

## Designed Latex 및 유화중합에 관한 연구

### 1. Modified SBR Latex의 중합 및 Cement Mortar응용연구

장진규 · 박이순\* · 임용진\*\*

금호석유화학(주)연구소 · \*경북대학교 고분자공학과 · \*\*경북대학교 염색공학과  
(1989년 11월 3일 접수)

## Studies on Designed Latex and Emulsion Polymerization

### 1. Emulsion Copolymerization of Styrene-Butadiene for Application in Latex Modified Cement Mortar

Jin Gyu Chang, Lee-Soon Park,\* Yong Jin Lim\*\*

Korea Kumho Petrochemical Co., Research Institute, Ulsan 680-180 Korea

\*Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

\*\*Dept. of Dyeing and Finishing, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

(Received November 3, 1989)

**요약:** 라텍스 변성 시멘트 mortar에 이용하기 위하여 음이온성(sodium dodecyl benzene sulfonate) 및 비이온성(nonylphenoxy poly(ethyleneoxy)ethanol) 혼합유화제를 이용하여 styrene-butadiene의 공중합을 행하였다. 혼합유화제의 HLB값이 14.4~14.9일때 중합수율이 높고 안정된 SBR라텍스를 얻을수 있었다. 유화제, 개시제, 전해질등의 농도 변화가 라텍스의 입경 및 입경분포에 미치는 영향을 고찰하였다. 또 중합수율이 14.5%에서 유화제를 추가로 주입했을때 2nd nucleation으로 인하여 원하는 입경분포를 얻을 수 있음을 알았다. 이렇게 얻은 SBR 라텍스를 시멘트 mortar에 혼합하여 가공시험을 행한 결과 굽힘강도, 압축강도, 점착강도 등이 향상됨을 관찰 할 수 있었다.

**Abstract:** Emulsion polymerization of styrene-butadiene comonomer has been conducted to investigate the effect of anionic-nonionic emulsifier mixture, concentration of initiator and electrolyte on the size and size distribution of latex particles for the purpose of application in the latex modified cement mortar. It was found that the emulsifier mixture consisting of sodium dodecylbenzene sulfonate and nonylphenoxy poly(ethylene oxy)ethanol with high combined HLB value in the range of 14.4 to 14.9 gave stable SBR latices with high conversion. The effects of emulsifier, initiator, and electrolyte concentration on the polymer particle size were studied. It was found that SBR latices of average particle size 0.17 micron with broad size distribution have desirable bending, compression and adhesion strength to the SBR latex modified cement matar.

## 서 론

Portland 시멘트로 만든 콘크리트 및 시멘트 mortar는 압축강도는 비교적 양호하나 두께가 얇은 구조물의 경우에 있어서는 인장강도, 굽힘강도 및 접착성이 충분하지 못한 결점이 있다. 이러한 결점을 보강하기 위해 polymer latex를 혼합하여 선박의 deck, floor 및 교량등 특수 구조물에 사용하고 있다. 초기에는 천연고무 latex를 시멘트 혼합제로 사용하였으나,<sup>1</sup> 2차대전 이후 polyvinyl acetate, styrene-butadiene(SBR) 및 acrylic latex등 합성 고분자 latex들이 개발되었다.<sup>2~5</sup> 이 중에서 SBR 라텍스는 비교적 저가이고 우수한 역학적 성질, 접착성 및 내수성을 나타내므로 많이 사용되고 있다.<sup>6</sup>

이러한 성질향상은 polymer 라텍스가 혼합된 콘크리트 혹은 시멘트가 건조될 때 polymer 입자들이 coalescence되어 얇은 film 혹은 strand상을 이루어 시멘트의 중공(void)구조들을 연결해 주므로 유기 고분자 matrix와 시멘트 겔 matrix가 혼합된 monolithic co-matrix를 형성하기 때문이라고 알려져 있다.<sup>6</sup>

라텍스 입자들에 의한 보강효과를 최대로 해주기 위해서는 시멘트 mortar과의 혼화성과 관련된 유화제의 선택, 라텍스 입경분포의 조절등이 중요하다. 본 연구에서는 음이온 및 비이온성 혼합유화제를 사용하여 styrene-butadiene의 유화공중합시 중합거동, 입경 분포에의 영향 및 생성된 라텍스의 시멘트 mortar 혼합시 물성을 고찰하였다.

## 실 험

### 시 약

Styrene 및 butadiene 단량체는 각각 동부석유화학(주) 및 금호석유화학(주)의 중합용 grade를 중합방지제를 제거한 후 사용하였다. Potassium persulfate(이하 KPS), sodium bisulfite(이하 SBS),  $K_2CO_3$ ,  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  등은 Junsei사의 시약급을 사용하였다. 음이온 유화제 sodium do-

decylbenzene sulfonate(이하 DBS-Na)는 Kokusan사의 시약급을, 그리고 비이온 유화제인 nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol(이하 NP) 한국폴리올(주)에서 제공 받아 정제없이 사용하였다. 분자량 조절제로는 tertiary dodecyl mercaptan(이하 TDDM)을 사용하였으며, 중합반응에 사용된 물은 Millipore정수장치를 통한 탈이온수를 사용하였다.

### 유화중합반응

반응용기로는 부틸고무 gasket이 부착된 screw형 뚜껑이 달린 내용적 280ml의 stainless steel 용기를 사용하였다. 반응용기를 질소로 취환하고 물과 유화제, 전해질, 개시제등의 수용액을 가한 후, 분자량조절제를 녹인 styrene 단량체를 넣었다. Butadiene 단량체는 액체상태로 약간 과량을 가한 후 전체무게를 달아 needle을 꽂아 과량의 butadiene을 제거해 줌으로서 원하는 양을 넣었다. 중합반응은 50cm×30cm×30cm 크기의 회전축을 장비한 항온조에서 행하였다. 먼저 정량한 반응용기들을 회전축에 장착한 후 40℃에서 약 30분간 28 rpm으로 회전시켜 preemulsion시켰다. 중합반응은 SBS환원제 용액을 syringe를 사용하여 주입함으로써 개시 하였고 28rpm의 회전속도를 유지하고 항온조의 온도를 올려 50℃에서 9시간, 55℃에서 8시간, 60℃에서 적당 시간동안 반응시킴으로써 중합반응을 완결하였다. 반응시간에 따른 중합수율의 측정은 Krieger등<sup>7</sup>이 사용한 중량법을 사용하였다.

Polymer Particle의 입경 및 입자수 밀도( $N_p$ )

Polymer particle의 입경 및 입자수 밀도( $N_p$ )는 다음의 두가지 방법으로 구하였다.

Autosizer II<sub>c</sub>: Laser light scattering 방법에 의한 Autosizer II<sub>c</sub>(영국, Melvern사)의 경우, 중합반응이 완결된 라텍스 0.1~0.2ml을 10ml의 탈이온수에 묶힌 후, 초음파 세척기를 이용하여 입자를 잘 분산시키고 cell에 넣어 적정농도로 맞춘후 optics unit의 pin hole을 150  $\mu$ m로 조절하여 측정하였다. Polymer particle의 평균입경은 Z-average mean size( $\bar{D}_z$ )로 나타내었다. 또 입자수밀도( $N_p$ )

의 계산은 Autosizer의 size class에 따른 % number 입경분포, data printout으로부터 다음식을 사용하여 구하였다.<sup>8</sup>

$$\overline{D_n} = \sum (N_i D_i) / \sum N_i \quad (1)$$

$$\overline{D_w} = \sum (N_i D_i^4) / \sum (N_i D_i^3) \quad (2)$$

$$\overline{D_z} = \sum (N_i D_i^5) / \sum (N_i D_i^3) \quad (3)$$

$$U_i = \overline{D_w} / \overline{D_n} \quad (4)$$

$$N_p = (6 \times W_m) / (\pi \overline{D_w}^3 \rho_p W_w) \quad (5)$$

즉 polymer emulsion의 물 1g당 입자수밀도( $N_p$ )는 (2)식으로 부터  $\overline{D_w}$  (중량 평균 입경)을 구하고 이것을 식(5)에 대입하였으며 (5)식에서 x는 중합수율,  $W_m$ 은 단량체의 무게,  $W_w$ 은 물의 무게, 그리고  $\rho_p$ 는 polymer의 밀도를 나타낸다.

전자현미경 : 라텍스 sample을 적절한 농도(약 5 ppm)로 묶은 후,  $O_4O_4$ 로 staining하여 Transmission Electron Microscope(TEM H-300, Hitachi사)으로 관찰하였다. 약 100~200개 입자들의 입자경을 측정하여 수 평균입경( $\overline{D_n}$ ), 입경분포(U) 및 입자수밀도( $N_p$ )를 각각 구하였다 (식(1), (4), (5)).

#### 라텍스의 기계적 안정성 및 표면장력

라텍스 sample의 기계적 안정성은 Maron tester (Richenseiki사)를 이용하였으며, 10 kg의 하중하에서 1000 rpm의 회전속도로 10분간 회전시킨 후, 라텍스 sample을 80 mesh screen에 통과시켜 잔류한 coagulum의 양을 측정하고 이를 초기 polymer량에 대한 백분율로서 기계적 안정도로 나타내었다. 표면장력은 du Nouvey의 ring method를 이용한 표면장력계(Fisher사, Model No. 20)를 사용하여 측정하였다.

#### 라텍스 혼합 시멘트 Mortar의 물성

굽힘강도 : 일본산업규격 JIS-R-5201에 따라 스테인레스 스틸 mold(4cm×4cm×16cm)를 사용하여 시멘트 mortar 시험편을 제작하고 데시케이터 내에서 2일동안 습식양생(20°C, 상대습도 90%이

상) 시킨 후, 공기중에서 26일간 건조양생(20°C, 상대습도 50%정도)시켰다. 양생시간에 따른 굽힘강도의 측정은 Autograph(Shimadzu사, S-500-D)를 사용하여 측정하였고, 굽힘강도는 다음식으로부터 계산하였다.

$$\text{굽힘강도(Kgf/cm}^2\text{)} =$$

$$\frac{3 \times F \times \text{시편의 길이}}{2 \times (\text{시편의 높이})^2 \times \text{시편의 폭}} \quad (6)$$

압축강도 : 굽힘강도와 같은 조건하에서 양생을 한후 Autograph를 사용하여 측정하였다. 시편의 규격은 4cm×4cm×4cm이었고, 압축강도(Kgf/cm<sup>2</sup>)는 시편 단위 면적당 압축력으로 나타내었다.

접착강도 : 고리가 달린 두께 5 mm의 철판(4 cm×4cm)의 표면을 묶은 염산용액으로 깨끗히 처리한후, 시멘트 mortar시편(4cm×4cm×4cm)의 양면에 접착시켜 앞에서와 같은 조건하에서 양생시킨 후, Autograph를 사용하여 측정하였다. 접착강도(kgf/cm<sup>2</sup>)는 시편의 단위면적당으로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 유화제의 영향

Polymer 라텍스를 시멘트와 혼합할 때 시멘트에서 용출된 다가 ion들( $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  등)때문에 음이온성 유화제만으로 된 라텍스들은 시멘트와 응결하는 현상이 관찰된다. 따라서 시멘트 혼합용 라텍스의 목적으로는 음이온 및 비이온성의 혼합 유화제를 사용한 유화제중합의 특성에 대한 연구가 Greth<sup>9</sup>와 Ono<sup>10</sup>등에 의해 행해졌다. 이때 비이온성 유화제들은 steric stabilization작용을 나타내므로 medium의 이온세기 및 산도(acidity)의 변화에 영향을 받지않고 라텍스의 안정도를 증가시키게 된다. 본 연구에서는 dodecyl benzene sulfonate(DBS-Na)를 음이온 유화제, nonylphenoxy poly(ethylene oxy) ethanol homolog들(NP series)을 비이온유화제로 사용한 혼합유화제를 사용하

였다.

Table 1에서 보듯이 혼합유화제를 쓴 경우 혼합 HLB (hydrophilic lyophilic balance)의 값이 14.4~14.9의 범위일때 중합수율이 높고 안정된 라텍스가 얻어짐을 알 수 있었다.

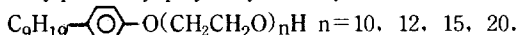
이러한 조건하에서 비이온 유화제(NP-20)의 농도를 고정하고, 음이온 유화제(DBS-Na)의 농도를

**Table 1.** Effect of Anionic-Nonionic Emulsifier Mixture on the Conversion of Styrene Butadiene Copolymerization

| Nonionic Emulsifier Type <sup>2)</sup> | Emulsifier HLB | Weight (phr) | Anionic Emulsifier Weight <sup>1)</sup> (phr) | HLB of Emulsifier Mixture <sup>3)</sup> | Polymer Conv. (%) |
|----------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|
| NP-10                                  | 13.3           | 3.0          | 1.0                                           | 12.34                                   |                   |
| NP-12                                  | 14.1           | 3.0          | 1.0                                           | 12.94                                   |                   |
| NP-15                                  | 15.0           | 3.0          | 1.0                                           | 13.61                                   | 36.0              |
| NP-20                                  | 16.0           | 3.0          | 1.0                                           | 14.36                                   | 96.8              |
| NP-15                                  | 15.0           | 5.0          | 0.3                                           | 14.69                                   | 97.6              |
| NP-20                                  | 16.0           | 7.0          | 0.1                                           | 14.91                                   | 96.5              |

<sup>1)</sup> sodium benzene sulfonate

<sup>2)</sup> nonylphen oxy poly(ethylen eoxy) ethanol :



<sup>3)</sup> Calculated by Davies <sup>12</sup> and Takahashi <sup>13</sup> method

변화시킬때 입경, 입경분포 및 입자수 밀도에 미치는 영향을 조사하였다. Table 2로부터 비이온 유화제(NP-20)의 농도를 고정하고 DBS-Na의 농도가 증가시킴에 따라 입자수밀도( $N_p$ )는 증가하고, 따라서 입경은 감소하지만, 입자경의 분포는 단분산성( $U=1.04\sim1.09$ 의 범위)에 가까운 분포가 얻어짐을 볼 수 있다.

Fig. 1로부터 입자수밀도( $N_p$ )의 유화제농도의 의존성을 1.69승을 나타내었다. Piirma등<sup>11</sup>은 비이온 유화제만을 사용하여 styrene의 유화중합시  $N_p$ 가 유화제농도의 2.66승에 비례함을 보고하였다. 본 실험의 경우는 혼합유화제를 사용하였으므로 음이온유화제의 경우 Smith-Ewart case 2의 경우(식 7)인 0.6승보다는 크고 비이온 유화제만이 경우보다는 작은 값이 얻어진것으로 생각된다.

#### 개시제농도의 영향

음이온 및 비이온 유화제의 비(DBS-Na/NP-20 = 0.25/0.75 ; wight ratio)를 일정하게 유지하고, 개시제(KPS)농도를 변화시켰을 때, polymer particle의 입경, 입경분포 및 입자수 밀도의 변화를 Table 3 및 Fig. 2에 나타내었다.

이때 개시제로는 KPS와 sodium bisulfite(SBS)를 일정비율( $\text{KPS}/\text{SBS}=0.778/0.222$  ; weight

**Table 2.** Effect of Emulsifier Concentration on the Particle Size and Particle Size Distribution of Polymer Particles on Styrene-Butadiene Copolymerization

| Ingredient                                              | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
|---------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Butadiene                                               | 32.0   | 32.0   | 32.0   | 32.0   | 32.0   | 32.0   |
| Styrene                                                 | 48.0   | 48.0   | 48.0   | 48.0   | 48.0   | 48.0   |
| DBS-Na                                                  | 0.4    | 0.6    | 0.8    | 1.0    | 1.2    | 1.6    |
| NP 20                                                   | 2.4    | 2.4    | 2.4    | 2.4    | 2.4    | 2.4    |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$    | 0.56   | 0.56   | 0.56   | 0.56   | 0.56   | 0.56   |
| TDDM                                                    | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   |
| KPS                                                     | 0.56   | 0.56   | 0.56   | 0.56   | 0.56   | 0.56   |
| SBS                                                     | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   | 0.16   |
| DI Water                                                | 103.76 | 103.56 | 103.36 | 103.16 | 102.96 | 102.56 |
| $[\text{DBS-Na}] \times 10^{-2} \text{mol}/1\text{H}_2$ | 1.106  | 1.662  | 2.221  | 2.782  | 3.344  | 4.477  |
| Total                                                   | 188.0  | 188.0  | 188.0  | 188.0  | 188.0  | 188.0  |
| $\bar{D}_z \text{ ave.} (^\circ \text{A})$              | 1625   | 1482   | 1393   | 1263   | 1220   | 1139   |
| $U (\bar{D}_w/\bar{D}_n)$                               | 1.09   | 1.05   | 1.05   | 1.04   | 1.07   | 1.05   |
| $N_p \times 10^{15}/\text{ml H}_2$                      | 1.502  | 1.660  | 2.454  | 2.685  | 3.846  | 4.677  |

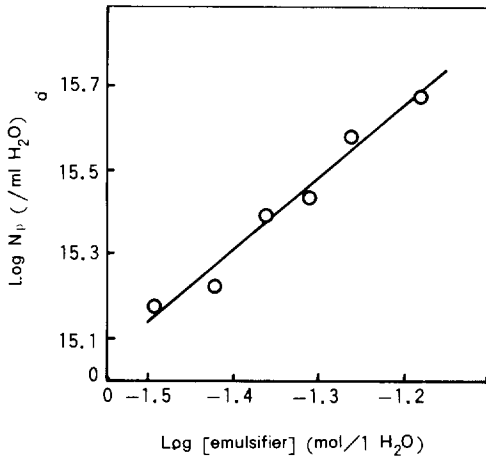


Fig. 1. Logarithmic plot of particle number density ( $N_p$ ) versus emulsifier concentration.

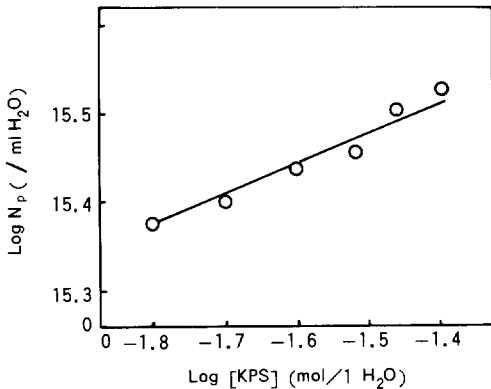


Fig. 2. Logarithmic plot of particle number density ( $N_p$ ) versus initiator (KPS) concentration.

ratio)로 투입한 redox 개시제계를 채택하였다. Table 3 및 Fig. 2로부터 개시제 농도가 증가함에 따라 입자수밀도( $N_p$ )는 증가하고, 입자경은 감소함을 볼 수 있고 입자수밀도의 KPS농도 의존성은 0.386승이었다. 이것은 styrene-butadiene과 같이 수용액에 대한 용해도가 낮은 단량체의 유화중합에 관한 Smith-Ewart<sup>14</sup>이론의 case 2(식 7 및 8)때의 경우와 유사한 값(0.4승)을 나타냄을 알 수 있다.

$$N_p = k R_i^{0.4} (S)^{0.6} \quad (7)$$

$$R_i = 2f kd(I)^{0.4} \quad (8)$$

Table 3으로부터 KPS의 농도변화에 따라 입경은 감소하지만 입경분포에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

#### 전해질 농도의 영향

음이온 유화제를 사용한 유화중합에서 전해질이 첨가되면 수용액의 이온세기가 변하므로 라텍스 입자들의 표면전하들의 반발력에 의한 안정성이 감소되어 입자경이 증가한다고 알려져있다. 유화제, 개시제 및 단량체의 농도를 일정하게 유지하고 buffer의 작용을 하는  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 를 전해질로 첨가한 경우 입경, 입경분포 및 입자수밀도의 변화가 Table 4에 나타나있다. Table 4로부터  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 의 농도가 증가함에 따라 입경은 증가하지만 입경분포는 단분산성을 나타냄을 알 수 있다.

Table 3. Effect of Initiator Concentration on the Particle Size and Particle Size Distribution of Polymer Particles on Styrene-Butadiene Copolymerization

| Ingredient                                  | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| KPS                                         | 0.488 | 0.560 | 0.700 | 0.840 | 0.980 | 1.120 |
| SBS                                         | 0.128 | 0.160 | 0.200 | 0.240 | 0.280 | 0.320 |
| $[KPS] \times 10^{-2}$ ml/1H <sub>2</sub> O | 1.601 | 2.004 | 2.510 | 3.017 | 3.523 | 4.036 |
| $\bar{D}$ , z ave. (°A)                     | 1420  | 1396  | 1368  | 1342  | 1321  | 1296  |
| U ( $\bar{D}_w/\bar{D}_n$ )                 | 1.06  | 1.07  | 1.06  | 1.05  | 1.07  | 1.05  |
| $N_p \times 10^{15}$ / ml H <sub>2</sub>    | 2.370 | 2.502 | 2.606 | 2.838 | 3.184 | 3.373 |

\* Polymerization condition : butadiene/styrene/DBS-Na/NP-20/ $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ /TDDM=32.0/48.0/0.8/2.4/0.56/0.16/ (dry base, TSC=45%)

**Table 4.** Effect of Eledtrolyte Concentration on the Size and Distribution of Polymer Paticles on Styrene-Butadiene Copolymerization

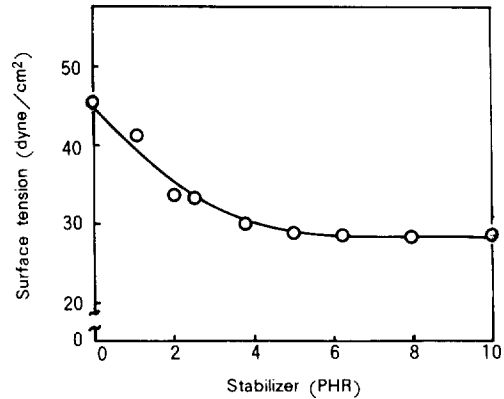
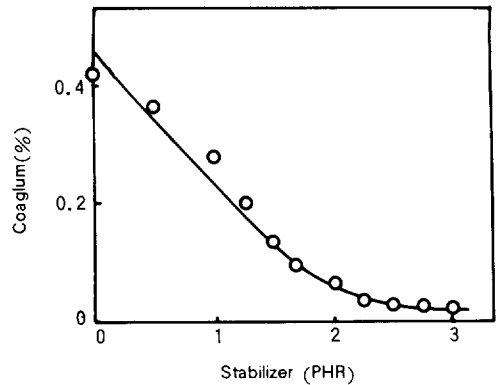
| Ingredient                                                              | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|-------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] \times 10^2 \text{ mol}/1\text{H}_2\text{O}$ |      | 0.82 | 1.23 | 1.64 | 2.05 | 2.47 |
| D. z ave. ( $^{\circ}\text{A}$ )                                        | 1180 | 1215 | 1315 | 1346 | 1370 | 1434 |
| U ( $\overline{\text{Dw}}/\overline{\text{Dn}}$ )                       | 1.05 | 1.07 | 1.05 | 1.05 | 1.06 | 1.06 |
| $\text{Np.} \times 10^{15}/\text{ml H}_2\text{O}$                       | 3.67 | 3.56 | 3.37 | 2.95 | 2.47 | 2.17 |

\* polymerization condition: butadiene/styrene/DBS-Na /NP-20/TDDM/KPS/SBS=32.0/48.0/0.96/2.4/0.16/0.56/0.16 (dry base, TSC=45%)

#### 라텍스의 안정화 및 입경조절

Styrenene-butadiene의 유화중합시 입경 및 입경분포에 영향을 미치는 인자 및 중합거동을 고찰하였으므로 시멘트 mortar의 혼합시 중요한 성질들을 검토하기로 하였다. 시멘트 혼합용 라텍스로서 요구되는 중요한 성질들로서는 시멘트 mortar와의 기계적 혼합시 전단응력에 견딜수 있는 라텍스의 안정성과 라텍스를 혼합한후 시멘트가 나타내는 역학적 성질에 영향을 주는 인자인 라텍스의 입경 및 입경분포의 조절을 들 수 있다. 중합반응후 라텍스의 안정을 증가시키기 위해 안정제로서 nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol 계 비이온 유화제(NP-10)를 첨가하였을때 표면장력의 변화를 Fig. 3에, 또 Maron tester를 이용한 라텍스의 기계적 안정도(잔류 coagulum의 량으로 나타낸)를 Fig. 4에 각각 나타내었다.

두 그림으로부터 안정제(NP-10)를 약 2~2.5 PHR(parts per hundred rubber) 첨가할 때 라텍스 입자들의 soap coverage가 포화점에 이르게 되어 기계적 안정성이 평형치에 도달함을 알 수 있다. 라텍스의 입경 및 입경분포는 시멘트 겔 matrix의 중공구조에 film 및 strand의 형성에 관여하므로 라텍스가 혼합된 콘크리트의 역학적 성질 및 시멘트 mortar의 작업성에 영향을 준다. Dennis<sup>5</sup>에 의하면 SBR라텍스의 경우 시멘트 혼화용으로는 입경이 0.15 micron부근에서 최적성질이 나타난다

**Fig. 3.** Effect of added stabilizer content on surface tension of latex particles obtained by copolymerization of styrene and butadiene.**Fig. 4.** Effect of added stabilizer content on mechanical stability of latex particles obtained by copolymerization of styrene and batadiene.

고 보고하였다. 입경분포는 큰 입자와 작은 입자가 섞인 입경분포가 넓은 것이 바람직하다. 이것은 시멘트 겔 matrix의 중공구조에 라텍스 입자가 분포될 확률을 증가시켜 굽힘강도, 접착강도와 같은 역학적 성질을 증가시켜줄 뿐 아니라, 큰 입자의 존재는 라텍스 자체의 점도를 저하 시키므로 시멘트 mortar의 작업성(trowellability)을 향상시키기 때문이다. 이러한 입경 및 입경분포 조절을 위한 반응조건 및 생성된 라텍스의 입경, 입경분포가 Table 5 및 Fig. 5에 나타나 있다. 이

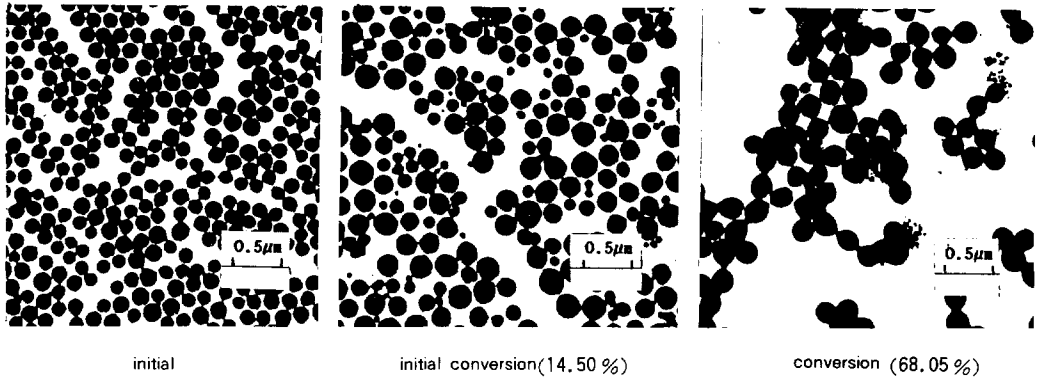


Fig. 5. TEM photographs of added emulsifier on different conversion level.

Table 5. Effect of Added Emulsifier at Different Conversion Level on Styrene-Butadiene Copolymerization

| Ingredient                                            | 1       | 2      | 3      |
|-------------------------------------------------------|---------|--------|--------|
| Initial Charge Part                                   |         |        |        |
| Butadiene                                             | 32.0    | 32.0   | 32.0   |
| Styrene                                               | 48.0    | 48.0   | 48.0   |
| DBS-Na                                                | 0.48    | 0.48   | 0.48   |
| NP 20                                                 | 1.60    | 1.60   | 1.60   |
| NA <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O | 1.2     | 1.2    | 1.2    |
| TDDM                                                  | 0.16    | 0.16   | 0.16   |
| KPS                                                   | 0.56    | 0.56   | 0.56   |
| SBS                                                   | 0.16    | 0.16   | 0.16   |
| DI Water                                              | 97.53   | 97.53  | 97.53  |
| Increment Charge Part                                 |         |        |        |
| NP 20                                                 | 1.2     | 1.2    | 1.2    |
| DI Water                                              | 6.8     | 6.8    | 6.8    |
| Total                                                 | 189.69  | 189.69 | 189.69 |
| Inc. Charge Point( % )                                | Initial | 14.50  | 68.05  |
| $\overline{Dn}$ (°A)                                  | 1297    | 1708   | 1993   |
| $U(\overline{Dw}/\overline{Dn})$                      | 1.104   | 1.300  | 1.062  |
| $Np \times 10^{14}/ml H_2O$                           | 19.40   | 8.23   | 5.64   |

들로 부터 라텍스입자의 넓은 입경분포를 얻기위해서는 nucleation stage가 끝나기전인 중합수율 14.5% 이하에서 유화제를 분산 첨가하는것이 효과적임을 알 수 있다. 또 입경( $\overline{Dn}$ ) 및 입자수 밀도( $N_p$ )는 초기 유화제의 농도에 의존함을 알 수 있다.

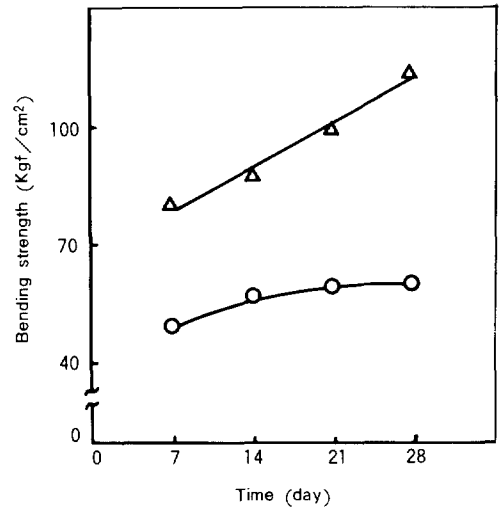
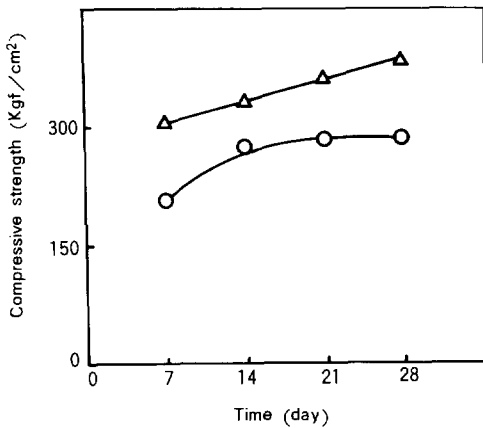


Fig. 6. Effect of added latex emulsion on bending strength with time; mixed ratio (portland cement/sand/latex emulsion/water=100/300/15/45, dry base); added L'X(Δ), none(○).

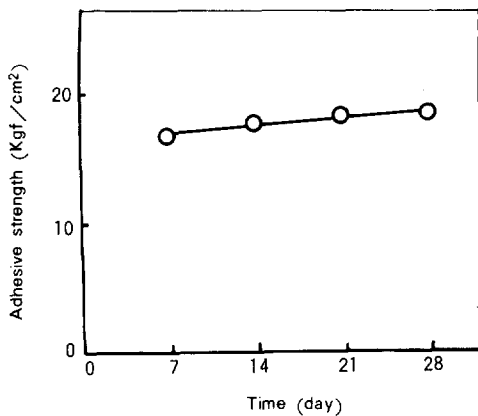
#### 라텍스 혼합 시멘트 Mortar의 물성

안정제를 첨가한 라텍스를 Portland 시멘트 : 모래 : 라텍스 : 물 = 100 : 300 : 15 : 45의 비율로 혼합한 시멘트 mortar를 mold에 넣어 시편을 제작하고 양생시간에 따른 굽힘강도(Fig. 6), 압축강도(Fig. 7) 및 접착강도(Fig. 8)의 변화를 나타내었다.

그림으로부터 라텍스 혼합 시멘트 mortar들이



**Fig. 7.** Effect of added latex emulsion on compressive strength with time ; mixed ratio (portland cement/sand/latex emulsion/water=100/300/15/45, dry base) ; added L'X(△), none(○).



**Fig. 8.** Effect of added latex emulsion on adhesive strength with time ; mixed ratio (portland cement/sand/latex emulsion/water=100/300/15/45, dry base) ; added L'X(○).

라텍스를 첨가하지 않는 경우보다 역학적 성질들이 향상됨을 볼 수 있다. 특히 철판에 대한 접착 강도는 라텍스를 첨가하지 않은 경우 철판에 접착이 되지 않는 데 비해 현격히 증가됨을 볼 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. R. Ditmar, B. Pat., 214224 (1923).
2. P. F. Sanders, US Pat., Re. 28722 (1976).
3. J. Peters, R. D. Vandell, and R. D. Eash, US Pat., 4086201 (1978).
4. R. D. Eash, US Pat., 4202809 (1980).
5. Y. Ohama, H. Ibe, H. Miner, and K. Kato, *Rubber Chemistry and Technology*, **37**, 758 (1964).
6. R. Dennis, *Chemistry and Industry*, Aug., 505 (1985).
7. M. S. Juang and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Sci.*, **14**, 2089 (1976).
8. Y. Ohtsuka, H. Kawaguchi, and Y. Sugi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1637 (1981).
9. G. G. Greth and J. E. Wilson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 135 (1961).
10. H. Ono, E. Jidai, and A. Fuiji, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2020 (1975).
11. I. Piirma and M. Chang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 489 (1982).
12. J. T. Davies, *Pro. Int. Congr. Surface Activity, 2nd Vol 1*, p426, Butterworth, London (1957).
13. 高橋越民, 難波義郎, 小池基生, 小林正雄 : 界面活性劑 Handbook, 工學圖書日本, 1974, p182.
14. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).