 분자량 조절제 및 가교제 등을 혼합하여 일정 유속으로 중합반응기에 공급해 주는 장치이다. Autoclave agitator 내부에는 모터로 구동되는 터빈형 임펠러가 장착된 교반기가 설치되어 있으며, 임펠러는 같은 축(shaft) 아래와 위에 피치가 있는 날 터빈(pitched-blade turbine) 임펠러와 중간에 단순 곧은 날 터빈(simple straight-blade turbine) 임펠러로 구성된 3단구조로 되어 있다. 위와 아래의 임펠러는 피치가 있어 흐름 패턴을 하향과 상향 방향으로, 중간의 곧은 날 임펠러는 흐름 패턴을 방사상으로 흐르게 하여 혼합 효과를 크게 해준다. 동체 외부의 jacket은 hot water와 cooling water를 공급하여 반응기 온도를 조절하는 열전달부이며, 나선형식 방해판(helical-type baffle)이 반응기 벽 외부와 동체 벽 내부에 설치되어 열전달 효율을 증진시켜 주는 구조이다.

Table 1. Chemicals used in this experiment

Chemical name	Abb. ^{a)}	Molecular structure	Manufacturer
			Purity
Styrene	ST	$C_6H_5CH=CH_2$	Aldrich Chem. ≥ 99%
1,3-Butadiene	BD	$CH_2=CHCH=CH_2$	Aldrich Chem. ≥ 99%
Methyl methacrylate	MMA	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	Aldrich Chem. 99%
Methacrylic acid	MAA	$H_2C=C(CH_3)COOH$	Aldrich Chem. 99%
Acrylic acid	AA	$CH_2=CHCOOH$	Aldrich Chem. ≥ 99%
Itaconic acid	IA	$HO_2CCH_2C(=CH_2)CO_2H$	Aldrich Chem. ≥ 99%
Fumaric acid	FA	$HOOCCH=CHCOOH$	Aldrich Chem. ≥ 99%
Sodium dodecyl benzene sulfonate	DBS-Na	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$	Aldrich Chem. 85%
Sodium mono dodecylphenyl benzene sulfonate	DOW FAX-2A1 ^{b)}	$SO_3Na-C_6H_4-O-C_6H_4-SO_3Na$	Dow Chem. 80%
Sodium lauryl sulfate	SLS	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	Aldrich Chem. ≥ 99%
Sodium salt of lauryl sulfate	ES-528 ^{b)}	$CH_3(CH_2)_{11}-(OCH_2CH_2)_3-OSO_3Na$	Aldrich Chem. 97%

a) Abbreviation, b) Commercial name

Table 1. (Continued)

Chemical name	Abb.	Molecular structure	Manufacturer
			Purity
Sodium monohydrogen phosphate		Na HPO_4	Junsei Chem.
			98%
Sodium phosphate		Na_3PO_4	Junsei Chem.
			99%
Sodium carbonate		Na_2CO_3	Junsei Chem.
			99%
Potassium carbonate		K_2CO_3	Junsei Chem.
			99.5%
t-Dodecyl mercaptan	TDDM	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	Aldrich Chem.
			98.5%
Divinyl benzene	DVB	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	Aldrich Chem.
			80%
Dimethyl siloxane	DMS	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad n = 0 \sim 2230$	Junsei Chem.
			98%
Potassium persulfate	KPS	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Junsei Chem.
			95%
Sodium bisulfite	SBS	HNaO_3S	Junsei Chem.
			98.5%
Nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol	NP-10	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ NP-10 $\rightarrow n=10$	Korea Polyol
	NP-20	NP-20 $\rightarrow n=20$	
	NP-40	NP-40 $\rightarrow n=40$	97%

Table 2. Chemical compositions and physical properties of cements used in this experiment

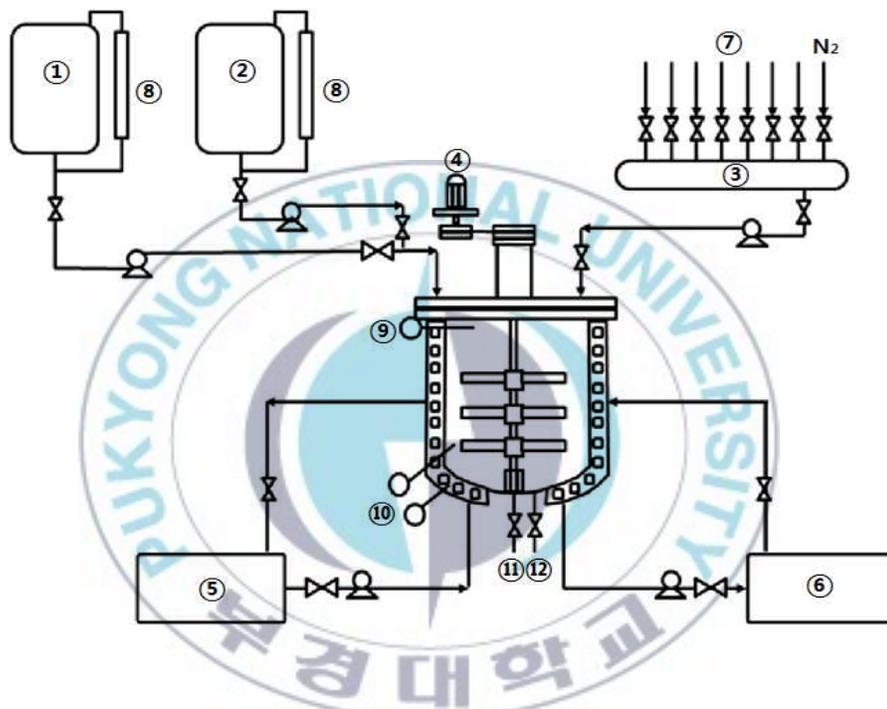
Cement	Chemical composition [wt%]								
	SiO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ig loss
OPC	20.7	5.9	63.1	3.2	1.6	0.84	0.09	3.2	1.2
HES	19.7	6.9	62.1	3.0	4.2	0.75	0.10	3.0	1.1
Cement	Physical properties								
	Blaine test [cm ³ g]	Curing time		Compressive strength [MPa]					
		Early[min]	Final[h]	1day	3day	7day	28day		
OPC)	3200	260	6:40	9.0	20.0	28.5	37.5		
HES	4850	170	4:00	19.0	38.2	47.7	62.0		
VES	4800	25 ^{b)} 15 ^{c)}	45 ^{b)} 25 ^{c)}	30.0	35.0	40.0	44.0		

a) KSL 5201 OPC, b) Winter period, c) Summer period

Table 3. Properties of aggregates used in this experiment

Type of aggregate	Maximum size [mm]	Specific gravity (20)	Water absorption [wt%]	Fineness modulus
Fine	5 \geq	2.60	1.74	2.8
Coarse	13	2.62	1.10	6.9





- | | | |
|---------------------|-------------------|----------------------|
| ① BD storage tank | ② ST storage tank | ③ Mixing chamber |
| ④ Agitator system | ⑤ Hot water tank | ⑥ Cooling water tank |
| ⑦ Line of chemicals | ⑧ Level gauge | ⑨ Pressure gauge |
| ⑩ Temperature gauge | ⑪ Bottom valve | ⑫ Sampling cock |

Fig. 4. The schematic diagram of experimental apparatus.

3.1.4. 실험 방법

본 연구의 목적은 시멘트 혼화용에 적합한 물성을 가진 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 제조하고 이를 여러 가지 용도의 시멘트 개질 용에 적용하였을 때의 특성을 고찰하는 것이다. 중합된 라텍스의 입경과 입경분포는 라텍스를 시멘트와 혼화했을 때 경화 전후의 물성에 중요한 영향을 미치는 인자가 된다. 따라서 본 실험에서는 라텍스의 용도에 따른 품질 기준을 충족하는 입경과 입경분포를 제어할 수 있는 방법 중의 하나인 이단계 유화중합법을 채택하였다. 일단계 유화중합에서는 회분식 반응으로 seed latex를 제조하며 이 경우 유화제 분자는 일단계에서 거의 모두 라텍스 입자 형성에 참여하게 되므로 입자수 밀도는 거의 일정하게 된다. 이단계 유화중합에서는 단량체와 촉매 등을 연속적으로 주입하여 일정한 수의 seed latex 입자들을 성장시키는 반회분식 반응방법이다.

3.1.4.1. 일단계 유화중합(Seed latex 중합)

중합반응 전 준비단계로 4L autoclave agitator에 증류수를 채우고 질소가스로 증류수를 완전히 배출시키는 방법을 3회 실시하여 반응기 내부의 용존산소를 완전하게 구축한 후 다시 증류수를 채우고 같은 방법으로 BD 가스로 증류수를 배출하여 반응기 내부를 BD 가스로 치환시킨다.

반응기에 중합처방의 25 wt%에 상당하는 중합 모노머, 친수성 공단량체 및 첨가물 등을 충전한 후 개시제 KPS와 탈이온수를 넣고 상온에서 30분간 350 rpm으로 교반(pre-emulsion)한다. temperature indicator alarm(TIA)을 48 로 setting하고 뜨거운 물 순환펌프를 작동하여 반응기 내부온도가 50℃에 도달하면 뜨거운 물 순환펌프를 정지한 후, 개시제를 넣고 교반하며

자체 반응열로 중합시킨다. 이 시점을 반응시작시간으로 한다. 2시간 동안 반응 후 40 ℃로 냉각하고 물성시험을 실시한다.

3.1.4.2. 이단계 유화중합(Base latex 중합)

일단계 유화중합에서와 같이 반응기 내부의 용존산소를 제거한 후 미리 제조된 seed latex를 넣고, 중합처방의 75 wt%에 해당하는 ST과 BD을 4.5 시간 동안 일정하게 연속적으로 공급되도록 유량계를 조정해준다. TIA를 53℃로 고정하고 예열하여 53℃에서 SBS를 충전하고 temperature recording controller(TRC)를 65℃로 고정한다. DBS Na와 KPS는 반응기에 일괄 투입하고 ST과 BD은 4.5시간 동안 일정유량으로 연속 공급한다. 반응 2시간 후 TRC를 75℃로 setting하여 승온하고 반응시간 4시간째 AA를 일괄 투입한다. 최종 전고형분함유량 47% 이상, 전환율 98% 이상이 되었을 때 25 wt% NaOH 수용액으로 pH를 2~4에서 9.5~11로 조정하여 라텍스의 안정성을 향상시켜 준다. 라텍스의 안정성, 시멘트 혼화성 및 가사시간 향상을 위해 비이온성 유화제 NP-10, NP-20 및 NP-40을 첨가해 준다. 이 때 반응기 내부 온도는 80℃ 정도이며 1~2시간 aging과 진공상태로 미반응물을 증발시킨 후 40℃까지 냉각하고 소포제를 투입한 후 25 wt% NaOH 수용액으로 최종 pH를 7~10으로 조정해준다.

3.2. 라텍스의 기본물성 시험

3.2.1. 중합수율 시험

중합수율(conversion of polymerization)의 측정은 Juang과 Krieger의 중

방법 [29]에 따랐다. 반응시간에 따라 주사기로 반응물을 3 mL 채취하여 알루미늄 접시에 담아 칭량한 후 1.0 wt% hydroquinone 용액 1 mL을 넣어 중합반응을 정지시키고 120 °C 적외선 건조기에서 30분간 항량 건조한 다음 칭량하여 다음 식에 의하여 전환율을 계산하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{A \times S - B}{M} \times 100 \quad (22)$$

여기서,

A : 반응기 내용물의 중량 [g]

S : 전고형분농도 [wt%] = $\frac{\text{건조 후 고형분의 무게}}{\text{건조 전 반응물의 무게}} \times 100$

B : 반응기 내용물 건조 후 고형분 무게 [g]

M : 반응기 주입 총단량체 무게 [g]

3.2.2. 겔함유량 및 팽윤지수 시험

겔함유량(gel content)과 팽윤지수(swelling index)는 라텍스 0.3 g에 벤젠 75 mL을 가해 실온 압소에서 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.

$$\text{Gel content [wt\%]} = \frac{b}{0.3} \times 100 = \frac{0.3 - c}{0.3} \times 100 \quad (23)$$

$$\text{Swelling index} = \frac{a}{0.3 - c} = \frac{a}{b} \quad (24)$$

3.2.3. 전고형분함유량 시험

라텍스의 전고형분함유량(total solid content : TSC)은 시료의 수분을 제외한 고형성분 전체의 백분율이다. 전고형분 함유량은 충분히 건조된 알루미늄 접시에 시료 1 0.1 g을 취해 물 약 1 mL을 가하고 적외관식 건조기에서 15분 이상 충분히 건조한 후 칭량하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{TSC [wt\%]} = \frac{W_d}{W} \times 100 \quad (25)$$

여기서,

W_d : 건조 후 시료의 중량 [g]

W : 건조 전 시료의 중량 [g]

3.2.4. 기계적 안정성 시험

KS M 6697(2006)에 의거 중합 라텍스의 기계적 안정성 시험(mechanical stability test)은 저속회전 마찰식 시험방법인 Maron Tester(Richenseiki Co., Japan)를 이용하였다. 라텍스 시료를 금속망 체로 여과한 다음 50 ± 1 g을 시험장치에 붙여 10 kg_w 하중을 걸고 1000 rpm으로 10분간 회전시킨 후 시료를 80 mesh screen을 통과시켜 잔류 응고물(coagulum)의 양을 초기 라텍스에 대한 비율로서 계산하였다.

$$\text{Coagulum [wt\%]} = \frac{W_d - W}{W_s \times \frac{\text{TSC}}{100}} \times 100 \quad (26)$$

여기서,

W_d : 건조 후의 무게(망체 + 응고분) [g]

W : 망체의 무게 [g]

W_s : 시료 채취량 [g]

TSC : 전고형분함유량 [%]

3.2.5. 라텍스 입경 측정 및 입자수 밀도 산출

라텍스의 입경(particle diameter) 측정은 5 mW 레이저를 광원으로 하는 QELS(quasi elastic light scattering)법을 이용하는 Malvern Autosizer (Malvern Instrument Co., Model II C, UK)를 사용하였다. 라텍스 0.1~0.2 mL를 탈이온수에 묽힌 다음 초음파 세척기를 이용하여 라텍스 입자를 고르게 분산시키고, 시료를 sample cell에 넣어 pin hole을 150 μ m 정도로 조정하여 측정하였다.

식 (29)의 평균입경은 입자크기 분포곡선에서 z-average mean diameter (D_z)로 나타난다. 식 (27)의 수평균 입경(D_n)은 D_i (입자 i의 입경)와 N_i (D_i 입경을 가진 입자수)로 산출되며, 식 (30)의 입경분포(U)도 구해진다. 입자 수 밀도(N_p)는 Autosizer II C의 입자크기 분포곡선으로부터 식 (31)에 의거 산출하였다. 먼저 입자크기 분포 데이터로부터 식 (28)의 D_w 를 구하여 식 (31)에 대입하여 물 1 mL당 입자수를 산출하였다.

$$\overline{D}_n = \sum (N_i D_i) / \sum N_i \quad (27)$$

$$D_w = \sum (N_i D_i^3) / \sum (N_i D_i^2) \quad (28)$$

$$D_z = \sum (N_i D_i^5) / \sum (N_i D_i^4) \quad (29)$$

$$U = \overline{D}_w / \overline{D}_n \quad (30)$$

$$N_p = \frac{6 \times W_m}{\pi \overline{D}_w^3 \rho_p W_w} \quad (31)$$

여기서,

X : 중합 수율

ρ : 폴리머의 밀도

W_m : 단량체의 무게

W_w : 물의 무게

3.2.6. 투과전자현미경 사진촬영(TEM)

라텍스 샘플을 적절한 농도(약 5 ppm)로 희석한 후 osmium tetroxide 로 착색, carbon 증착시킨 후 투과전자현미경(TEM H-300, Hitachi Co., Japan)으로 가속전압 75 kV로 촬영하였다.

3.3. 시멘트 개질 가공물성 시험

3.3.1. 굳지 않은 시멘트 몰타르의 물성 시험

3.3.1.1. 슬럼프 시험

슬럼프(slump)는 시공 시 굳지 않은 몰타르의 유동성을 표시해주는 척도로서 가사시간에 직접적인 영향을 미친다. 슬럼프는 슬럼프 시험방법(KS F 2402)에 따라서 슬럼프 콘을 수평 설치한 강재평판위에 놓고 폴리머 시멘트 몰타르를 거의 같은 양의 2층으로 채운다. 그 각 층을 다짐봉으로 고르게 한 후 15회 똑같이 다진다. 슬럼프 콘에 채운 폴리머 시멘트 몰타르의 윗면을 슬럼프 콘의 위 끝에 맞추어 고르게 한 후, 즉시 슬럼프 콘을 수직으로 들어올린다. 이때 폴리머 시멘트 몰타르 꼭대기부의 내려감을 1 mm 까지 측정한 값을 슬럼프로 한다.

3.3.1.2. 플로 시험

플로(flow)시험 방법(KS F 2476 : 2007)에 의거 혼합한 몰타르를 플로 테이블 위의 중앙 위치에 바르게 놓은 플로 콘에 2층으로 채운다. 각 층을 약 1/2의 깊이까지 들어가도록 전면을 15회 다지고, 마지막으로 부족분을 메워서 표면을 고르게 한다. 즉시 플로 콘을 바르게 위쪽으로 제거하고, 15초간 15회의 낙하운동을 가하여 몰타르가 퍼진 후의 지름을 최대도 인정하는 방향과 직각 방향에서 mm단위로 측정된 값의 평균값을 플로로 한다.

3.3.1.3. 공기량 시험

작업성과 동결융해 저항성에 영향을 미치는 연행공기량(air entraining) 시험은 공기실 압력방법(KS F 2421)에 따랐다. 다만 공기량 측정기 용기의 용적은 500 mL 이상으로 한다.

3.3.2. 경화된 시멘트 몰타르의 물성 시험

3.3.2.1 시험 공시체의 성형 및 양생

휨강도(flexural strength)와 압축강도(compressive strength)의 시험용 공시체의 제작(KS F 2476 : 2007)은 40mm 40mm×160mm 크기의 stainless steel mold로 공시체를 제작하고 온도 20±2℃, 상대습도 90% 이상을 유지하는 습기상자에서 48시간 경과한 후 탈형하고, 온도 20±2℃의 물속에서 5일간 양생하고, 다시 온도 20±2℃, 상대습도 60±10%에서 21일간 양생하며 재령 7, 14, 28일의 휨강도와 압축강도를 측정하였다.

3.3.2.2. 휨강도 시험

휨강도 시험(KS F 2476 : 2007)은 지점 사이의 거리를 100 mm로 하고, 공시체를 성형하였을 때 측면의 중앙에 매초 50 10 N의 하중속도로 재하하여 실시하고 최대하중을 구하여 다음 식으로 휨강도를 계산한다.

$$\sigma_b = P \times 0.00234 \quad (32)$$

여기서,

σ_b : 휨강도 [MPa]

P : 최대 하중 [N]

3.3.2.3. 압축강도 시험

압축강도 시험(KS F 2476 : 2007)은 공시체를 성형하였을 때의 양쪽 면을 가압 면으로 하여 하중용 가압 판을 사용하여 공시체 중앙부에 매초 800±50 N의 하중속도로 재하하여 최대하중을 구하여 다음 식으로 압축강도를 계산한다.

$$\sigma_c = P / 1600 \quad (33)$$

여기서,

σ_c : 압축강도 [MPa]

P : 최대하중 [N]

3.3.2.4. 내구성능 시험

도로교량의 슬래브 바닥판은 직접적인 차량의 하중작용과 외부의 열화 환경에 노출되어 있어 공용기간 동안 가장 많은 결함이 발생하므로 바닥판 콘크리트의 내구성 확보는 중요한 문제이다.

본 실험에서는 라텍스를 혼화한 콘크리트의 내구성능 평가는 공시체를

한국건설품질시험원에 의뢰하여 시험하였다. 내구성능 시험방법은 콘크리트 길이변화는 KS F 2424(몰타르 및 콘크리트의 길이변화 시험방법), 동결융해 저항성은 KS F 2456(급속 동결융해 저항시험방법), 염화물이온 투과시험은 ASTM C 1202-94(Electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration), 박리 저항성 시험은 ASTM C 672(Scaling resistance of concrete surface exposed to deicing chemicals)에 의거하였다.



4. 결과 및 고찰

4.1. 실험중합처방의 제안

본 연구의 목적은 시멘트 개질재용에 적합한 물성을 가진 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 개발하고 이를 라텍스 개질 콘크리트, 초속경 라텍스 개질 콘크리트와 라텍스 개질 몰타르에 적용할 때의 특성을 고찰하는 것이다. 따라서 이 목적을 달성하기 위해서는 용도에 적합한 물성을 가진 라텍스를 중합할 수 있는 중합처방이 개발되어야 한다. 이 중합처방을 개발하기 위한 실험에 사용할 기본적인 중합처방은 중합한 라텍스의 물성에 영향을 주는 주 단량체, 공단량체, 유화제, 전해질, 개시제, 분자량 조절제 및 가교제와 같은 중합재료들의 영향을 고찰하여 처방해야 한다. 중합에 사용할 물질들의 영향들을 여러 문헌들에서 고찰하여 본 실험에 적용할 실험중합처방을 작성하고 이를 Table 4에 나타내었다.

4.2. 유리전이온도의 주 단량체 비 의존성

굳지 않은 폴리머 시멘트 몰타르나 콘크리트의 성질은 경화된 후의 콘크리트나 몰타르의 물리적 성질과 내구성 등에 많은 영향을 미친다. 폴리머가 혼합된 시멘트 몰타르나 콘크리트의 강도증진 매커니즘은 몰타르 재료들을 혼합하면 먼저 수화반응이 일어나고, 수화반응이 진행되면서 수화물의 경계면이나 미세 균열 부분, 그리고 시멘트와 골재 사이의 공간들을 생성된 폴

리머 필름이 채우는 co-matrix상의 형성으로 설명 된다 [79]. 즉, 수화물이 나 골재의 계면에서 형성되는 폴리머 필름은 계면의 결합력을 높여주며, 미세균열 안에서 연속적으로 형성되는 폴리머 필름이 몰타르의 강도를 높여 주는 것이다. 부수적으로는 폴리머의 첨가로 인하여 폴리머에 함유된 계면활성제의 분산작용, 윤활효과 및 연행 공기량의 증가로 인한 작업성 향상으로 물/시멘트 비가 감소되어 구조물의 강도를 증진시키는 효과도 나타난다. 일반적으로 styrene butadiene 라텍스 필름이나 폴리머가 혼화된 시멘트 몰타르나 콘크리트가 경화 시에 성막되는 폴리머 필름의 성질은 중합모노머의 공중합 조성비에 큰 영향을 받는다. 즉, 중합에서 결합 스티렌의 양은 형성되는 필름의 유리전이온도(glass transition temperature : Tg)와 인장특성에 큰 영향을 주는 것이다. 스티렌 양이 많아지면 압축강도 같은 경도가 높아지며, 부타디엔 양이 많아지면 필름의 형성능이 증가되어 인장강도가 높아져 유연하고 고무적 탄성이 풍부해진다. 저 스티렌 영역에서는 필름의 형성능이 뛰어나며 필름의 인장강도가 높아서 형성된 필름은 유연하고 고무탄성이 풍부해진다. 결합 스티렌의 양이 증가함에 따라 필름은 인장특성이 떨어져 연약성과 고무탄성을 잃고 경도가 높아지게 된다. 결합 스티렌 양이 60%를 넘으면 고무적 성질을 잃고 수지적 성질을 띠며, 70%를 넘게 되면 가소제를 첨가하지 않고는 실온, 건조 상태에서 균일한 필름을 형성하지 못한다 [17].

본 실험에서는 ST/BD 단량체 비가 라텍스의 물성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Table 4의 실험중합처방에서 다른 성분들의 사용량은 고정하고 ST/BD 단량체 비를 49/44, 52/41, 55/38, 58/35, 61/32로 변화시켰을 때 라텍스의 물성변화를 측정된 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5를

보면 ST/BD 단량체 비를 변화시켜도 전고형분함유량, pH, 입자크기, 겔함유량 및 반응완결시간(전환율 98% 이상 도달시간)에서는 큰 차이를 보이지 않으나, Tg와 점도의 변화는 크게 나타나고 있다. Fig. 5에 ST/BD 단량체 비 변화에 따른 Tg의 변화를 플롯 하였다. Fig. 5에서 ST/BD 단량체 비가 증가하면 Tg는 거의 직선적으로 증가하고 있다. styrene butadiene 라텍스 생산업계에서는 일차적으로 ST/BD 단량체 비에 의존되는 라텍스의 Tg를 측정하여 용도에 적합한 물성을 나타내는가의 여부를 판단하는 것이 일반적이다. 업계 관례에서 시멘트 개질용 라텍스의 용도별 Tg의 적용범위는 방수재: $T_g < -10$, 보수 보강재: $T_g \geq 10^\circ\text{C}$, 포장재: $-2^\circ\text{C} \leq T_g \leq 4^\circ\text{C}$ 이다. 한국도로공사 품질기준에 따르면 Tg는 규정되어 있지 않지만 라텍스의 부타디엔 함유량이 30~40%로 규정되어 있으며, 이 부타디엔 범위로 제조한 라텍스의 Tg는 $-2^\circ\text{C} \leq T_g \leq 4^\circ\text{C}$ 범위가 된다. Fig. 6에 본 실험에서 Tg를 측정한 DSC raw data sheet를 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 포장재 용도의 라텍스 제조이므로 이 후의 중합반응에서는 단량체 비를 ST/BD = 55/38로 고정하였다.

Table 4. Experimental polymerization recipe used in this experiment

Ingredients	Concentration ^{a)}	Functionality
ST	49	Main monomer
BD	44	Main monomer
MMA	5.0	Carboxylic co-monomer
AA	2.0	Carboxylic co-monomer
DBS-Na	0.7	Anionic emulsifier
Na ₃ PO ₄	1.0	Electrolyte
KPS	1.5	Initiator
SBS	0.2	Reductant
TDDM	0.1	Molecular weight control agent
DVB	0.1	Crosslink agent

a) Unit : [phm]: Parts per hundred monomer

Table 5. Tg dependency on ST/BD monomer ratios of carboxylated styrene butadiene copolymerization

Ingredient ⁾	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
ST	49.0	52.0	55.0	58.0	61.0
BD	44.0	41.0	38.0	35.0	32.0
MMA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
AA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DBS-Na	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Na PO ₄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
KPS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SBS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TDDM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
DVB	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TSC [wt%]	48.9	50.0	48.8	47.5	48.0
Gel content [wt%]	77.1	79.3	80.0	78.2	84.5
pH [-]	10.3	10.3	11.0	10.8	10.5
Viscosity [mPa s]	140.0	120.2	132.1	64.7	80.4
Reaction time [h]	4:30	4:00	4:00	4:35	4:40
Particle size [nm]	164.0	162.2	163.1	164.3	162.5
Tg [°C]	-9.58	-4.74	3.56	10.12	20.92

a) Unit : [phm]: Parts per hundred monomer

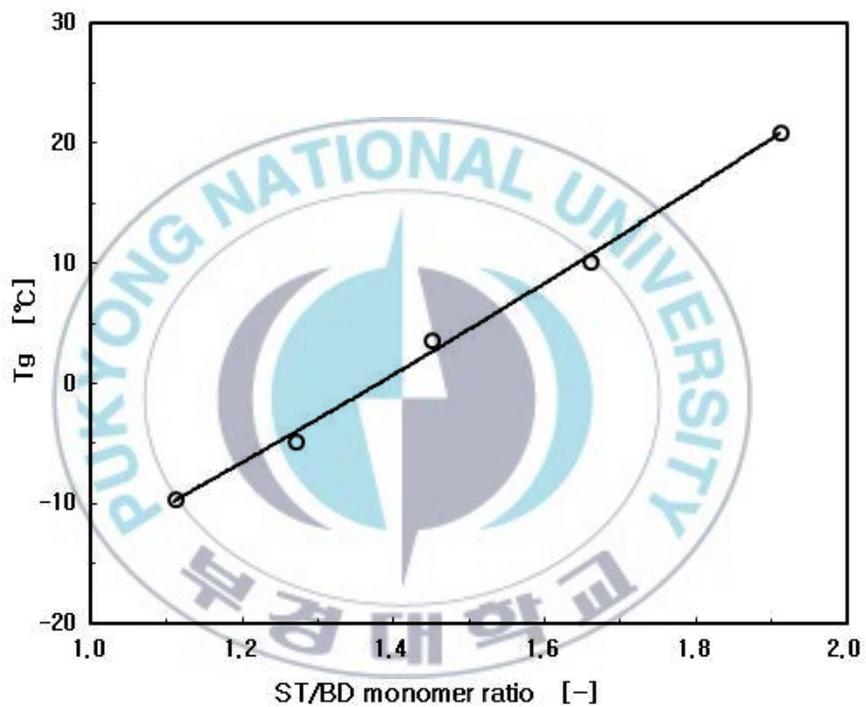


Fig. 5. Tg dependency on ST/BD monomer ratios for carboxylated styrene butadiene copolymerization.

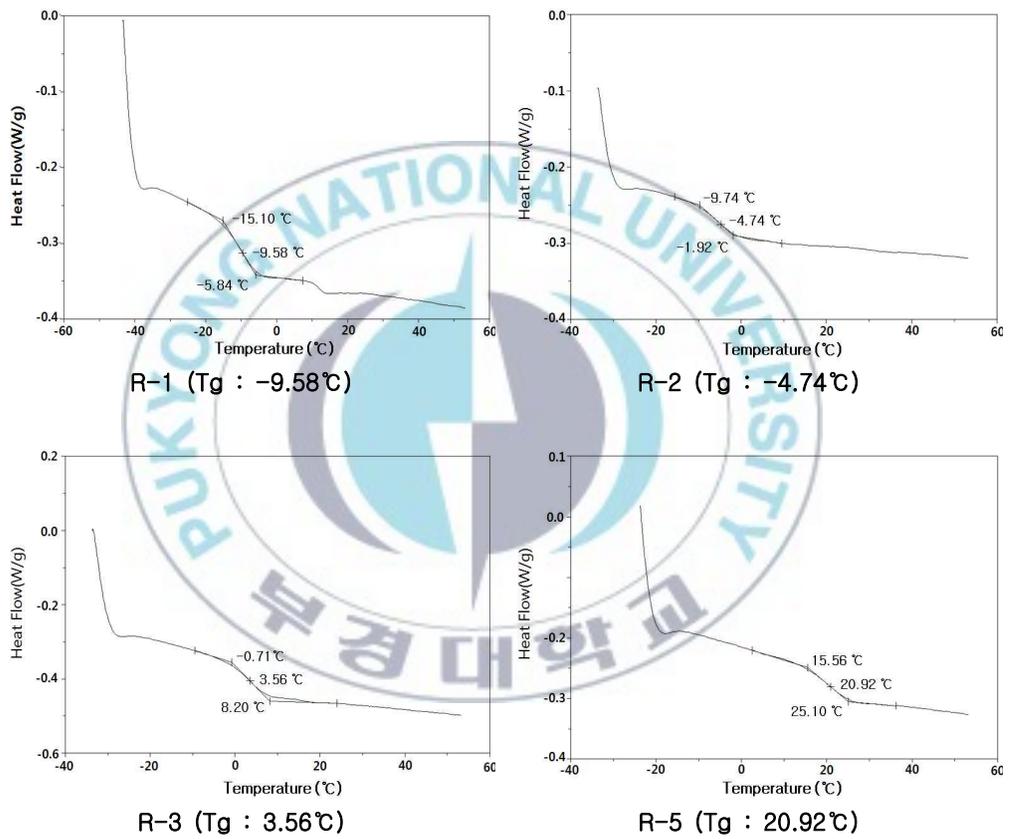


Fig. 6. The plot of DSC raw data.

4.3. 친수성 공단량체의 영향

라텍스 입자의 표면전하는 부전하이며 부전하의 밀도가 높을수록 입자주위에 형성되는 전기 이중층이 두꺼워지고 입자는 콜로이드 상태에서 안정하게 된다. 표면에 부전하를 주는 중합재료로는 유화제, 개시제, 공중합 모노머 등이 있다. 통상 중합 안정성, 입자크기 및 기계적 안정성과 저장 안정성이 좋은 styrene butadiene 라텍스를 제조하기 위해서는 중합반응에 음이온 유화제를 3~5 phm 사용한다. 그러나 시멘트 혼화용 라텍스 중합에서 음이온 유화제를 많이 사용하여 중합한 라텍스는 시멘트와 혼화할 때 시멘트에서 용출되는 양이온들이 라텍스와 응결하는 단점이 있으므로 최근에는 이런 결점을 보완하고 용도에 적합한 라텍스를 제조하는 방안으로 무유화제 유화중합의 원리를 적용하여 비이온계 계면활성제의 사용, 또는 불포화 결합을 포함하며 모노머와 공중합하는 친수성 공단량체를 이용하는 유화중합법 등을 이용한다 [39,40].

본 연구에서는 시멘트 개질용에 적합한 물성을 가진 라텍스를 개발하기 위한 방법으로 친수성 공단량체를 사용함으로써 음이온 유화제의 사용량을 현저하게 줄이고 라텍스를 제조하여 시멘트와 혼화 시 응결현상을 최소화하고 라텍스의 안정성과 필름의 인장강도를 증진시키는 방법을 선택하여 실험을 행하였다. 실험에 사용할 친수성 공단량체의 종류와 사용량을 검토하기 위하여 Table 4의 실험중합처방에서 ST/BD 단량체 비를 55/38로 고정하고 카르복실 공단량체인 MMA, MAA, AA, IA 및 FA에 대해서 사용량을 변화시켜 중합한 라텍스의 물성을 조사하였으며 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 카르복실 공단량체의 사용량은 MMA가 다른 공단

량체들 보다 많이 사용되고 있다. 이것은 유화중합 공정 중에 체적안정성이 우수한 MMA를 많이 첨가함으로써 유기계 수지의 단점인 경화 수축량을 감소시키며 또한, 주 단량체인 styrene monomer는 중합되었을 때 압축강도는 강하지만 취성이 있어 휨강도가 약한 특성을 나타내기 때문에 진동이 심하게 나타나는 교량의 포장재 용도 라텍스는 휨강도의 증강과 내구성 증진을 위해서 MMA의 사용량을 높여주는 것이 효과적이기 때문이다. Table 6에서 보면 전반적으로 카르복실 공단량체들의 사용량이 증가되면 MMA는 TSC가 조금 증가하나 다른 공단량체들의 TSC는 소폭 감소되며, 전환율은 AA, IA, FA에서는 감소되고 있다. 또, 공단량체의 사용량이 증가하면 점도와 경화시간 및 반응완결시간이 크게 증가되는 경향을 보이고 있다. Fig. 7에 MMA의 사용량 증가에 따른 점도와 반응완결시간의 변화를 나타내었다. Fig. 7을 보면 점도변화는 7 phm 까지는 크게 증가하지만 이 후 사용량이 증가되어도 평형상태로 이행되는 것을 볼 수 있다. 반응완결시간은 7 phm 까지는 완만하게 증가하나 이 후 사용량 증가에 따라 반응완결시간의 증가율이 커지는 경향을 보인다. 따라서 본 실험에서는 휨강도와 내구성 증진을 위하여 반응계의 점성이 과도하게 증가되지 않는 범위에서 MMA 사용량을 5 phm으로 결정하였다.

MAA와 AA를 비교해보면 점도가 MAA보다 AA가 다소 높지만 그 외의 측정값들은 거의 차이가 없다. IA와 FA는 점도와 반응완결시간에서 큰 차이를 나타내고 있다. 전반적으로 MAA, AA와 IA, FA를 비교하면 점도, 전환율, 경화시간, 반응완결시간에서 IA와 FA의 측정값들이 높으며, 특히 점도와 반응완결시간에서 현저한 차이를 보이고 있다. 카르복실 공단량체 종류와 사용량에 따른 점도의 변화를 나타낸 Fig. 8을 보면 MAA, AA 및

IA, FA는 각각 종류와 사용량에 따른 점도변화가 크지 않지만 두 그룹간의 차이는 크게 나타난다. 라텍스의 점도가 너무 높아지면 시공 시 플로 감소로 인한 가사시간이 단축되는 결점이 나타나게 된다. Fig. 9는 카르복실 공단량체의 변종 변량에 따른 반응완결시간을 플롯한 것이다. Fig. 9를 보면 점도변화를 나타낸 Fig. 8과 유사한 유형을 보이며 대체적으로 IA와 FA는 MAA와 AA에 비교해서 반응완결시간이 2배 이상 소요되어 비경제적이 된다. 따라서 본 실험에서는 IA와 FA에 비교해서 전고형분함유량과 전환율이 상대적으로 높고, 점도가 현저하게 낮으며, 경화시간 및 반응완결시간이 짧은 MAA와 AA를 카르복실 공단량체로 선정하였다.

중합 시 친수성 카르복실 공단량체를 과다 사용하면 반응계의 점도 상승으로 교반이 어려워져 유화작용과 분산작용이 불완전해짐으로 라디칼 생성 반응이 지연되어 반응속도가 떨어진다. 또, 시멘트와 혼화 시 라텍스 입자 표면에 카르복실기가 많이 분포될 경우, 시멘트의 Ca^{+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 등의 금속 양이온과 유화제 및 전해질의 Na^{+} , K^{+} 등 양이온과의 에스테르화 반응으로 결정수를 생성하게 되어 경화를 지연시키게 됨으로 본 실험에서는 카르복실 산이 용매상보다 라텍스 입자 내부와 입자 표면에 많이 분포되는 MAA와 각 층에 균등하게 분포되는 AA [19]를 각각 1.0 phm씩 사용하였다.

Table 6. Effect of carboxylic monomers on properties of carboxylated styrene butadiene latex (ST/BD=55/β8)

Co-monomer	Conc. [phm]	TSC [wt%]	Conversion [%]	Viscosity [mPa s]	Coagulum ^{a)} [%]	Curing time [h]	Reaction time [h]
MMA	3.00	47.3	98.4	120.0	0.23	24	3.8
	5.00	49.5	99.8	170.2	0.15	27	4.1
	7.00	50.0	99.7	210.1	0.18	33	4.6
	10.0	51.5	95.7	223.6	0.08	46	5.7
	15.0	52.4	98.7	239.2	0.05	54	9.1
MAA	0.50	48.3	99.8	67.1	0.20	18	3.5
	0.75	47.9	99.7	70.0	0.26	21	3.9
	1.00	47.6	99.9	87.5	0.31	24	4.0
	1.25	47.2	96.0	109.1	0.09	36	4.9
	1.50	47.0	92.0	150.0	0.01	48	6.8
AA	0.50	48.0	99.7	78.0	0.28	14	3.7
	0.75	47.7	99.7	80.2	0.13	18	3.8
	1.00	47.3	99.6	95.4	0.04	22	4.2
	1.25	47.2	99.4	120.0	0.03	35	5.3
	1.50	47.0	93.3	175.7	0.01	47	7.0
IA	0.50	47.0	90.0	130.2	0.11	22	7.3
	0.75	45.6	84.2	155.1	0.06	25	8.5
	1.00	44.2	78.4	201.7	0.01	28	10
	1.25	41.7	79.2	270.2	0.01	37	12
	1.50	39.1	79.8	350.0	0.01	48	15
FA	0.50	46.5	87.1	150.2	0.19	24	7.5
	0.75	44.8	84.0	184.3	0.15	29	9.3
	1.00	43.0	80.0	229.8	0.10	36	11
	1.25	41.6	79.5	258.4	0.09	44	12
	1.50	40.1	78.9	299.5	0.09	50	13

a) Polymerization stability [coagulum %]

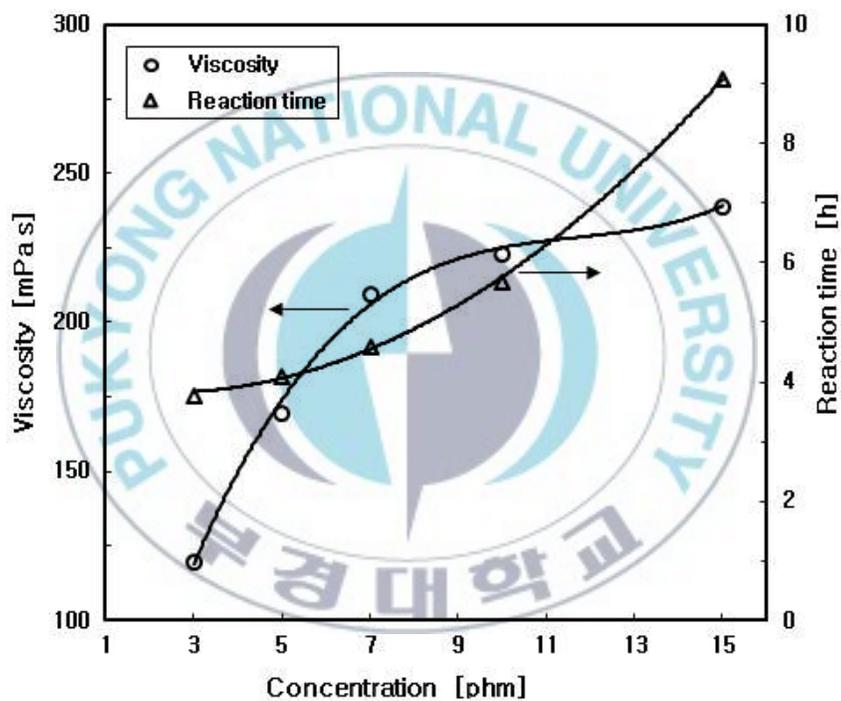


Fig. 7. Effect of concentration of MMA on viscosity and reaction time (ST/BD=55/88).

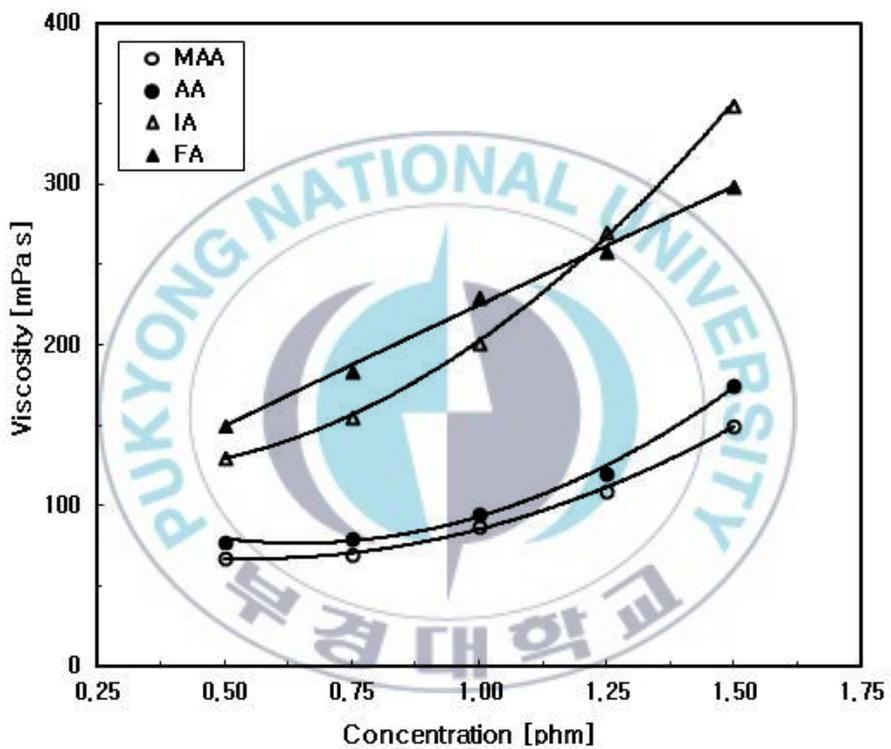


Fig. 8. Effect of concentration of carboxylic co-monomers on viscosity of latex (ST/BD=55/88).

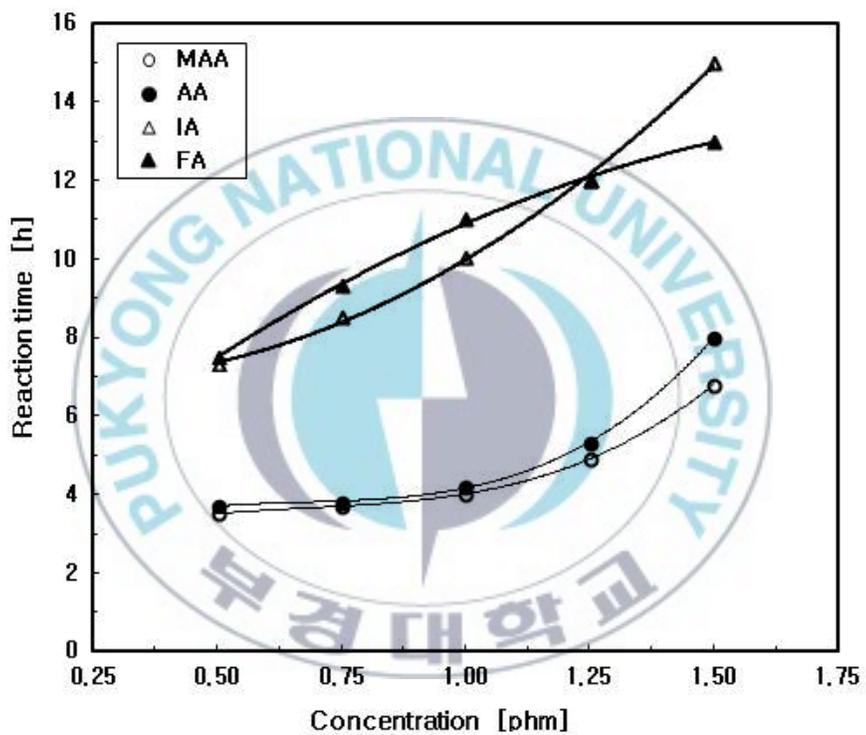


Fig. 9. Effect of concentration of carboxylic co-monomers on reaction time (ST/BD=55/8).

4.4. 유화제의 영향

4.4.1. 음이온성 유화제의 선정

통상 유화중합에서는 음이온 유화제를 3~5 phm 정도를 사용해야 중합물의 중합 안정성, 입자크기, 기계적 안정성 및 저장 안정성이 우수한 라텍스를 제조할 수 있다 [42]. 그러나 라텍스를 시멘트와 혼화할 때 음이온성 유화제를 많이 사용하여 중합한 라텍스들은 시멘트에서 용출되는 Ca^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} 등의 양이온들 때문에 시멘트와 응결하는 현상이 나타나므로 시멘트 개질용 라텍스를 제조할 때는 무유화제 유화중합의 원리를 적용하여 친수성 공단량체를 사용함으로써 음이온 유화제의 사용량을 현저하게 감소시켜 시멘트와의 응결현상을 방지하고 라텍스의 안정성, 저 발포성, 유동성 향상 및 형성 필름의 인장강도를 증대시켜 내수성, 내식성, 내습성 및 박리접착강도를 증진시켜 준다.

본 실험에서도 친수성 공단량체의 영향에서 고찰한 결과를 이용하여 친수성 공단량체를 사용함으로써 음이온 유화제의 사용량을 현저하게 줄일 수 있었다. 음이온성 유화제의 종류와 사용량을 결정하기 위하여 Table 4에서 ST 55, BD 38, MMA 5, MAA 1, AA 1 phm으로 변화시키고, 음이온 유화제 DBS-Na, DOWFAX-2A1, SLS 및 ES-528 각각의 사용량을 변량하며 중합한 라텍스의 물성을 시험한 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보면 4종의 음이온 유화제는 종류와 사용량에 관계없이 중합 안정성, 전고형분함유량 및 겔함유량이 거의 대동소이한 값을 나타내고 있다. 그러나 DOWFAX-2A1은 2개의 친수기를 보유하고 있어 시멘트 개질 몰타르나 콘크리트를 시공할 때 경화속도가 너무 지연되는 단점이 있으며, SLS는 중합

안정성, 라텍스 안정성 및 시멘트와 혼화성에서 좋지 않은 결과를 초래한다. 따라서 본 실험에서는 중합 안정성과 라텍스 안정성 및 시멘트 혼화성이 좋은 DBS-Na와 ES-528을 음이온 유화제로 선정하였다. 양쪽성 유화제(amphoteric emulsifier)인 ES-528은 적게 사용하면 반응계의 액성이 산성화되어 중합 안정성과 라텍스 안정성이 떨어지고, 많이 사용하면 시멘트 구조물의 내구성과 접착성 및 방수성이 약화됨으로 적절한 양 0.5 phm을, DBS-Na는 0.3 phm을 사용량으로 결정하였다.

4.4.2. 비이온성 유화제와 라텍스의 안정화

시멘트 몰타르 또는 콘크리트 개질용 라텍스로서 중요한 물성중의 하나가 라텍스를 모래, 자갈 등과 기계적 혼합 시 강한 고속교반에 수반되어 나타나는 전단응력과 시멘트의 강알칼리성 반응에 견딜 수 있는 기계적 및 화학적 안정성이 요구된다. 따라서 시멘트 개질용 목적의 라텍스 제조에서는 음이온성과 비이온성 유화제를 혼합한 혼합 유화제를 사용하는 것이 유리하다고 판단된다.

초기에는 비이온성 유화제를 이용하여 중합속도에 따른 영향을 많이 연구하였으며, Greth와 Wilson [83]은 styrene과 vinyl acetate의 유화중합에서 유화제 선택에 HLB(hydrophile lipophile balance) 값을 이용하였다. 이들은 HLB 값이 polystyrene 라텍스는 13~16일 때, polyvinyl acetate 라텍스는 14.5~17.5일 때 중합속도가 가장 빠르다고 보고하였다. Ono 등 [84]은 methyl methacrylate의 동중중합과 methyl methacrylate와 acrylonitrile의 공중합계에서 혼합 유화제로서 hexa oxy ethylene oleyl ether (HLB=9.9)와 sodium dodecylbenzene sulfonate를 3 : 1 몰 비로 사용했을 때, 비이온성

유화제 부분을 많이 사용할수록 HLB값은 감소하였으며 입경과 라텍스의 안정성은 증가하는 경향을 보였다고 보고하였다. 이는 흡착된 비이온성 유화제에 의한 입체 안정화(steric stabilization) 작용과 음이온 유화제의 정전기적 안정성이 라텍스 입자들 사이의 van der Waals 인력을 효과적으로 감소시키므로 라텍스의 안정성이 증가하는 것으로 설명하였다.

본 실험에서는 음이온성 유화제로 선택한 DBS-Na 및 ES-528로 라텍스를 중합한 다음 라텍스의 안정성과 시멘트 혼화성을 향상시키기 위하여 비이온성 유화제를 중합 후에 첨가하였다. 본 실험에서 사용한 비이온성 유화제로는 nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol 계열(NP 계열)의 동족체 중에서 경화 시 NP 계열의 비이온성 유화제는 분자량이 작으면 친유성이므로 시멘트와의 소수성을 보강해주고, 분자량이 크면 친수성으로 시멘트와의 친수성을 보강해 줌으로 가사시간을 확보해 주며, 분자량 크기에 따른 공간적 안정화 작용의 효과를 크게 하기 위해서 NP-10, NP-20, NP-40을 선택하여 각각 1 phm 씩 혼합하여 첨가하였다.

Table 7. Effect of anionic emulsifier concentration on polymerization stability (ST/BD=55/38 and MMA 5, MAA 1, AA 1 phm)

Anionic emulsifier	Concentration [phm]	Total solid content [wt%]	Gel content [wt%]	Polymerization stability [coagulum %]
DBS-Na	0.3	46.5	78.0	0.03
	0.4	47.1	78.3	0.02
	0.5	47.5	78.5	0.02
	0.7	47.2	78.2	0.02
	1.0	47.0	78.0	0.01
DOWFAX -2A1	0.3	46.1	77.0	0.05
	0.4	46.8	78.6	0.03
	0.5	47.5	78.0	0.02
	0.7	47.4	77.6	0.01
	1.0	47.2	77.8	0.01
ES-528	0.3	45.6	77.0	0.06
	0.4	46.4	77.2	0.04
	0.5	46.9	78.2	0.03
	0.7	47.0	78.1	0.02
	1.0	47.0	78.0	0.01
SLS	0.3	45.3	78.1	0.12
	0.4	46.4	78.4	0.08
	0.5	47.3	79.2	0.05
	0.7	47.4	77.6	0.06
	1.0	47.6	76.0	0.05

4.5. 전해질의 영향

4.5.1. 전해질의 선정

음이온성 유화제를 사용하는 유화중합에서 소량의 전해질을 첨가하면 수용액의 이온세기가 변화함으로 라텍스 입자 표면전하들의 반발력에 의해서 라텍스의 안정성이 증가되어 입경이 증가한다고 알려져 있다 [17].

본 실험에서는 시멘트 개질용 라텍스의 중합에 적합한 전해질의 종류와 사용량을 결정하기 위하여 실험중합처방에서 ST/BD, MMA, MAA, AA, DBS-Na, ES-528의 사용량은 앞의 실험에서 결정한 양을 사용하고 KPS, SBS, TDDM, DVB는 실험중합처방의 양을 사용하여 전해질의 종류와 사용량을 변화시켜 중합했을 때 라텍스의 입자 크기와 중합안정성을 조사하여 그 결과를 Table 8에 나타내었다. Table 8에서 전해질을 첨가하지 않은 경우(R-1) 응고물량은 Table 12에 나타난 시멘트 개질용 라텍스의 품질기준을 충족하지만 라텍스 평균입자크기는 품질기준(140~250 nm)에 미치지 못하고 있다. 4종의 전해질을 1.0 phm 사용한 경우(R-2~R-5)는 평균입자크기와 응고물량에서 전해질 종류에 따른 차이가 거의 없으며 품질기준을 충족하지만 한 종류의 전해질만을 사용할 경우에는 시멘트 개질 콘크리트나 몰타르를 시공할 때 경화속도의 조절이 어렵게 된다. 전해질을 2종류 각각 1.0 phm 씩 사용한 경우(R-8~R-10)에는 중합반응이 불안정하여 응고물량이 과다 발생한 것을 볼 수 있다.

전해질 Na HPO_4 는 반응계의 완충작용으로 pH를 안정시켜 입자 크기와 반응속도 및 중합안정성을 일정하게 해주며 시공 시 경화속도를 감소시켜 작업초기의 유동성을 유지하게 하여 가사시간을 연장해 준다. 그러나 일반

적으로는 라텍스 제조 시의 입자 크기 조절과 시공 후의 경화속도 제어를 위해서는 전해질 K_2CO_3 를 함께 사용한다. Table 8에서 Na_2HPO_4 와 K_2CO_3 를 각각 0.25 phm 사용한 경우(R-6)에는 입자 크기가 품질기준에 미달되고, 각각 1.0 phm을 사용한 경우(R-8)는 응고물량이 과다 발생하는 것을 볼 수 있다. Na_2HPO_4 와 K_2CO_3 를 각각 0.5 phm 사용한 경우(R-7)는 입자 크기와 응고물량 발생이 품질기준을 충족하므로 이 후 본 실험에서는 전해질의 종류와 사용량을 Na_2HPO_4 와 K_2CO_3 를 각각 0.5 phm으로 결정하였다.

4.5.2. 전해질 농도의 영향

Fig. 10에 전해질 종류와 사용량에 대한 라텍스의 TEM 사진과 입도분석 측정 결과를 나타내었다. Fig. 10에서 샘플 S-1은 제조된 seed latex의 사진이다. Fig. 11은 전해질 Na_2HPO_4 와 K_2CO_3 를 등량씩 혼합한 양을 사용하였을 때 혼합량에 따른 라텍스의 입자 크기 변화를 플롯한 것이며 실험 범위에서 전해질 사용량이 증가하면 입자 크기가 거의 직선적으로 증가함을 보이고 있다.

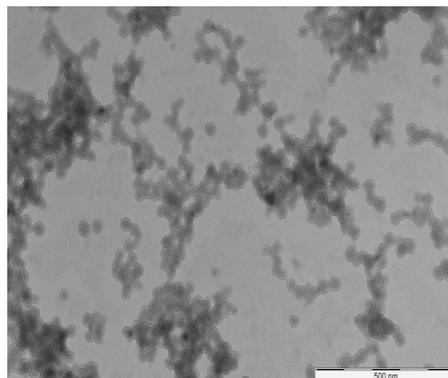
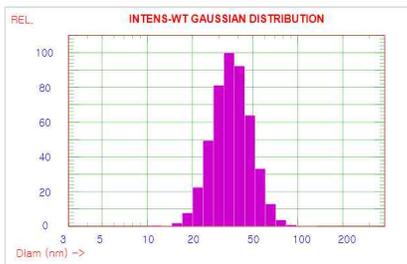
Table 8. Effect of electrolytes on particle diameter and polymerization stability (ST/BD=55/β8 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5 phm)

Electrolyte	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10
Na PO ₄	0	1.0	0	0	0	0	0	0	1.0	0
Na ₂ HPO ₄	0	0	1.0	0	0	0.25	0.5	1.0	0	0
Na ₂ CO ₃	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	1.0
K ₂ CO ₃	0	0	0	0	1.0	0.25	0.5	1.0	1.0	1.0
Diameter ^{a)}	91.6	156.3	148.9	152.5	153.9	122.8	156.7	229.2	213.8	207.2
Coagulum ^{b)}	0.02	0.05	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	2.90	2.80	2.30

a) Particle diameter [nm], b) Polymerization stability [coagulum%]

INTENSITY-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)

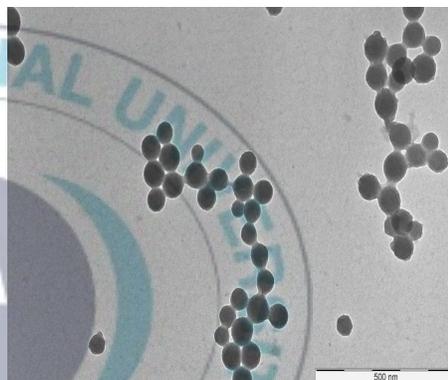
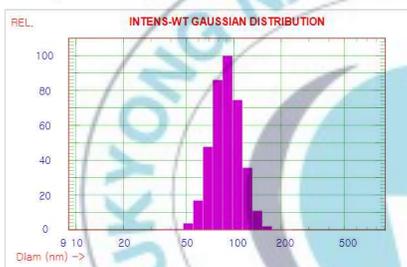
GAUSSIAN SUMMARY:
Mean Diameter = 37.8 nm Variance (P.I.) = 0.088
Stnd. Deviation = 11.2 nm (29.6%) Chi Squared = 0.877
Norm. Stnd. Dev. = 0.296 Baseline Adj. = 0.038 %
(Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. = 1.12E-007 cm²/s



S-1 (37.8 nm)

INTENSITY-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)

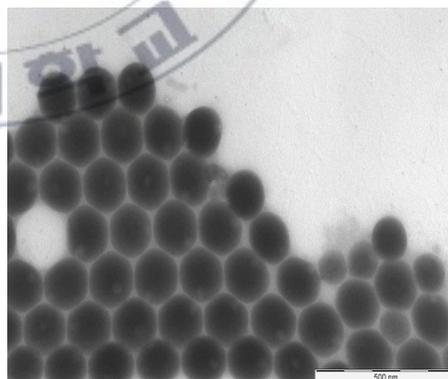
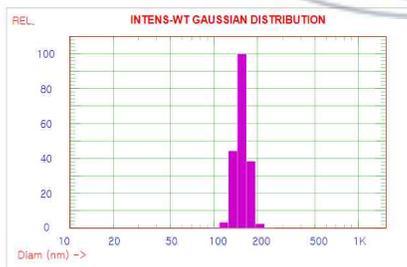
GAUSSIAN SUMMARY:
Mean Diameter = 91.6 nm Variance (P.I.) = 0.047
Stnd. Deviation = 19.8 nm (21.6%) Chi Squared = 0.377
Norm. Stnd. Dev. = 0.216 Baseline Adj. = 0.000 %
(Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. = 4.63E-008 cm²/s



R-1 (91.6 nm)

INTENSITY-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)

GAUSSIAN SUMMARY:
Mean Diameter = 156.3 nm Variance (P.I.) = 0.012
Stnd. Deviation = 16.9 nm (10.8%) Chi Squared = 0.428
Norm. Stnd. Dev. = 0.108 Baseline Adj. = 0.005 %
(Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. = 2.71E-008 cm²/s

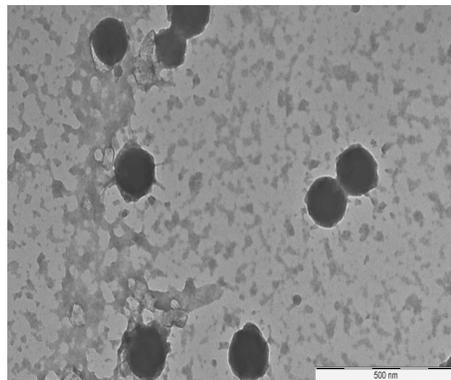
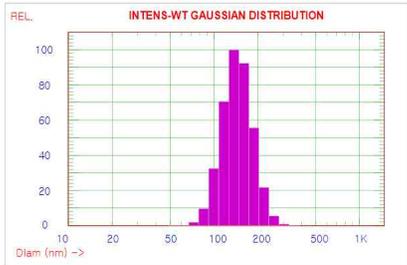


R-2 (156.3 nm)

Fig. 10. TEM photographs and particle size distribution at different concentrations of electrolytes.

INTENSITY-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)

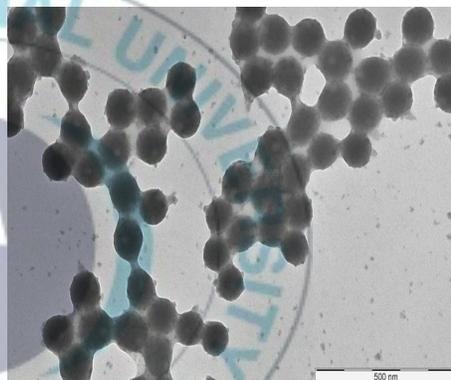
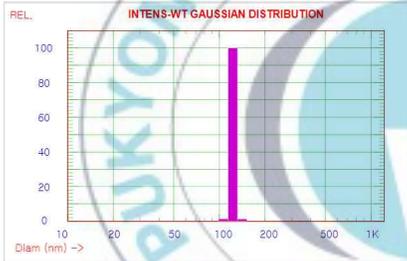
GAUSSIAN SUMMARY:
 Mean Diameter = 148.9 nm Variance (P.I.) = 0.059
 Stnd. Deviation = 36.0 nm (24.2%) Chi Squared = 0.293
 Norm. Stnd. Dev. = 0.242 Baseline Adj. = 0.217 %
 (Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. = 2.85E-008 cm2/s



R-3 (148.9 nm)

INTENSITY-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)

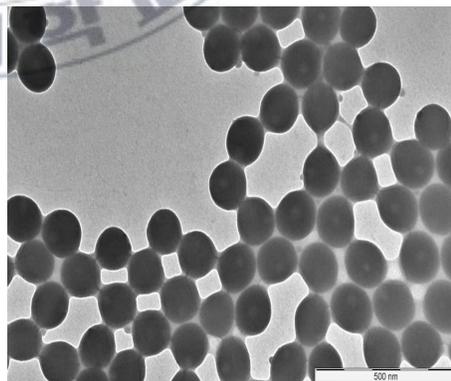
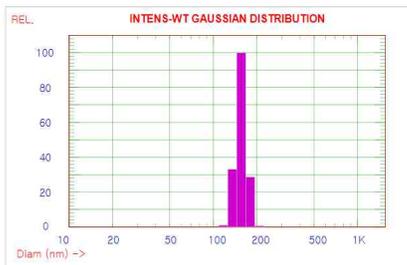
GAUSSIAN SUMMARY:
 Mean Diameter = 122.8 nm Variance (P.I.) = 0.002
 Stnd. Deviation = 6.0 nm (4.9%) Chi Squared = 0.299
 Norm. Stnd. Dev. = 0.049 Baseline Adj. = 0.080 %
 (Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. = 3.45E-008 cm2/s



R-6 (122.8 nm)

INTENSITY-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)

GAUSSIAN SUMMARY:
 Mean Diameter = 156.7 nm Variance (P.I.) = 0.009
 Stnd. Deviation = 14.6 nm (9.3%) Chi Squared = 0.379
 Norm. Stnd. Dev. = 0.093 Baseline Adj. = 0.122 %
 (Coeff. of Var'n) Z-Avg. Diff. Coeff. = 2.70E-008 cm2/s



R-7 (156.7 nm)

Fig. 10. (Continued).

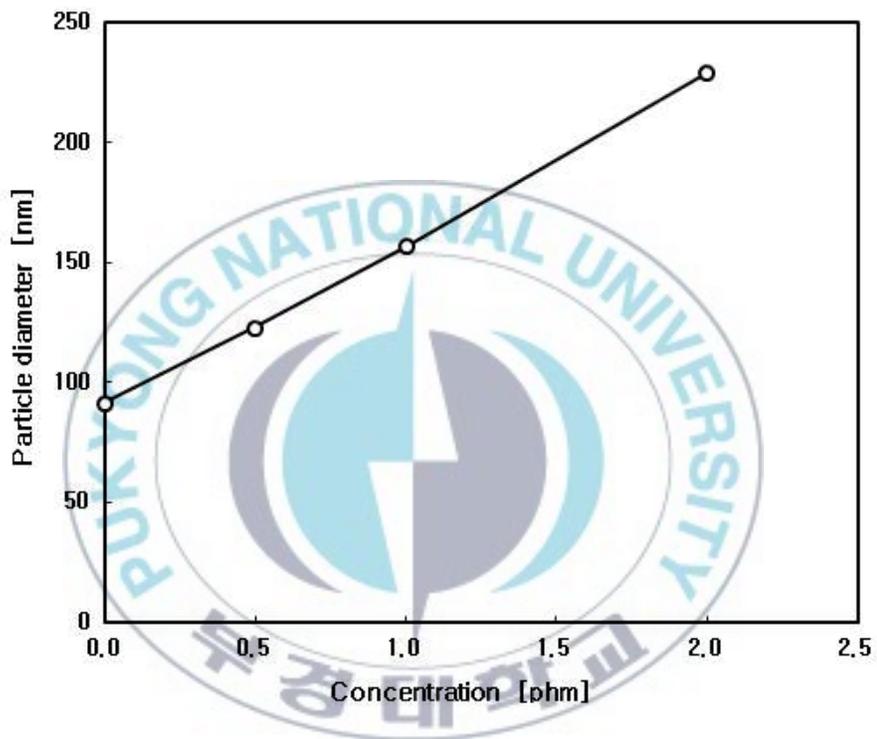


Fig. 11. Effect of concentration of electrolytes on particle diameter (mixed equivalent of Na HPO_4 K_2CO_3), (ST/BD=55/38 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5 phm).

4.6. 개시제의 영향

4.6.1. 개시제의 선택

유화중합에서는 현탁중합과는 달리 수용성 개시제가 사용된다. 일반적으로 많이 사용되는 수용성 개시제는 열분해 작용으로 라디칼을 생성하는 potassium persulfate(KPS)와 반응기내의 산소를 제거하여 중합반응시간을 단축시킬 수 있는 sodium bisulfite(SBS)를 혼합 사용하는 산화-환원 촉매계를 선택한다. 중합반응시간의 단축은 실제 상업적 규모의 생산 공정에서는 큰 이점이 됨으로 본 실험에서도 개시제를 KPS와 SBS를 혼합 사용하는 산화-환원 촉매계를 선정하였다.

4.6.2. 개시제 농도의 영향

개시제 농도를 결정하기 위하여 본 실험에서는 SBS의 사용량은 특히 [8587]를 참조하여 0.2 phm으로 고정하고, KPS의 농도를 0.5~2.0 phm으로 변화시킬 때 라텍스의 입경과 점도변화를 시험한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12를 보면 KPS 농도가 증가하면 라텍스 입경이 1.5 phm까지는 거의 직선적으로 증가하지만 1.5 phm 이상으로 농도가 증가되면 입경의 증가속도가 감소된다. 점도변화도 1.5 phm까지는 농도증가에 따라 거의 직선적 감소 현상을 보이며 이후 농도증가에 따라서 점도감소가 줄어들고 있다. 이와 같은 입경과 점도변화의 경향에 따라 개시제 KPS의 적정 농도를 1.5 phm으로 결정하였다.

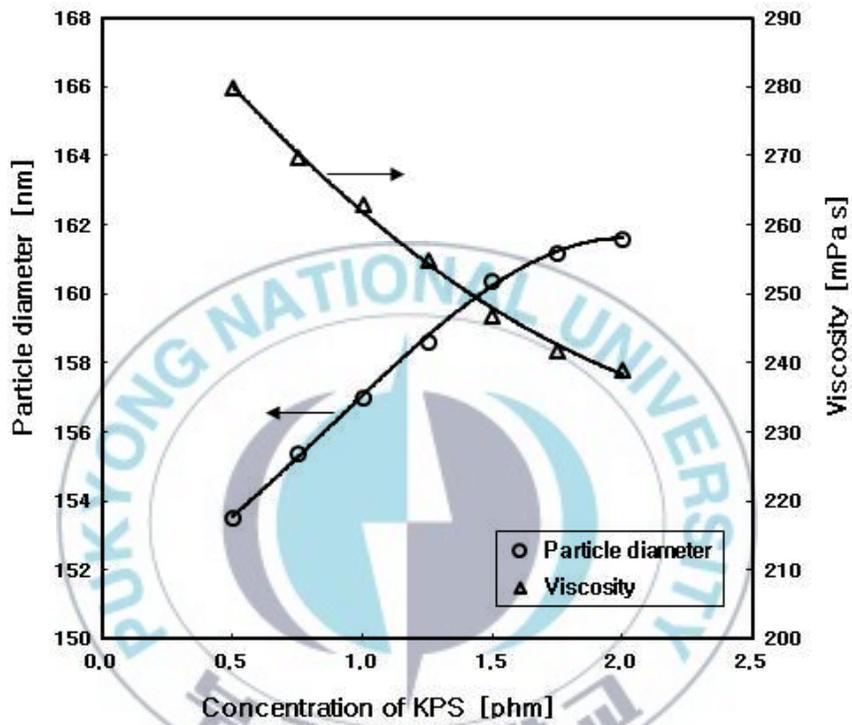


Fig. 12. Effect of KPS concentration on particle diameter and viscosity at SBS 0.2 phm (ST/BD=55/β8 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5, Na HPO₄ 0.5, K₂CO₃ 0.5 phm).

4.7. 분자량 조절제와 가교제의 영향

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

본 실험에서는 styrene butadiene 라텍스의 중합에서 일반적으로 많이 사용하는 분자량 조절제로 TDDM을, 가교제로 DVB를 선택하였다. 통상 유화 중합으로 포장재 개질재용 라텍스를 중합할 때는 선형분자구조를 가교시키고 겔함유량을 높여 성막되는 필름의 신장율(modulus of elongation)과 인장강도(tensile strength)를 높여주기 위해 분자량 조절제와 가교제를 등량씩 혼합하여 사용한다. 분자량 조절제와 가교제의 등량 사용량이 라텍스 개질 시멘트 몰타르나 콘크리트가 경화된 후 성막되는 필름의 신장률과 인장강도 및 역학적 강도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 TDDM과 DVB의 사용량에 따른 라텍스의 물성과 강도를 시험하였다. Fig. 13은 TDDM과 DVB를 등량씩 혼합 첨가하여 중합했을 때 사용량 변화에 따른 라텍스의 겔함유량(gel content)과 팽윤지수(swelling index)의 변화를 플롯한 것이다. Fig. 13에서 TDDM과 DVB의 등량 사용량이 증가하면 겔함유량이 증가하며 0.4 phm 이상에서는 거의 평형에 도달됨을 알 수 있다. 또 TDDM과 DVB의 등량 사용량이 증가되면 성막된 피막의 강도가 증진되어 팽윤지수는 오히려 감소하고 있다. Fig. 14는 TDDM과 DVB의 등량 사용량이 라텍스 개질 시멘트 몰타르나 콘크리트의 역학적 강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 라텍스 개질 시멘트 콘크리트의 배합기준(KS F 2476 : 2007)에

준하여 공시체를 제작하고 재령 28일의 휨강도와 압축강도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 14에서 TDDM과 DVB의 등량 혼합 사용량이 0.4 phm일 때 휨강도와 압축강도가 최대로 발현됨으로 본 실험에서도 사용량을 TDDM 0.2, DVB 0.2 phm으로 결정하였다.



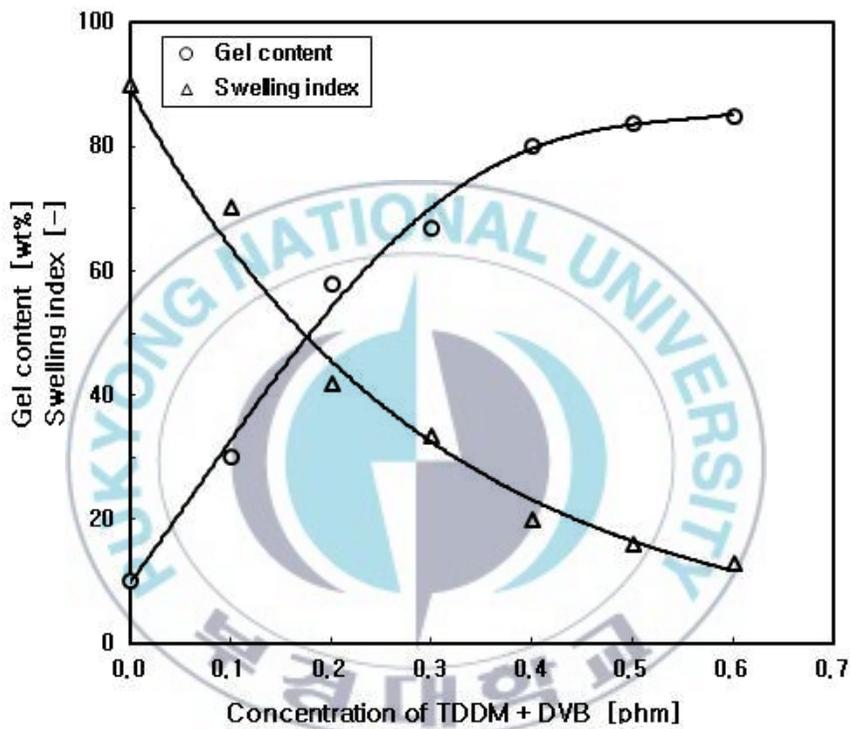


Fig. 13. Effect of concentration of TDDM and DVB on gel content and swelling index (mixed equivalent of TDDM DVB), (ST/BD=55/8 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5, Na HPO₄ 0.5, K₂CO₃ 0.5, KPS 1.5, SBS 0.2 phm).

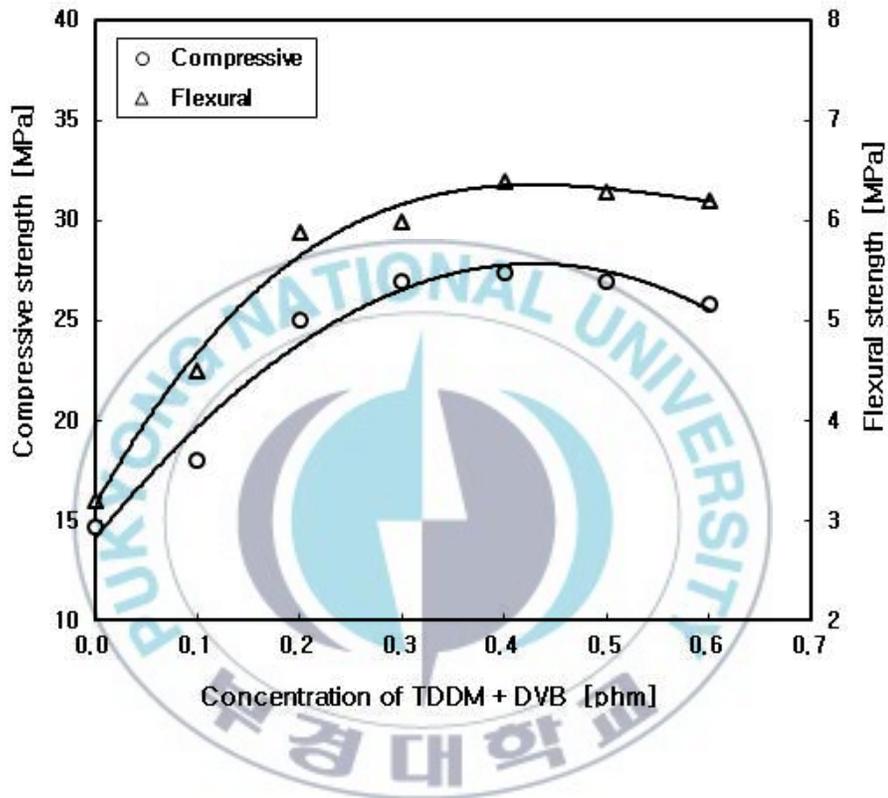


Fig. 14. Effect of concentration of TDDM and DVB on flexural strength and compressive strength (mixed equivalent of TDDM DVB), (ST/BD=55/88 and MMA 5, MAA 1, AA 1, DBS-Na 0.3, ES-528 0.5, Na HPO₄ 0.5, K₂CO₃ 0.5, KPS 1.5, SBS 0.2 phm).

4.8. 표준중합처방의 제시

시멘트 개질용 라텍스 중 포장재 용도에 적합한 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 중합하기 위하여 앞에서 검토한 Tg의 ST/BD 단량체 비 의존성, 친수성 공단량체, 음이온성 유화제와 비이온성 유화제, 전해질, 개시제, 분자량 조절제와 가교제의 종류와 사용량 등이 라텍스의 물성에 미치는 영향을 고찰한 결과를 종합하여 포장재 개질용(鋪裝材 改質用) 라텍스 중합에 적합한 표준중합처방을 작성하였으며 이를 Table 9에 제시하였다.

4.9. 라텍스 중합

4.9.1. Seed latex 중합

실험편의 일단계 유화중합 방법에 따라서 seed latex를 반응시간 2시간 동안 중합하였다. seed latex의 중합은 이단계 유화중합과 달리 회분식 반응으로 중합하며 seed latex 중합처방을 Table 10에 나타내었다.

제조한 seed latex의 기본물성을 조사한 결과 전고형분함유량 35 wt%, 평균입자크기 37.8 nm, pH 2.0 및 점도 31 mPa s를 나타내었다. Fig. 15에 본 실험에서 중합한 seed latex의 TEM 사진과 Autosizer 입경분포도 측정 결과를 나타내었다.

Table 9. Typical polymerization recipe of carboxylated styrene butadiene latex for paving materials

Ingredient	Concentration ^{a)}	Functionality
ST	55.0	Main monomer
BD	38.0	Main monomer
MMA	5.0	Carboxylic co-monomer
MAA	1.0	Carboxylic co-monomer
AA	1.0	Carboxylic co-monomer
DBS-Na	0.3	Anionic emulsifier
ES-528	0.5	Anionic emulsifier
NP-10	1.0	Nonionic emulsifier
NP-20	1.0	Nonionic emulsifier
NP-40	1.0	Nonionic emulsifier
Na ₂ HPO ₄	0.5	Electrolyte
K ₂ CO ₃	0.5	Electrolyte
KPS	1.5	Initiator
SBS	0.2	Reductant
TDDM	0.2	Molecular weight control agent
DVB	0.2	Crosslink agent

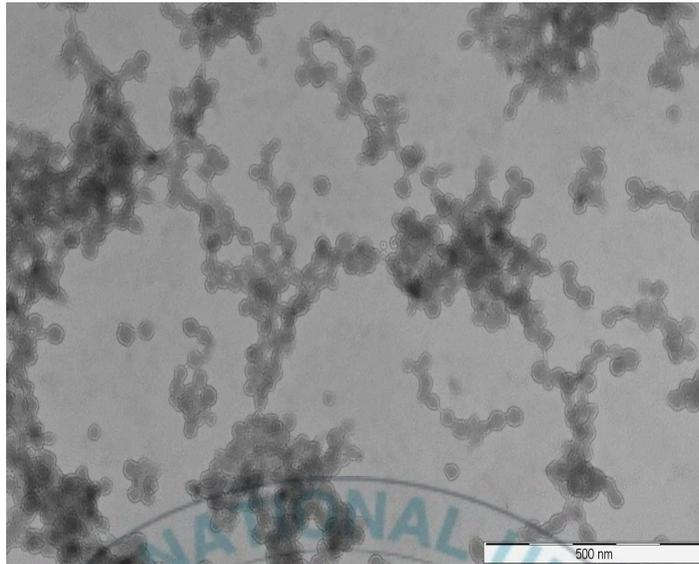
a) Parts per hundred monomer, [phm]

Table 10. Polymerization recipe for preparation of seed latex
used in this experiment

Ingredient	Concentration ⁾	Functionality
ST	52.7	Main monomer
BD	47.3	Main monomer
DBS-Na	1.2	Anionic emulsifier
KPS	0.7	Initiator
SBS	0.2	Reductant

a) [phm] : Parts per hundred monomer





INTENSITY-Weighted GAUSSIAN DISTRIBUTION Analysis (Solid Particle)

GAUSSIAN SUMMARY:

Mean Diameter	= 37.8 nm	Variance (P.I.)	= 0.088
Std. Deviation	= 11.2 nm (29.6%)	Chi Squared	= 0.877
Norm. Std. Dev.	= 0.296	Baseline Adj.	= 0.038 %
(Coeff. of Var'n)		Z-Avg. Diff. Coeff.	= 1.12E-007 cm ² /s

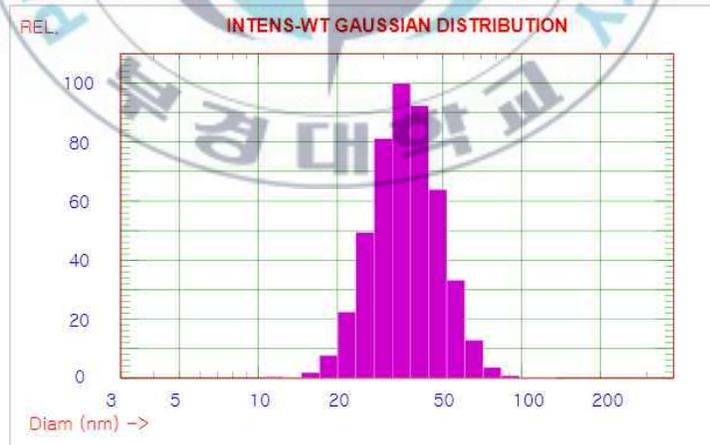


Fig. 15. TEM photograph and particle size distribution of seed latex.

4.9.2. 이단계 유화중합에 의한 라텍스 중합

이단계 유화중합의 실험방법에 따라서 표준중합처방에 의거하여 시멘트 개질용 라텍스를 중합하였다.

이단계 유화중합에서 반응시간에 따른 중합반응계의 물성변화를 고찰하기 위하여 겔함유량, 전고형분함유량, 라텍스 입자 크기, pH 및 점도변화를 시험하였다. Fig. 16에 반응시간 경과에 따른 전고형분함유량과 겔함유량의 변화를 나타내었다. Fig. 16에서 겔함유량은 이단계 유화중합의 반응시간 0 h일 때 seed latex의 겔함유량 2.8 wt%에서 시작하여 반응시간 경과에 따라서 직선에 가까운 곡선으로 증가하다가 반응시간 4시간에서 공단량체 AA가 일괄 투입된 이후에는 증가속도가 커지고 있다. 전고형분함유량 역시 반응시간이 증가하면 직선성에 가까운 증가곡선을 나타내고 있으며, 반응시간 4시간에서 일괄 투입된 AA의 첨가영향으로 감소되고 있다. 반응시간 0 h에서 TSC가 22.16 wt%를 나타내는 것은 이단계 유화중합에서 일괄 투입되는 35.0 wt%의 seed latex가 공급되는 첨가물들과 탈이온수로 농도가 묽어졌기 때문이다.

중합시간 경과에 따른 라텍스 입자 크기를 나타낸 Fig. 17을 보면 seed latex의 평균입경 37.8 nm에서 반응시간 경과에 따라 초기에는 입경의 크기가 빨리 성장되지만 반응시간이 경과됨에 따라 입경의 성장이 둔화되고 있다. 반응시간 4시간 이후는 일괄 투입되는 AA의 영향으로 입경의 성장이 증가되는 현상을 보이고 있다.

Fig. 18은 이단계 유화중합 반응계의 반응시간에 따른 점도변화를 플롯한 것이다. Fig. 18을 보면 반응시간 3시간까지는 점도가 서서히 상승하지만 반응시간이 경과됨에 따라 전고형분 함유량이 증가되어 점도가 상승하

며 반응시간 3~4시간 사이에서 점도는 920 mPa s까지 급격하게 상승하지만, 반응시간 4시간에서 라텍스의 안정성과 시멘트 혼화 시의 가공물성을 향상시키기 위해서 비이온 계면활성제 NP-10, 20, 40 각각 1 phm을 20 wt% 수용액으로 일괄 투입함으로써 전고형분함유량의 농도가 낮아지며 점도가 241 mPa s로 급격하게 감소되고 있다.

제조한 라텍스의 기본물성을 시험한 결과를 Table 11에 나타내었으며, 포장용 라텍스 품질기준을 모두 충족함으로써 시멘트 개질용 라텍스로서 적합한 물성을 가진 것을 확인할 수 있었다.



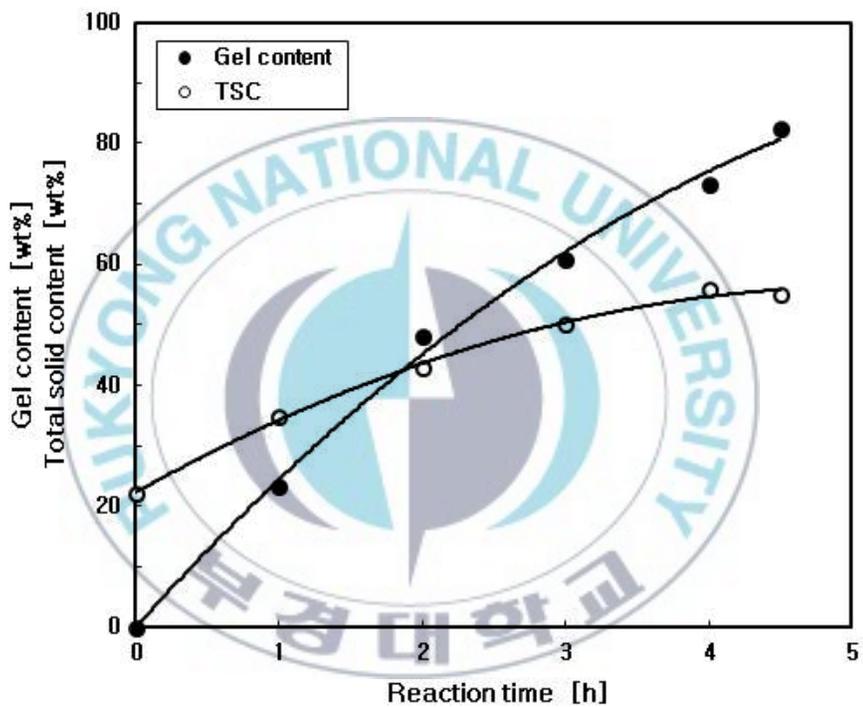


Fig. 16. Variation of gel content and total solid content on reaction time in 2nd-stage emulsion polymerization.

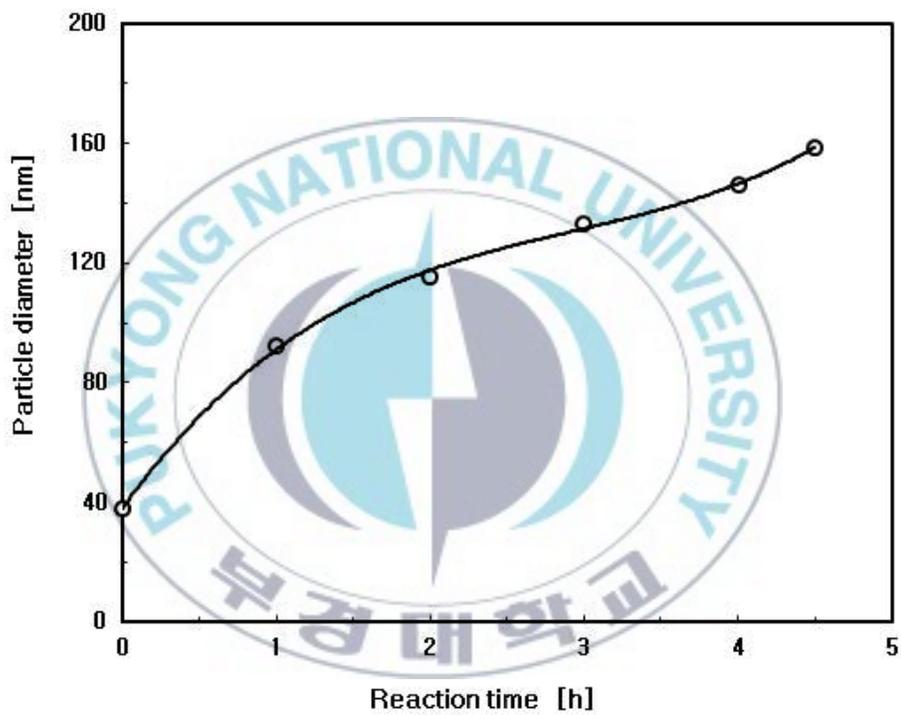


Fig. 17. Variation of particle diameter on reaction time in 2nd-stage emulsion polymerization.

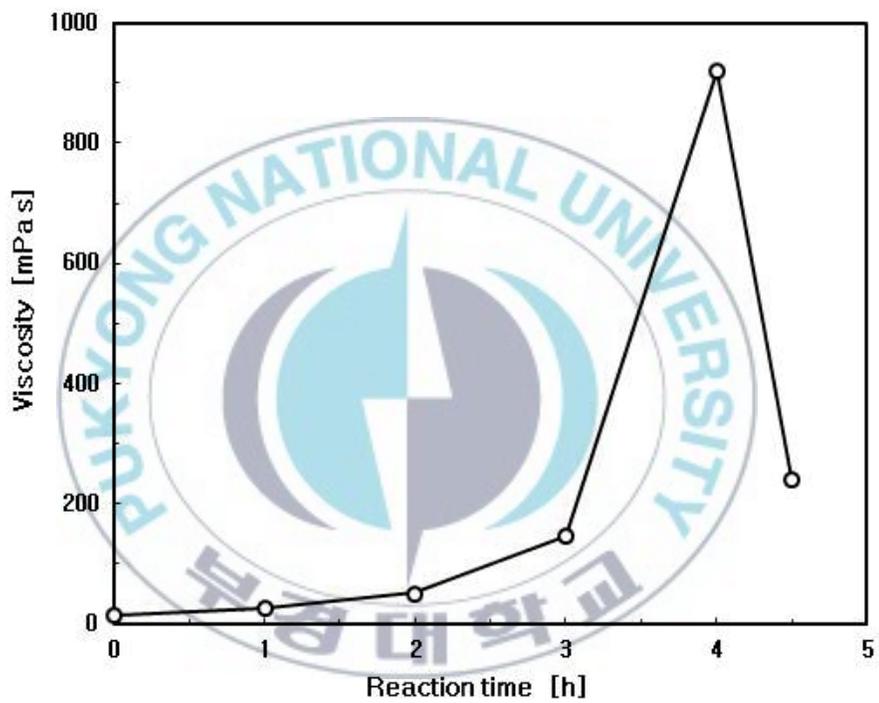


Fig. 18. Variation of viscosity on reaction time in 2nd-stage emulsion polymerization.

Table 11. Properties of carboxylated styrene butadiene latex prepared by typical polymerization recipe

Property	Result	Standard)
Total solid content [wt%]	47	46 ~ 53
pH [-]	10.5	8.5 ~ 12.0
Polymerization stability [%] ^{b)}	0.03	0.1 ≥
Surface tension [dyne/cm]	34.0	50 ≥
Viscosity [mPa s]	60	100 ≥
Particle size diameter [nm]	158.7	140 ~ 250
Freezing-thawing stability [%] ^{c)}		0.1 ≥
Content of butadiene [wt%]		30 ~ 40
Glass transition temperature []	3.56	—

a) The Quality Standard of Korea Expressway Corporation

b) [coagulum %], c) [coagulum %]

4.10. 라텍스의 시멘트 개질재 적용 특성

4.10.1. 품질 기준

본 연구의 목적은 시멘트 개질용에 적합한 물성을 가지는 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 개발하고 이를 LMC, VES-LMC 및 LMM에 적용할 때의 특성을 고찰하는 것이다. 따라서 라텍스를 혼화하는 재료의 용도에 따른 품질기준에 적합한가를 판단하는 것이 무엇보다 중요하다.

신설교량 상층부의 포장용 LMC, 신설교량 방수층 및 표면강화 포장용의 LMM, 교량 상층부 바닥판 보수 및 교면 재포장용의 VES-LMC에 대해서 한국도로공사에서는 품질기준을 규정하여 엄격하게 적용하고 있다.

Table 12에 시멘트 개질용 라텍스의 품질기준을, Table 13과 Table 14에 LMC 및 VES-LMC에 대한 품질기준을 나타내었다.

Table 12. The quality standard of latex for paving materials

Test item	Standard ⁾	Method of test
Total solid content [wt%]	46 ~ 53	KS M 6516
pH	8.5 ~ 12.0	KS M 6516
Coagulum [%]	0.1 ≥	KS M 6516
Surface tension [dyne/cm]	50 ≥	KS M 6516
Average particle diameter [nm]	140 ~ 250	FHWA-RD-78-35
Freezing-thawing stability [coag.%]	0.1 ≥	KS F 2560
Content of butadiene [wt%]	30 ~ 40	FHWA-RD-78-35

a) The Quality Standard of Korea Expressway Corporation



Table 13. The quality standard of LMC for paving materials

Test item	Standard)	Method of test
Flexural strength [MPa]	4.5	KS F 2476 : 2007
Compressive strength [MPa]	$27 \leq$	KS F 2476 : 2007
Latex content [wt%]	15	
Unit water content [kg/m]	$150 \geq$	
Size of coarse aggregate [mm]	$13 \geq$	
Slump [mm]	190 ± 30	KS F 2476 : 2007
Air entraining [%]	$6.0 \geq$	KS F 2476 : 2007

a) The Quality Standard of Korea Expressway Corporation

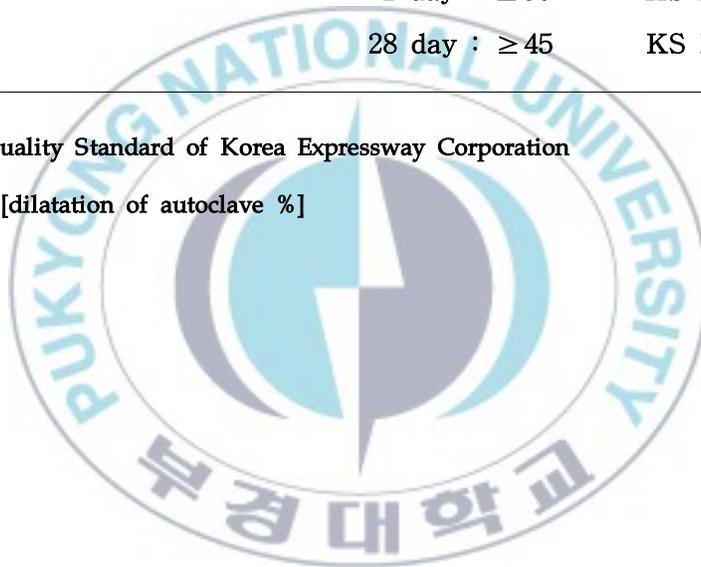


Table 14. The quality standard of VES-LMC for paving materials

Test item	Standard ⁾	Method of test
Degree of fineness [cm g]	5,600 ~ 6,000	KS L 5106
Stability ^{b)}	≤ 0.8	KS L 5107
Curing time [min]	Early : ≥ 25	KS L 5103
	Final : ≤ 60	KS L 5103
Compressive strength [MPa]	3 hour : ≥ 25	KS L 5105
	1 day : ≥ 30	KS L 5105
	28 day : ≥ 45	KS L 5105

a) The Quality Standard of Korea Expressway Corporation

b) Unit: [dilatation of autoclave %]



4.10.2. LMC 적용 특성

교량 바닥판은 공용기간 동안 차량하중의 영향, 동결융해, 우수, 용빙제의 사용 등에 의한 외부의 열화환경 노출 등으로 가장 많은 결함이 발생하는 부위이다. 선진국의 경우 교량바닥 콘크리트 슬래브의 내구성 향상을 위해 고성능 콘크리트로 시공하는 사례가 대세이며, 최근 국내에서도 고속도로와 국도의 교량 바닥판에 고성능 콘크리트의 일환인 라텍스 개질 콘크리트(LMC)를 적용하는 경우가 늘어나고 있다.

LMC 교면포장공법은 기존교량의 바닥판 상면을 3 mm 내외로 표면절삭하고 평탄화작업과 표면의 약해진 강도 층을 제거한 다음, 그 위에 두께 5 cm 내외로 LMC를 포설 마무리하는 공법으로서 기존의 교량에 방수층을 시공하고 아스콘을 포장하는 공법에 비해서 라텍스 부착성능에 의한 신·구 콘크리트의 부착력 증가, 휨 및 인장강도의 증가로 균열발생 억제와 내구성 증진, 수밀성 증가에 의한 방수효과 증대, 평탄성의 유지, 공용수명의 현저한 증가 및 유지관리비의 대폭적인 감소 등의 효과가 나타난다.

4.10.2.1. 압축강도에 미치는 혼화량의 영향

폴리머 라텍스의 혼화로 인해 폴리머 개질 콘크리트는 보통 콘크리트와는 다른 강도발현 거동을 보이게 된다. 굳지 않은 폴리머 시멘트 몰타르나 콘크리트의 성질은 경화된 폴리머 시멘트 몰타르나 콘크리트의 물리적 특성과 내구성 등에 많은 영향을 미치고 있어 그 배합이 매우 중요하다. 특히 폴리머의 혼입으로 인한 공기량의 증가와, 공기량과 계면활성제에 의한 물 시멘트 비의 변화는 폴리머 시멘트 몰타르에 있어 그 영향정도가 크기 때문에 충분히 고려해야 하며, 그에 따른 시공성의 조절도 중요하게 취급되어

야 한다.

Ohama [79]는 이론에서 설명한 바와 같이 폴리머 시멘트 콘크리트나 몰타르의 강도 발현 매커니즘을 시멘트 수화물과 폴리머 필름이 일체화 되는 co-matrix phase의 형성으로 설명하였다. 폴리머 시멘트 몰타르는 혼합 후 수화반응이 먼저 이루어지며, 수화반응이 어느 정도 진행되면서 수화물의 경계면이나 미세균열, 그리고 시멘트와 골재 사이의 공간들을 폴리머 필름이 채우게 되는 것이 일반적인 이론이다. 폴리머 필름의 역할은 크게 3가지 정도로 요약할 수 있다. 첫째는, 수화물이나 골재의 계면에서 형성되는 폴리머 필름은 이들의 결합력을 높여준다. 둘째는 연속적인 폴리머 필름이 미세균열 내에서 형성되어 폴리머 시멘트 콘크리트나 몰타르의 강도를 높여준다. 셋째는 시멘트 콘크리트나 몰타르에 폴리머를 혼화함으로써 폴리머에 함유된 계면활성제의 분산작용과 불베어링 효과 및 공기량의 증가로 인한 시공성의 향상으로 물 시멘트 비가 감소하면서 강도의 증진효과를 가져오게 된다.

폴리머 혼화 콘크리트나 몰타르는 폴리머의 혼화량에 따라 매우 큰 강도 변화 및 성질변화를 나타내게 된다. 또한 일반 콘크리트와 같이 물-시멘트 비에 따라서 시멘트의 경화정도가 달라짐으로 강도에 큰 영향을 미치게 된다.

본 실험에서는 Table 9의 표준중합처방에 의거 중합한 라텍스의 혼화량을 주요변수로 하여 실험배합설계를 하였으며 실험결과에 대한 비교평가를 위해서 초기 슬럼프를 19 1 cm의 동일 작업조건으로 하였다. 라텍스 혼화량은 라텍스의 TSC 기준으로 시멘트 중량대비 5, 10, 15, 20%로 변량하여 LMC의 가장 중요한 역학적 물성인 압축강도와 휨강도의 변화를 조사하여

라텍스-시멘트 배합에서 최적 P/C 비를 구하는 실험을 수행하였다. 라텍스 혼화율 변화에 따른 상세한 배합표를 Table 15에 나타내었다.

Fig. 19는 라텍스 혼화량을 보통 포틀랜드 시멘트의 5, 10, 15, 20 wt%로 변화시켰을 때의 경화시간 재령 3, 7, 14, 28일에서 LMC의 압축강도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 19를 보면 전반적으로 재령 7일까지는 압축강도의 증가율이 크며 이후 경화시간 경과에 따라서 압축강도의 증가율이 감소되어 평형상태로 이행되는 양상이다. 라텍스 혼화량을 증가하면 압축강도도 증가하지만 15와 20 wt%의 경우 재령 3일에서 압축강도가 각각 19.5, 21 MPa로 나타나 20 wt%일 때가 높지만 재령 5.2일 근처에서 교차(cross-over)되어 재령 7일에서는 28.0, 26.6 MPa를 나타내어 혼화량 15 wt%일 때의 압축강도가 높게 나타나며 이후 큰 차이는 없으나 15 wt%일 때가 더 높다. 재령 28일에서의 압축강도는 라텍스 혼화량 5, 10, 15, 20 wt%에서 각각 19.2, 23.0, 32.0, 31.3 MPa를 나타내어 라텍스 혼화량 15 wt%일 때 압축강도가 가장 높게 발현되고 있다. 혼화량 15 wt%일 경우 품질기준보다 21% 더 높은 압축강도 발현의 증진효과가 입증되어 라텍스의 최적 혼화량은 15 wt%로 판단되었다.

Fig. 19중의 □는 미국 D사의 LMC용 라텍스 제품을 Table 15의 LMC 중 P/C=15 wt%와 동일한 배합으로 재령 7일과 28일의 압축강도를 측정하여 값을 플롯한 것이다. 결과적으로 본 실험에서 제조한 라텍스는 미국 D사의 라텍스보다 재령 7, 28일에서 각각 8.95, 5.61% 더 높은 압축강도의 발현을 보이고 있어 본 실험에서 중합한 라텍스의 압축강도가 양호함을 확인할 수 있었다.

4.10.2.2. 휨강도에 미치는 혼화량의 영향

Fig. 20은 라텍스 혼화량을 보통 포트랜드 시멘트의 5, 10, 15, 20 wt%로 변화시켰을 때의 경화시간 재령 3, 7, 14, 28일에서 LMC의 휨강도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 20을 보면 압축강도와 같이 재령 7일까지는 휨강도의 증가율이 크지만 경화시간이 경과하면 증가율이 감소되고 있다. 라텍스 혼화량이 증가하면 휨강도도 증가하여 재령 28일에서의 휨강도는 라텍스 혼화량 5, 10, 15, 20 wt%에서 각각 4.2, 5.5, 6.3, 7.5 MPa를 나타내었다. 본 실험에서 제조한 라텍스의 휨강도는 품질기준보다 혼화량 10, 15, 20 wt%에서 각각 22.2, 40.0, 66.7% 더 높은 휨강도가 발현되는 특성을 확인할 수 있었다.

Fig. 20중에서 □는 압축강도 시험에서와 동일한 배합비에서 P/C=15 wt%일 때 미국 D사의 LMC용 제품 라텍스의 휨강도를 측정하여 플롯한 것이다. 미국 D사 라텍스 제품의 휨강도는 재령 7일과 28일에서 각각 5.33, 5.93 MPa를 나타내었으며, 본 실험에서 제조한 라텍스는 미국 D사 제품보다 P/C=15 wt%에서 각각 1.3, 6.2%, P/C=20 wt%에서 각각 19.1, 26.5% 더 높은 휨강도 증강효과를 나타내고 있다. 시멘트 몰타르나 콘크리트에 폴리머를 혼화하는 것은 압축강도 증진도 중요하지만 LMC 내부에 형성되는 폴리머 필름의 인장력에 기인되는 휨강도의 증진을 주요 목적으로 하고 있다. 특히, 근래의 고속도로나 국도 건설공법에서 여러 가지 장점이 있는 장경간 철골구조 교량건설에서 발생하는 큰 진동 때문에 휨강도의 큰 증강은 교량포장재로서 공용수명을 증대시키는 중요한 물성으로 판단된다.

Table 15. Cement concrete mixing design of LMC and VES-LMC

Type of concrete	P/C ^{a)} [wt%]	W/C ^{b)} [wt%]	S/A ^{c)} [wt%]	Mixing proportion [kg m ³]				
				C ^{d)}	L ^{e)}	W ^{f)}	S ^{g)}	A ^{h)}
LMC	5	45	58.0	400	42.6	157.4	959	694
	10	42			85.1	122.9	958	694
	15	35			127.7	72.3	960	695
	20	31			170.2	33.8	959	694
VES-LMC	5	45	58.0	400	42.6	157.4	957	693
	10	42			85.1	122.9	958	694
	15	35			127.7	72.3	960	695
	20	31			170.2	33.8	961	696

a) Polymer/Cement, b) Water/Cement, c) Sand/Aggregate, d) Cement, e) Latex
 f) Water, g) Sand, h) Aggregate

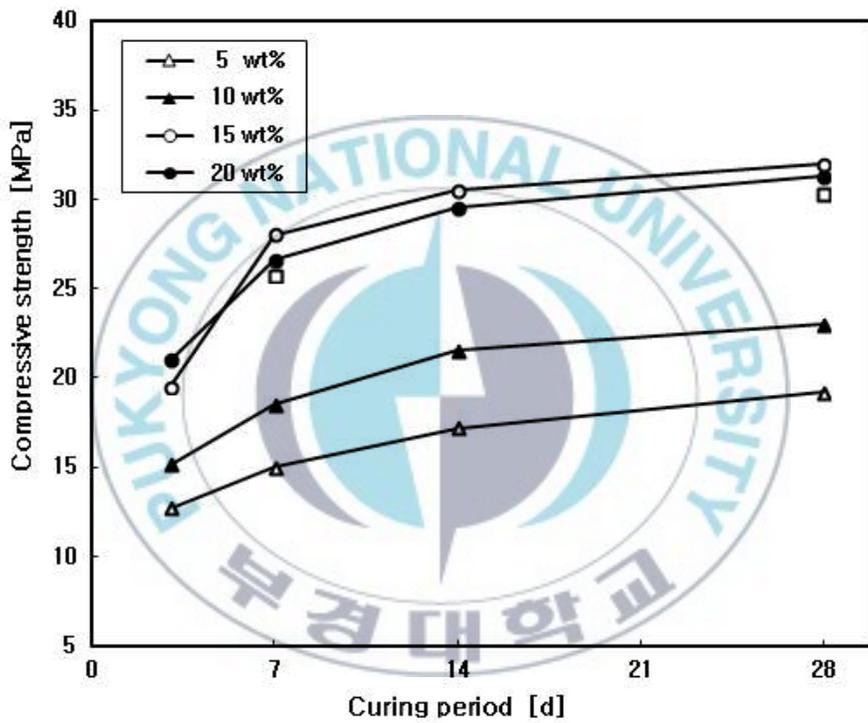


Fig. 19. Variation of compressive strength on latex contents for LMC (□ : Prepared by D Co. at P/C=15 wt%).

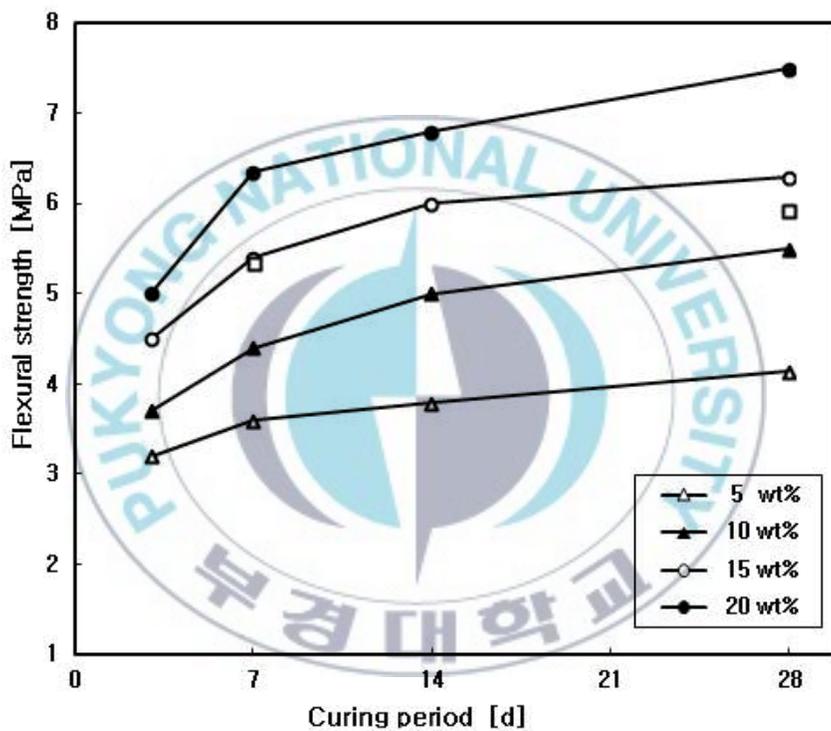


Fig. 20. Variation of flexural strength on latex contents for LMC (□ : Prepared by D Co. at P/C=15 wt%).

4.10.2.3. LMC의 내구성 평가

도로교량의 슬래브 바닥판은 다른 부위의 부재에 비해 직접적인 차량의 하중작용과 주행으로 인하여 교량에서 발생하는 하자의 대부분이 바닥판에서 발생하고 있다. 특히 바닥판은 차량하중의 영향과 더불어 동결융해, 우수, 용빙제 등의 직접적인 외부 열화환경에 노출되고 있어 표면의 손상을 수박에 없는 실정이므로 바닥판 콘크리트의 내구성 확보는 매우 중요하다.

본 실험에서는 제조한 라텍스를 보통 포틀랜드시멘트에 혼화한 LMC의 슬럼프(slump)와 연행공기량(air entraining)을 측정하여 작업성(workability)을 고찰하고, 여러 항목의 내구성능을 시험하여 평가하였다. 시험은 한국건설품질시험원에 의뢰하여 수행하였으며, 비교 검토를 위하여 같은 조건에서 미국 D사의 포장재용 라텍스에 대한 시험도 병행하였다. 한국건설품질시험원에서 내구성 평가용 LMC의 배합조건은 P/C=15 wt%, W/C=33 wt%, S/a=57 wt%이며, 단위재료 사용량(kg m³)은 본 실험에서 제조한 라텍스 128 kg(TSC 47 wt% 용액기준), 보통 포틀랜드시멘트 400 kg, 물 64 kg, 잔골재 944 kg, 굵은 골재 721 kg이며, 비교 검토를 위한 미국 D사 라텍스의 배합조건도 동일하게 하였다.

4.10.2.3.1. LMC의 작업성 평가

굳지 않은 LMC의 작업성(workability) 평가를 위해 슬럼프(slump)와 공기량(air entraining)을 측정한 결과는 아래 Table과 같다. 측정결과 슬럼프는 2종 라텍스 모두 한국도로공사 품질기준(19±3 cm)을 충족하였으며, 공기량도 품질기준인 6% 이하를 나타내고 있다. 본 실험에서 제조한 라텍스

는 미국 D사 제품보다 슬럼프는 5.3%, 공기량은 23.1% 큰 값을 나타내고 있어 작업성이 더욱 양호한 것으로 판단되었다.

시험 항목	시험 방법	S-1 ^{a)}	S-2 ^{b)}	비 고
슬럼프 [cm]	KS F 2402	19	18	슬럼프콘 시험방법
공기량 [%]	KS F 2421	5.2	4.0	공기실 압력방법

Note : a) Resulted latex, b) Prepared by D Co.

4.10.2.3.2. 길이변화 시험

길이변화 시험은 KS F 2424 (콘크리트 길이변화 시험방법)에 따랐으며, 12주까지 측정된 시험결과는 아래 표와 같다.

콘크리트의 건조 수축에 의한 길이변화는 단위 시멘트함량과 배합수량 (W/C)에 크게 영향을 받으며, 또한 본 시료와 같은 폴리머콘크리트는 일반 콘크리트에 비해 건조수축 값이 다소 큰 것으로 알려져 있는데, 본 실험에서는 3개월까지의 건조수축량 변화를 시험한 결과 일반콘크리트와 유사한 수준(일반콘크리트 재령 28일의 건조수축량 : $-2 \sim -4 \times 10^{-4}$)으로 나타나고 있다. 라텍스 종류에 따라서는 S-2가 초기에는 크고 후기에는 다소 작지만 큰 차이가 없다.

라텍스 종 류	길이변화율 ($\times 10^{-4}$)					
	1 주	2 주	3 주	4 주	8 주	12 주
S-1	-0.89	-1.67	-2.12	-2.78	-3.82	-4.58
S-2	-0.98	-1.65	-2.14	-2.53	-3.53	-4.49

4.10.2.3.3. 동결융해 저항성 시험

KS F 2456 (급속 동결융해에 대한 콘크리트 저항시험)의 침수법에 의해 동탄성계수를 측정하였으며 결과는 아래 Table과 같다. 시험결과는 본 실험에서 제조한 라텍스를 사용한 LMC가 미국 D사 제품보다 양호한 결과를 나타내고 있다. 이것은 동결융해 저항성이 공기량에 크게 좌우되는데 본 실험에서 제조한 라텍스의 LMC 공기량이 미국 D사 제품보다 높아 양호하게 나타난 결과라고 생각된다. 최근 포장콘크리트의 공기량 관리수준은 내구성 증진을 위해서 일반 콘크리트와 다르게 공기량을 5~7% 범위로 관리하도록 유도하고 있어 포장 바닥판 콘크리트의 공기량은 최소 5% 이상으로 관리하는 것이 내구성 증진에 유리할 것으로 판단된다.

라텍스 종 류	동결융해 Cycle에 따른 상대동탄성계수 [%]									
	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
S-1	99.2	98.4	97.8	96.9	95.6	95.2	94.6	93.2	90.3	84.2
S-2	97.7	96.5	95.5	94.5	93.0	91.7	88.7	86.5	84.2	77.4

4.10.2.3.4. 염화물이온 투과성 평가(RCPT)

염화물이온 투과시험은 ASTM C 1202-94 (Electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration)와 AASHTO T259의 방법에 따라서 28일간 양생한 시험편을 대상으로 염화물이온 투과를 측정한 결과는 아래 표와 같다. LMC의 염분침투에 대한 저항성과 수밀성을 평가한 결과 염분투과 저항성은 1246~1463 coulomb 수준으로 일반 콘크리트

의 수준인 1800~2000 coulomb에 비해 염화물이온 침투저항 성능이 우수한 것으로 나타났으며, 본 실험에서 제조한 라텍스가 미국 D사 제품보다 다소 양호한 결과를 나타내고 있다.

라텍스 종류	측정 결과 [Coulomb]	Chloride ion penetrability ¹⁾
S-1	1246	낮 음
S-2	1463	낮 음

a) 4000 이상: 높음, 2000~4000: 보통, 1000~2000: 낮음, 100~1000: 매우 낮음,
100 이하: 무시할 만함

4.10.2.3.5. 박리 저항성 시험

ASTM C 672 (Scaling resistance of concrete surface exposed to deicing chemicals)에 따라서 염화칼슘 용액에 대한 LMC 상부표면의 열화 상태와 박리를 육안으로 관찰한 결과를 아래 Table에 나타내었다. 50 cycle 종료 후의 박리 저항성 시험결과 LMC는 일반 콘크리트와는 달리 방수성이 우수하여 염화칼슘과 염분용액의 침투가 억제됨으로써 표층부에 흡수된 염분용액의 동결융해 반복에 따른 동결팽창이 작아 박리현상이 매우 적게 나타나고 있다. S-1이 S-2에 비해 표층부의 박리가 더 작아 매우 양호한 특성을 보이고 있으나 저항성능 차이는 비교적 적은 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 본 실험에서 제조한 LMC는 동결융해 저항성이나 염분용액에서의 동결에 의한 박리 저항성이 일반 콘크리트에 비해 우수한 것으로 나타났다.

라텍스 종류	관찰 결과 (30 Cycle)	판정
S-1	-상층부 일부만 페이스트 층이 벗겨졌으나 거의 손상 없음 -표면에 골재노출이 없으며, 박리도 발생되지 않았음	매우 양호
S-2	-상층부 일부에만 scaling 발생으로 페이스트 층만 벗겨짐 -표면에 골재 노출이 없으며, 박리도 발생되지 않았음	양호

4.10.2.3.6. 염분 침투깊이

염화물이온 침투저항성능을 RCPT와는 별도로 KS F 4930에 의거하여 NaCl 2.5 wt% 수용액에 대한 염분 침투깊이를 시험한 결과를 아래의 Table에 나타내었다. 시험결과 염분 침투깊이는 2 mm 수준으로 표층부에만 침투되며, 라텍스의 종류에 따른 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

라텍스 종류	침투깊이 측정결과 [mm]
S-1	2.5
S-2	2.3

4.10.2.3.7. 중성화 저항성

촉진 중성화 시험을 위해서 10 10 cm의 각주형 공시체를 제작하여 14일간 습윤양생 후 상대습도 60±5%, 온도 20±2℃의 건조실에서 14일간 정치한 후 5% 탄산가스 농도에서 30일 동안 촉진 노출하여 페놀프탈레인 탈색법으로 중성화 깊이를 측정한 결과를 아래의 Table에 나타내었다. 측정된 침투깊이는 2 mm 이하로 콘크리트 보수재 품질기준(KS F 4042)을 충족하였으며 중성화 저항성이 우수한 것으로 나타났다. 이것은 콘크리트에 혼화

된 라텍스입자가 콘크리트 내부의 모세관과 겔 공극 등에 흡착되어 가교작용을 일으켜 경화조직의 치밀성이 향상되고, 이러한 효과는 탄산가스과 수분의 내부이동을 억제시켜 중성화 저항성을 향상시킨 효과로 판단된다.

라텍스 종류	축진시험 후의 중성화 깊이 [mm]
S-1	1.4
S-2	1.8

4.10.3. VES-LMC 적용 특성

4.10.3.1. 압축강도에 미치는 혼화량의 영향

교면포장은 교통하중에 의한 충격과 염화물 또는 수분의 침투를 효과적으로 방지하여 교량의 바닥판을 보호하고, 동시에 쾌적한 주행성을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 보통 포틀랜드시멘트를 사용한 LMC 덧씌우기 공법이 있으나 이것은 양생기간이 길어 긴급보수용으로 시공하기에는 문제가 있다. 긴급보수를 요하는 곳에 초속경시멘트 콘크리트가 사용되기도 하나 균열발생, 표면박리, 마모, 동결융해 등에 취약한 단점이 노출되고 있다. 이러한 기존 교량교면포장재료 및 유지보수재료의 문제를 해결하기 위해 개발된 것이 초속경 라텍스 개질 콘크리트(VES-LMC)이다. VES-LMC는 충분한 작업시간 확보 및 초기강도의 발현, 부착강도, 방수성, 동결융해 저항성, 내마모성, 화학적 저항성 등이 우수하여 국내에서도 2004년부터 공용중인 교량 바닥판 콘크리트 재포장이나 긴급보수공사에 일부 시험 시공 되었다.

VES-LMC는 calcium sulfur aluminate를 주성분으로 하는 아윈(Hauyne)

계 초속경시멘트나 $C_{12}A_7CaF_2$ 를 주성분으로 하는 알루미나계 초속경시멘트(AC계) 또는 $C_{12}A_7$ 과 $CaSO_4$ 를 주성분으로 하는 비정질 알루미나계 초속경시멘트($C_{12}A_7$ 계)에 폴리머를 혼화한 개질 콘크리트로서, 소요의 반죽질기와 재료분리 저항성이 우수하고 초기응결시간을 25분 이상 유지할 수 있어 충분한 작업시간을 확보할 수 있다. VES-LMC에 사용된 초속경성 시멘트의 특성상 우수한 초기강도 발현으로 포설작업 마무리 후 3~4시간 안에 실용강도를 발현함으로 조기에 교통개방이 가능하다. 또한 라텍스의 첨가로 인하여 부착강도가 크게 증진되어 기존의 바닥판 콘크리트와 일체화 거동이 가능해진다 [87]. VES-LMC의 내구성 증진효과는 라텍스입자의 필름막 형성과 충전효과에 의한 것으로 방수성, 동결융해 저항성, 내마모성, 내화학적 등의 콘크리트 성능이 매우 향상되는 것으로 알려져 있다 [88].

Fig. 21은 라텍스 혼화량을 초속경시멘트의 5, 10, 15, 20 wt%로 변화시켰을 때 경화시간 재령 3, 6, 24, 672시간에서 VES-LMC의 압축강도 변화를 플로트한 것이다. Fig. 21을 보면 전반적으로 재령 6시간까지는 압축강도의 증가율이 크며 이후 경화시간 경과에 따라서 압축강도의 증가율이 감소되며 24시간 이후는 거의 평형상태에 가깝게 증가율이 낮아지고, P/C 비 15, 10, 20, 5 wt% 순으로 압축강도가 낮아지며 혼화량 15 wt%에서 가장 높은 압축강도가 발현됨을 알 수 있다. 재령 3시간에서 압축강도는 P/C 비 5, 10, 15, 20 wt% 일 때 각각 20.3, 22.5, 23.2, 20.2 MPa를 나타내어 혼화량 5 wt%에서는 품질기준(21 MPa)을 충족하지 못하고 있다. 재령 6시간에서는 각각 23.5, 28.1, 31.9, 26.0 MPa를 나타내 품질기준을 모두 충족하고 있다. 재령 672시간에서는 P/C 비 5, 10, 15, 20 wt%에서 품질기준(30 MPa)보다 각각 5, 16.7, 21.0, 13.3% 더 높은 압축강도 증진을 나타내었다.

이러한 강도 발현특성은 동일 작업조건에서의 실험결과로서 라텍스의 혼화로 인한 작업성의 향상에 따른 것으로 판단된다. 보통 포틀랜드시멘트를 이용한 LMC는 최대 라텍스 혼화량 20 wt%에서 라텍스를 혼화하지 않은 보통 포틀랜드시멘트와 비교하여 약 45%, 초속경시멘트를 이용한 VES-LMC는 약 31%의 단위수량이 감소됨에 따른 강도 증진으로 생각된다.

4.10.3.2. 휨강도에 미치는 혼화량의 영향

Fig. 22는 라텍스 혼화량을 초속경 시멘트의 5, 10, 15, 20 wt%로 변화시켰을 때 경화시간 재령 3, 6, 24, 672시간에서 VES-LMC의 휨강도 변화를 플롯한 것이다. Fig. 22를 보면 전반적으로 재령 6시간까지는 휨강도의 증가율이 크며 이후 경화시간 경과에 따라서 증가율이 감소되며 24시간 이후 672시간 사이에서는 거의 평형상태에 가깝게 증가율이 낮다. P/C 비가 증가하면 휨강도도 증가하지만 15 wt%와 20 wt%에서는 큰 차이를 보이지 않으나 교차점 216시간 이전에서는 P/C비 15 wt%일 때 휨강도가 다소 높게 발현되나 교차점 이후에서는 20 wt% 일 때가 큰 차이는 없으나 휨강도가 높게 발현되고 있다. 경화시간 3시간에서는 15 wt% 이상, 경화시간 6시간에서는 10 wt% 이상, 경화시간 24시간 이후에서는 5 wt% 이상의 모든 P/C 비에서 조기교통개방 조건(4.41 MPa)을 초과하는 높은 휨강도를 나타내어 현장적용이 가능함을 알 수 있었다. 재령 672시간에서 P/C비 5, 10, 15, 20 wt%에서 휨강도 값은 각각 5.65, 6.71, 7.71, 8.11 MPa을 나타내어 지속적인 휨강도 증진을 보이며, 초속경 시멘트 콘크리트의 재령 672시간에서의 휨강도 5.59 MPa보다 각각 1.1, 20.0, 37.9, 45.1% 더 높은 휨강도의 증진 발현효과를 확인할 수 있었다.

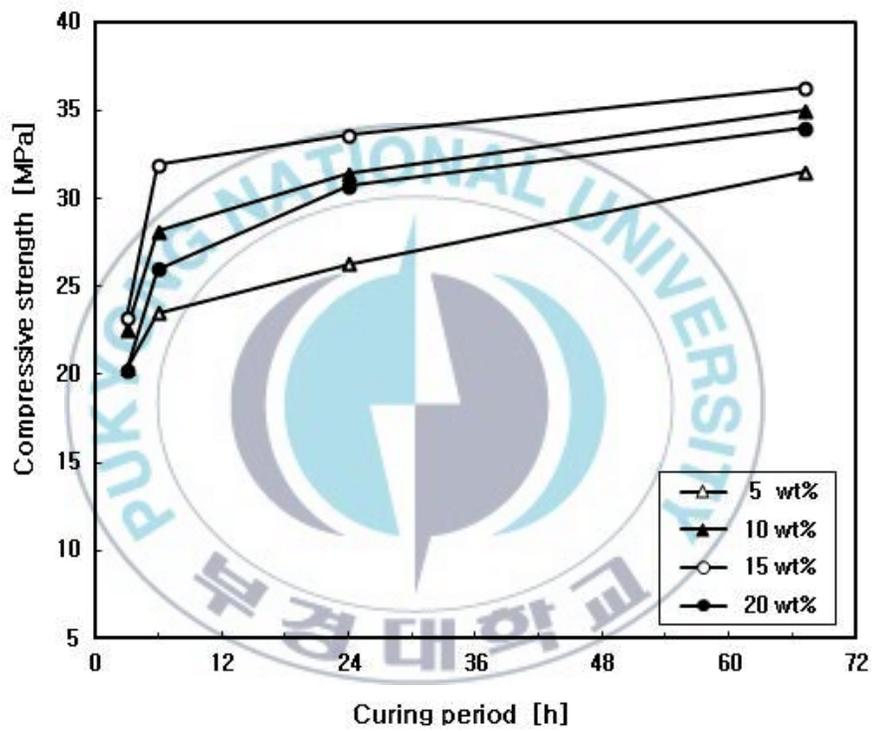


Fig. 21. Variation of compressive strength on latex contents for VES-LMC.

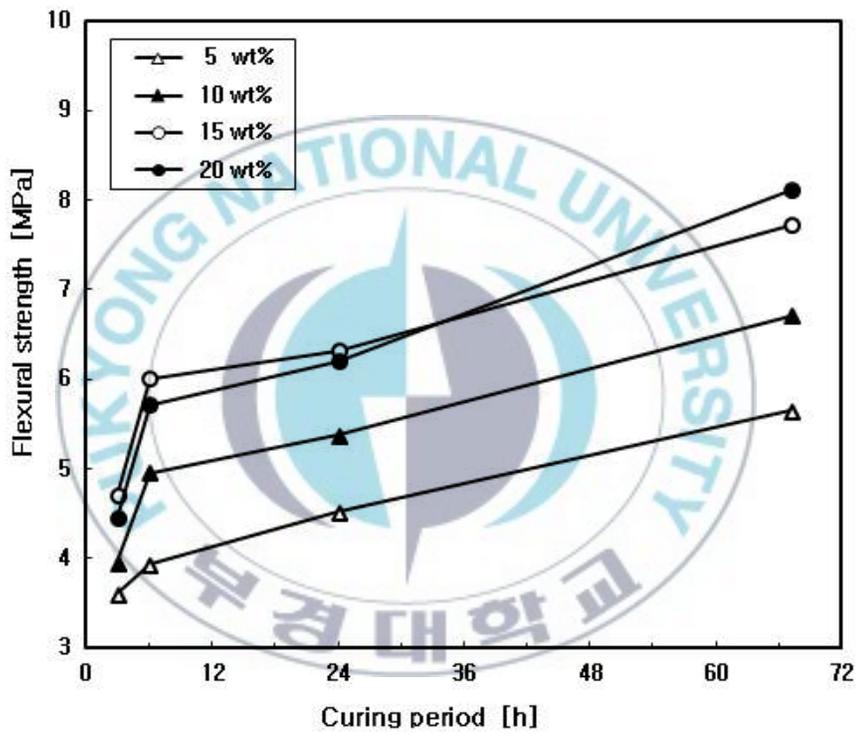


Fig. 22. Variation of flexural strength on latex contents for VES-LMC.

4.10.4. LMM 적용 특성

4.10.4.1. 강도와 작업성에 미치는 S/C 비의 영향

LMM은 교량 교면 상판(강판)과 하부층 사이에 약 10 mm 두께의 방수층으로 포설한다. 포장 또는 포장과 구조물의 접속부에서 콘크리트 상판에 침투한 우수는 상판내부의 철근을 부식시키거나 콘크리트 상판의 교통하중에 대한 피로저항을 크게 손상시킨다. 이러한 손상을 방지하기 위하여 교량 상판에 방수층을 설치하는 것이다.

방수층의 성능은 상하면의 타 재료들과의 부착력이 우수해야 하고, 교량에 시공할 때 가장 많은 시간이 소요되는 재료이므로 전체공정을 8시간 이내에 완료하여 교통개방이 가능하도록 하기 위해서는 작업시간이 최소화되는 재료구성이 중요하다. 정량적으로는 방수층 보호재의 타설이 완료된 후 적어도 1시간 이내에 후속공정이 가능하여야 한다. 이를 위해서는 초결은 약 25분, 종결은 60분 이내이며, 압축강도는 재령 3시간에 약 20 MPa 이상 발현되어야 한다. 따라서 본 실험에서는 결합재 시멘트로 초속경 시멘트와 보통 포트랜드 시멘트를 혼합 사용하였다. 초속경 시멘트는 수화반응 후 생성물이 천이되어 장기적으로 안정하지 못하고 특히 염화칼슘에 취약한 알루미늄계 초속경 시멘트와 예비시험 결과 급결로 인한 작업시간 확보가 어려운 비정질 알루미늄계는 제외하고 국내 S사의 Hauyne계 초속경 시멘트를 선택하여 사용하였다. 경화 후 방수층 구조의 치밀성을 확보하기 위해서 굵은 골재는 사용하지 않고 잔골재로 강사 6호(직경 0.60 ~ 0.425 mm)를 사용하고, P/C 비는 20 wt%로 고정하였다.

본 실험에서 중합한 라텍스의 LMM 적용성을 고찰하기 위하여 W/C=42 wt%에서 S/C 비 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0일 때 재령 3, 6, 24시간에서 압

축강도와 휨강도를 측정하여 강도의 적용성을 검토하고, 플로와 공기량을 측정하여 작업성을 평가하였다.

Fig. 23은 경화시간 3, 6, 24시간에서 S/C 비에 따른 압축강도의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 압축강도는 재령 3시간에서 6시간 사이에서 크게 증가하며 이후 24시간 사이에서는 증가속도가 완만해진다. S/C=1.25일 때가 재령 6시간에서 가장 높은 압축강도를 나타내지만 재령 24시간에서는 S/C 비 1.0, 1.25, 1.50, 1.75에서 큰 차이를 보이지 않았다. KS F 4042(폴리머 몰타르)의 압축강도 품질기준(20.0 MPa)보다 S/C=1.0에서는 재령 6, 24시간에서 각각 35.2, 74.2%, S/C= 1.25에서는 46.4, 69.5% 더 높은 압축강도를 발현하고 있다. 따라서 경화 후의 LMM의 치밀성을 고려할 때 S/C 비는 1.0~1.25 사이가 적합한 배합비율로 판단되었다.

Fig. 24는 경화시간 3, 6, 24시간에서 S/C 비 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0에서 휨강도의 변화를 플롯한 그림이다. Fig. 24를 보면 압축강도에서와 같이 재령 3~6시간 사이에서 휨강도의 증가율이 크게 나타나고 있다. 재령 24시간에서 S/C=1.25일 때 휨강도가 가장 높으며, S/C=1.75와 1.0일 때는 거의 차이가 없다. KS F 4042 규격의 휨강도 품질기준(6 MPa)보다 S/C=1.0에서 재령 3, 6, 24시간에서 각각 23.8, 60.8, 116%, S/C=1.25에서는 18.8, 60.8, 130.3% 더 증강된 휨강도가 발현되고 있다. 따라서 휨강도는 재령 3시간에 품질기준이 충분히 충족됨으로 압축강도와 같이 고려하여 S/C 비는 1.0~1.25 사이가 적절한 배합비율로 판단되었다.

Fig. 25는 W/C=42 wt%에서 S/C 비의 변화에 대한 플로(flow)와 공기량(air entraining)을 나타낸 것이다. 품질기준에서 플로는 19 3 cm, 공기량은 6.0 vol% 이하이므로 슬럼프는 실험범위의 모든 S/C 비에서 품질기준이

충족되고 있다. 공기량은 실험범위에서 1.79~3.19 범위로 나타나 품질기준을 충족하고 있으나 작업성을 좀 더 향상시키기 위해서는 시공현장에서 소량의 유동화제 첨가를 고려할 필요가 있는 것으로 판단되었다.

4.10.4.2. LMM의 강도와 내구성 평가

본 실험에서 중합한 라텍스를 적용한 LMM의 강도와 내구성을 평가하기 위한 실험에서 사용한 방수층 보호재 LMM의 배합 설계표를 Table 16에 나타내었다. 내구성 평가시험은 한국건설품질기술원에 의뢰하여 수행하였으며 그 결과를 Table 17에 나타내었다. LMM에 대한 품질기준은 KS F 4042 (폴리머 개질 시멘트 몰타르)의 규정을 적용하여 평가하였다.

Table 17에 보이는 바와 같이 품질기준보다 압축강도는 82.5%, 휨강도는 46.7%, 부착강도는 70~80% 증강된 강도를 발현하고 있다. 그 외의 내구성 평가항목에서도 KS F 4042에 규정된 품질기준을 충족하여 본 실험에서 중합한 라텍스의 LMM 적용성이 매우 양호한 것으로 확인되었다.

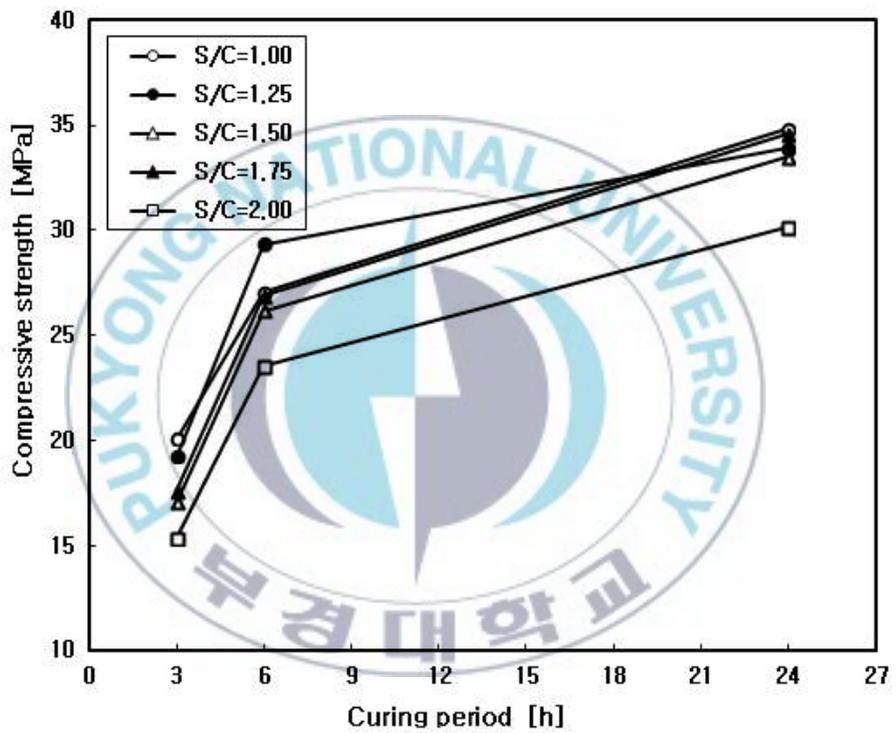


Fig. 23. Variation of compressive strength on S/C ratios for LMM at P/C=20 wt% and W/C=42 wt%.

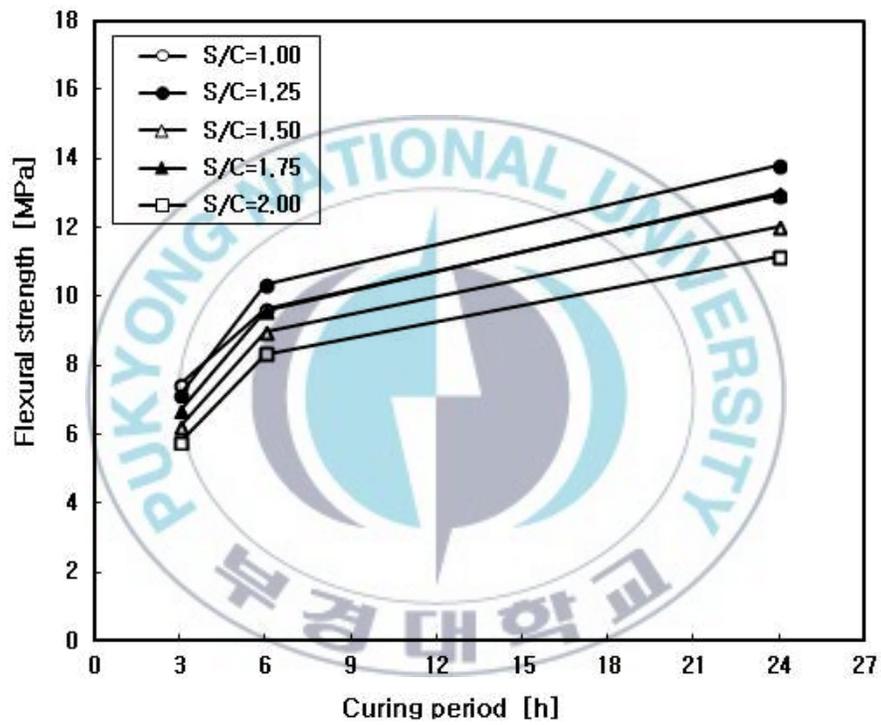


Fig. 24. Variation of flexural strength on S/C ratios for LMM at P/C=20 wt% and W/C=42 wt%.

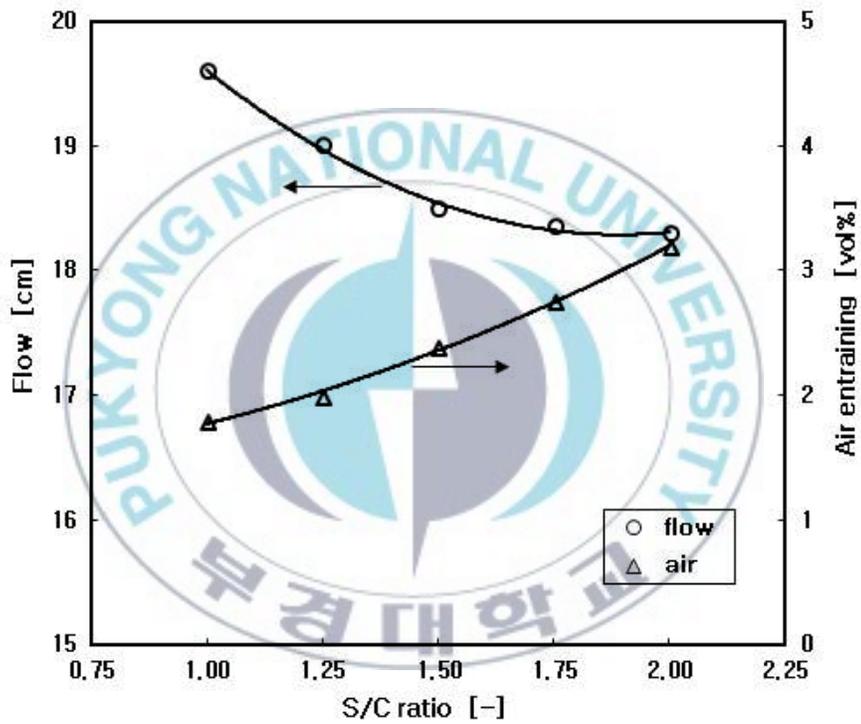


Fig. 25. Variation of flow and air entraining on S/C ratios for LMM at P/C=20 wt% and W/C=42 wt%.

Table 16. Cement mortar mixing design of LMM

P/C [wt%]	W/C [wt%]	Mixing proportion						Total [kg]
		Inorganic compound				Organic compound		
		Cement		Sand No.6 [kg]	Total [kg]	Latex [kg]		
		OPC [kg]	VES [kg]			TSC [kg]	Water [kg]	
20	47	17.15	31.85	51.0	100	10.0	23.3	133.3
		49.0						
		12.87	23.89	38.26	75.02	7.50	17.48	
		36.76						

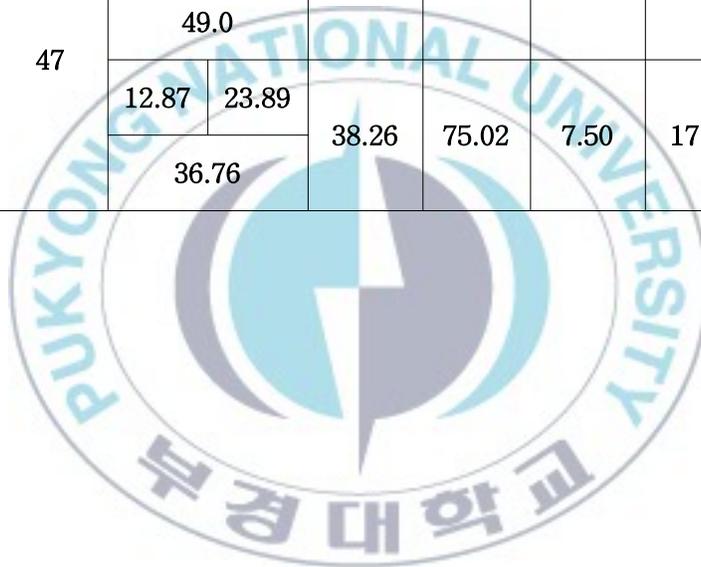


Table 17. Test result of durability evaluation for LMM

Test item	Unit	Standard)	Test result
Latex TSC	wt%	30 ~ 37	35.0
Compressive strength	MPa	20	36.5
Flexural strength	MPa	6 ≤	8.8
Adhesive strength	MPa	1.0 ≤	1.7
Alkali-resistance	MPa	20 ≤	24.6
Neutralization-resistance	mm	2 ≥	0
Water permeability	g	20 ≥	4.6
Water absorptivity	kg/m ² h ^{0.5}	0.5 ≥	0.1
Moisture transmission-resistance	m	2 ≥	0
Chloride ion penetrability	Coulomb	1,000 ≥	629
Length contraction	%	±0.15 ≥	0.05

a) KS F 4042

결 론

본 연구에서는 포장재 시멘트 개질용으로 적합한 물성을 가진 라텍스를 개발할 목적으로, 중합시간이 단축되고 입경 및 입경분포 제어에 유리한 이 단계 유화중합법으로 carboxylated styrene butadiene 라텍스를 중합하고 이 라텍스를 시멘트 개질용으로 혼화하였을 때의 적용 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) ST/BD 단량체 비를 변화하여 중합한 라텍스의 물성은 전고형분함유량, pH, 입자크기, 겔함유량 및 반응완결시간에는 단량체 비의 영향이 거의 없었지만 T_g와 점도변화에 대한 영향은 크게 나타났다. ST/BD 단량체 비가 증가하면 T_g는 직선적으로 증가하며, ST/BD=55/38일 때 T_g=3.56 로 측정되어 포장재 용도의 T_g 범위(T_g=-2~4℃)를 충족하였다.
- 2) carboxylic co-monomer의 종류와 농도가 라텍스의 안정성, 시멘트와 혼화 시 응결현상의 최소화 및 성막 필름의 인장강도 증진에 미치는 영향을 조사한 결과 최적농도는 MMA 5, MAA 1, AA 1 phm으로 판단 되었다.
- 3) 음이온 유화제가 라텍스의 물성에 미치는 영향을 조사한 결과 유화제의 종류와 사용량은 큰 영향을 나타내지 않았으며, 본 연구에서는 중합과 라텍스 안정성 및 시멘트 혼화성을 고려하여 DBS-Na 0.3, ES-528 0.5 phm을 최적농도로 결정하였다.

- 4) 전해질이 라텍스의 입자크기와 중합안정성에 미치는 영향을 조사한 결과 Na HPO_4 와 K_2CO_3 를 각각 0.5 phm 사용할 때 입자크기, 경화속도 및 응고물 양에서 좋은 결과를 얻을 수 있었다.
- 5) 개시제는 열분해 작용으로 라디칼을 생성하는 KPS와 반응기 내 산소를 제거하여 중합시간을 단축하는 SBS로 산화-환원 촉매계를 선정하고 KPS의 농도변화에 따른 입자크기와 반응계의 점도변화를 실험한 결과 KPS 1.5, SBS 0.2 phm 사용이 적합하였다. 분자량 조절제와 가교제는 TDDM과 DVB를 각각 0.2 phm 등량 사용할 때 압축강도와 휨강도가 가장 높게 발현됨을 알 수 있었다.
- 6) ST/BD 단량체 비, carboxylic co-monomer 및 중합첨가제들의 영향에서 고찰한 결과에 근거하여 포장재 시멘트 개질용 라텍스 중합에 적합한 중합처방을 작성하였으며, 이 중합처방에 의해서 제조한 라텍스의 물성이 포장재 개질용으로 적합함을 확인할 수 있었다.
- 7) 본 연구에서 제시한 중합처방으로 제조한 라텍스를 시멘트 혼화용에 적용한 결과, LMC와 VES-LMC는 혼합비 P/C=15 wt%에서 압축강도와 휨강도가 현저하게 증강 발현되며 내구성 평가에서도 우수한 결과를 나타내었다. LMM에서는 혼합비 P/C=20 wt%, S/C=1/1.25에서 압축강도, 휨강도, 부착강도 및 내구성이 품질기준보다 좋은 결과를 나타내어 적용성이 양호함을 알 수 있었다.

References

1. L. Cresson, British Patent 191,474 (Jan. 12. 1923).
2. V. Lefebure, British Patent 217,279 (June 5. 1924).
3. A. E. Bond and R. Critchley Ltd., British Patent 369,561 (Mar. 17. 1932).
4. J. A. Manson, "Overview of Current Research on Polymer Concrete: Material and Future Needs", *ACI Publication SP-69* (1981).
5. D. Feldman, "Polymeric Building Materials", *Elsevier Science Publishers*, London (1989).
6. American Concrete Institute, "Polymer-Modified Concrete", Reported by ACI Committee 548.
7. ACI Committee 548, *Polymers in Concrete, SP-40*, American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich., (1973).
8. "Polymers in Concrete", Spec. Publ. SP-58, American Concrete Society, (1978).
9. "Synthetic Resins in Building Construction", RILEM Symposium, Paris (1967).
10. "Conference on Radiation and Isotope Techniques in Civil Engineering", Brussels (1970).
11. "Polymers in Concrete", The Concrete Society (London), based on papers presented at Int. Symp. Polymer Concrete, 1st., London, 1975, Construction Press, Ltd., London (1976).
12. Proceedings, 2nd International Congress on Polymers in Concrete, Austin, Texas, November (1978).
13. G. W. Depuy, "Polymer Modified Concrete-Properties and Applications", *Construction Repair*, **10**(2), pp. 63-67 (1996).
14. M. Pigeon and R. Pleau, "Durability of Concrete in Cold Climates", *E &*

- FNSPON*, pp. 43–115 (1995).
15. L. A. Kuhlman, "Performance History of Latex-Modified Concrete Overlays", *ACI Publication SP-69: Application of Polymer Concrete*, pp. 205–218 (1981).
 16. Dow Chemicals, "A Hand Book on Portland Cement Concrete and Mortar Containing Styrene/Butadiene Latex", *Dow Chemical Publications* (1994).
 17. Y. Ohama, "Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars Properties and Process Technology", *Noyes Publications* (1995).
 18. T. Shindoh, "Fundamental Study on Properties of Super Workable Concrete", *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, **13**(1), pp. 179–184 (1991).
 19. G. D. Walters, "Comparison of Latex-modified Portland Cement Mortars", *ACI Materials Journal*, **87**(4), pp. 371–377 (1990).
 20. K.-K. Yun, S.-H. Kim, W.-K. Jeong and K.-W. Kim, "In Situ Criteria of Pull-Off Test for Measuring Bond Strength of Latex-Modified Concrete Overlay", *J. Transportation Research Board, Transportation Research Record*, pp. 37–45 (1993).
 21. H. Kawaguchi, Y. Ohtsuka and Y. Sugi, "Copolymerization of Styrene with Acrylamide in an Emulsifier-Free Aqueous Medium", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **26**, pp. 1637–1647 (1981).
 22. J. L. Guillaume, C. Pichot and J. Guillot, "Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. II. Kinetic Studies in the Presence of Ionogenic Comonomers", *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, pp. 1937–1959 (1988).
 23. G. W. Ceska, "The Effect of Carboxylic Monomers on Surfactant-Free Emulsion Copolymerization", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **18**, pp. 427–437 (1974).
 24. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho and R. H. Ottewill, "The Preparation and Characterization of Polymer Latices Formed in the Absence of Surface

- Active Agents", *Br. Polym. J.*, **5**, pp. 347-362 (1973).
25. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson and J. Hearn, "Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene in Soap-Free Systems", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **15**, pp. 2193-2218 (1977).
 26. K. Sakota and T. Okaya, "Preparation and Characterization of Soap-Free Carboxylated Polystyrene Latexes", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **20**, pp. 1745-1752 (1976).
 27. J. W. Goodwin, R. H. Ottewill and R. Pelton, "Studies on the Preparation and Characterization of monodisperse Polystyrene Latices", *Colloid & Polym. Sci.*, **257**, pp. 61-69 (1979).
 28. L.-J. Liu and I. M. Krieger, "Emulsifier-Free Emulsion Polymerization with Cationic Comonomer", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, pp. 3013-3026 (1981).
 29. M. S.-D. Juang and I. M. Krieger, "Emulsifier-Free Emulsion Polymerization with Ionic Comonomer", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **14**, pp. 2089-2107 (1976).
 30. S.-A. Chen and H.-S. Chang, "Kinetics and Mechanism of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization: Styrene/Surface Active Ionic Comonomer System", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **23**, pp. 2615-2630 (1985).
 31. K. Sakota and T. Okaya, "Polymerization Behavior and Distribution of Carboxyl Groups in Preparation of Soap-Free Carboxylated Polystyrene Latexes", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **21**, pp. 1035-1043 (1977).
 32. M. Arai, K. Arai and S. Saito, "Polymer Particle Formation in Soapless Emulsion Polymerization", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **17**, pp. 3655-3665 (1979).
 33. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, p. 481 (1965).
 34. A. Kotera, K. Furusawa and Y. Takeda, "Colloid Chemical Studies of Polystyrene Latices Polymerized without any Surface-Active agents",

- Kolloid- Zeitschrift. fur Polymere*, **239**(2), pp. 677-681 (1970).
35. A. Kotera, K. Furusawa and K. Kudo, "Colloid Chemical Studies of Polystyrene Latices Polymerized without any Surface-Active agents", *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **240**, pp. 837-842 (1970).
36. R. M. Fitch and C. H. Tsai, "Polymer Colloids", *Plenum Press*, New York, pp. 73-102 (1971).
37. R. M. Fitch and C. H. Tsai, *Polym. Lett.*, **8**, p. 703 (1970).
38. C. P. Roe and P. D. Brass, "The rate of Particle Grwth in Persulfate Initiated Emulsion Polymerization", *J. of Polym. Sci.*, **24**, pp. 401-416 (1957).
39. H.-S. Chang and S.-A. Chen, "Kinetics and Mechanism of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization. II. Styrene/Water Soluble Comonomer (Sodium Methallyl Sulfonate) System", *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, pp. 1207-1229 (1988).
40. K. Sakota and T. Okaya, "Preparation of Cationic Polystyrene Latexes in the Absence of Emulsifiers", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **20**, pp. 1725-1733 (1976).
41. K. Arai, M. Arai, S. Iwasaki and S. Saito, "Agitation Effect on the Rate of Soapless Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate in Water", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, pp. 1203-1215 (1981).
42. I. Piirma and M. Chang, "Emulsion Polymerization of Styrene: Nucleation Studies with Nonionic Emulsifier", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, pp. 489-498 (1982).
43. K.-K. Yun, W.-K Jeong, S.-H. Kim and J.-H. Lee, "Drying Shrinkage Properties of Latex Modified Concrete with Ordinary Cement and Rapid-Setting Cement", *J. of Korea Concrete Institute*, **15**(1), pp. 95-101 (2003).
44. D. L. Bean and T. B. Husbands, "Latex Admixtures for Portland Cement Concrete and Mortar", Technical Report REMR-CS-3, US Army Waterways Experiment Station, Vicksburg, July (1986).

45. H. Justnes and S. P. Dennington, "Designing Latex for Cement and Concrete", *Nodic Concrete Research Publication No. 7*, Ohio, Dec. (1988).
46. L. A. Kuhlman, "Application of Styrene-Butadiene Latex Modified Concrete", *Concrete International*, Dec. (1987).
47. Y. Ohama, "Recent Development in Polymer-Modified Mortar and Concrete", *Proc. 5th Canmet/ACI International-Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Jun (1995).
48. M. M. Sprinkel, "Twenty-Year Performance of Latex-Modified Concrete Overlays", in *Polymer-Modified Hydraulic-Cement Mixtures*, ASTM STP 1176, Philadelphia, pp. 141-154 (1993).
49. D. G. Walters, "Styrene-Butadiene Latex Modified Concrete Bridge Deck Overlays", *Working Papers, ICPI/ACI North American Workshop*, San Francisco (1991).
50. M. M. Sprinkel, "Very-Early-Strength Latex-Modified Concrete Overlay", *Virginia Transportation Research Council Report, TAR 99-TAR3*, pp. 2-11 (1998).
51. M. M. Sprinkel, "High Early Strength Latex Modified Concrete Overlay", In *Transportation Research Record 1204*, TRB, National Research Council, Washington, D.C., pp. 42-51 (1988).
52. R. D. Eash and H. H. Shaer, "Reactions of Polymeric Latexes with Portland Cement Concrete", *54th Annual Meeting Transportation Research Board*, Washington, D.C. (1974).
53. K.-K. Yun, W.-K. Jeong, S.-R. Choi, K.-D. Kim and B.-H. Lee, "Durability of Latex-Modified Concrete with Rapid-Setting Cement", *J. of Korean Soc. of Road Engrs*, **4**(2), pp. 1-8 (2002).
54. W.-K. Jeong, C.-W. Hong, H.-G. Jang and K.-K. Yun, "Durability of SB Latex Modified Concrete Against Freezing and Thawing", *J. of Korean Soc. of Civil Engrs*, **22**(5-A), pp. 1003-1010 (2002).

55. K.-K. Yun, W.-K. Jeong, S.-H. Kim and J.-H. Lee, "Drying Shrinkage Properties of Latex Modified Concrete with Ordinary Cement and Rapid-Setting Cement", *J. of Korea Concrete Institute*, **15**(1), pp. 95-101 (2003).
56. D.-H. Kim, J.-H. Lee, W.-K. Jeong and K.-K. Yun, "Evaluation of Split Tension Fatigue Test Method for Application in Concrete", *J. of Korea Concrete Institute*, **16**(1), pp. 27-35 (2004).
57. W.-K. Jeong, K.-K. Yun and S.-H. Hong, "Estimation of Air Void System and Permeability of Latex-Modified Concretes by Image Analysis Method", **17**(5), pp. 695-702 (2005).
58. C.-W. Hong, W.-K. Jeong and K.-J. Kim, "Study of Fundamental Properties of Latex-Modified Concrete Using Blast-Furnace Slag", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **15**(2), pp. 10-17 (2006).
59. W. V. Smith and R. H. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. of Chemical Physics*, **16**(6), pp. 592-599 (1948).
60. W. D. Harkins, "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization", *J. of Am. Chem. Soc.*, **69**, pp. 1428-1444 (1947).
61. E. Trommsdorff, H. Kohle and P. Lagolly, *Macromolecular Chemistry*, **1**, p. 169 (1948).
62. W. V. Smith, "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. of Am. Chem. Soc.*, **70**, p. 3695 (1948).
63. R. H. Ewart and C. I. Carr, "The Distribution of Particle Sizes in Polystyrene Latex", *J. of Physical Chemistry*, **58**, pp. 640-644 (1954).
64. C. P. Roe and P. D. Brass, *J. of Polymer Science*, **24**, p. 401 (1957).
65. J. W. Vanderhoff and E. B. Bradford and T. Alfrey, Jr., "The Use of Monodisperse Latexes in an Electron Microscope Investigation of the Mechanism of Emulsion Polymerization", *J. of Colloid Science*, **11**, pp. 135-149 (1956).

66. S. S. Medvedev, International Symposium on Macromolecular Chemistry, *Pergamon*, New York, p. 174 (1959).
67. B. Jacobi, *Angew Chem.*, **64**, p. 539 (1952).
68. R. M. Fitch, M. P. Prenosil and K. J. Sprick, *J. of Polymer Science*, **27**, p. 95 (1969).
69. J. W. Vanderhoff, "Polymerization and Polycondensation Processes", *Advances in Chemistry Series No. 34*, p. 32 (1962).
70. J. Ugelstad, *Polymer Letters*, **11**, p. 503 (1973).
71. J. W. Vanderhoff, J. F. Vitkuske, E. B. Bradford and T. Alfrey, "Some Factors Involved in the Preparation of Uniform Particle Size Latexes", *J. of Polymer Science*, **20**, pp. 225-234 (1956).
72. E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff and T. Alfrey, Jr, "The Use of Monodisperse Latexes in an Electron Microscope Investigation of the Mechanism of Emulsion Polymerization", *J. of Colloid Science*, **11**, pp. 135-149 (1955).
73. L. J. Hughes and G. L. Brown, "Heterogeneous Polymer Systems. I. Torsional Modulus Studies", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **5**(17), pp. 580-588 (1961).
74. T. R. Paxton, "Adsorption of Emulsifier on Polystyrene and Poly(Methyl Methacrylate) Latex Particles", *J. of Colloid Interface Sci.*, **31**(1), pp. 19-30 (1969).
75. S. Yamazaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, p. 663 (1976).
76. M. Okubo, A. Yamada and T. Matsumoto, "Estimation of Morphology of Composite Polymer Emulsion Particles by the Soap Titration Method", *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem Ed.*, **16**, pp. 3219-3228 (1980).
77. M. Okubo, A. Yamada, S. Shibao, K. Nakamae and T. Matsumoto, "Studies on Suspension and Emulsion. XLVI. Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Styrene in Acetone-Water", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **26**,

- pp. 1675-1679 (1981).
78. M. Okubo, Y. Katsuta and T. Matsumoto, *J. of Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **20**, p. 45 (1982).
79. Y. Ohama, "Principle of Latex Modification and Some Typical Properties of LMC", *ACI Materials Journal*, **84**(6), pp. 511-518 (1987).
FNSPON, pp. 43-115 (1995).
80. Y. Ohama, "Study on Properties and Mix Proportioning of Polymer-Modified Mortars for Buildings (in Japanese)", *Report of the Building Research Institute*, No. 65, pp. 100-104 (1973).
81. H. E. Schwiete, U. Ludwig and G. S. Aachen, "The Influence of Plastics Dispersions on the Properties of Cement Mortars", *Betonstein Zeitung*, **35**(1), pp. 7-16 (1969).
82. K. P. Grosskurth, *Materials Research Society Symposium Proceedings: Specialty Cements with Advanced Properties*, Materials Research Society, Pittsburgh, pp. 179, 273-281 (1991).
83. G. G. Greth and J. E. Wilson, "Use of the HLB System in Selecting Emulsifiers for Emulsion Polymerization", *J. of Applied Polym. Sci.*, **5**(14), 135-148 (1961).
84. H. Ono, E. Jidal and A. Fujii, "Stability of Polymer Lattices Prepared Using Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants", *J. of Physical Chem.*, **79**(19), pp 2020-2024 (1975).
85. B. K. Lee, "Floor Finishing Material Composition of Self-Leveling Using Water Soluble Synthetic Rubber Latex", Korea Patent 08-0014930 (June, 5, 2008).
86. B. K. Lee, "Preparation Method of Carboxylated Styrene Butadiene Synthetic Latex for Latex Modified Concrete", Korea Patent 10-0871318 (Nov., 25, 2008).
87. B. K. Lee, " Very-Early-Strength Latex Modified Mortar Composition and

Method of Protect Construction in Waterproofing Systems for Reinforced Concrete Bridge Decks using There of", Korea Patent 10-1030165 (Apr., 12, 2011).

88. K. H. Kim, "Causes and Prevention of Bridge Deck Overlay Cracking in VES-LMC", *Ph. D. Dissertation*, Kangwon Natl. Univ., pp. 1-190 (2006).



감사의 글

본 논문이 완성되기까지 학문적 자세와 인격적인 면에서 많은 깨우침을 주시고 지도해주신 주창식 지도교수님께 먼저 깊은 감사를 표합니다. 학부시절부터 오늘에 이르기까지 항상 따뜻한 격려와 용기를 주시고 본 논문이 완성되도록 배려해주신 천재기 교수님의 은혜 평생 잊지 않고 간직할 것입니다.

철저한 심사로 논문의 품위와 깊이를 한층 더 높여주신 홍성수 교수님, 김성수 교수님, 이근대 교수님, 임준혁 교수님께 깊은 감사를 드리며, 강의와 세미나를 통하여 학문적 깊이를 더해주신 화학공학과 교수님들께 감사의 말씀을 전합니다. 학위과정 동안 저를 격려하고 지도해주신 부산대학교 신영조 교수님과 김병규 교수님께 감사의 인사를 올립니다.

(주)중앙폴리텍의 이윤정 상무, 이필규 김상범 차장, 박상도 김병환 과장, 김호주 박근나 대리에게 진심어린 고마운 마음을 전합니다. 특히, 창업 후 오늘에 이르기까지 회사를 위해 헌신과 노력을 아끼지 않은 이윤정 상무 정말 고맙습니다.

존경하고 사랑하는 저의 형제분들, 형수님, 제수님, 제매님 응원해 주셔서 감사합니다. 특히, 김정자 큰형수님 정말 고맙습니다. 고인이 되신 이성주 형님, 공부할 수 있도록 도와주신 고 이수옥 고모님의 은혜 잊지 않고 있습니다.

부족한 남편에게 깊은 이해와 사랑으로 헌신해준 아내 이동옥 여사, 그리고 장녀 지혜와 사위 태관, 차녀 지현이와 함께 이 기쁨을 같이 하고자 합니다.

오늘이 있기까지 오직 자식에 대한 희생과 사랑으로 저를 키워주신 병석에 계신 어머니 박명덕 여사님에게 쾌유를 빌며 이 영광을 바칩니다. 항상 저의 정신적 지주로써 자식의 인생에 가장 큰 영향을 주신 아버지 고 이정진 님의 영전에 이 학위논문을 바칩니다.

2012 년 12 월

李 奉 撰 올림