

탄성체로 개질된 아스팔트의 물리적 특성

이 상 진* · 이 승 진 · 이 진 국

부산대학교 고분자공학과, *생산기술연구소

Physical Characteristics of Elastomer Modified Asphalt

S. J. Lee*, S. J. Lee and J. K. Lee

Dept. of Polymer Sci. and Eng., and

*Research Institute of Ind. Tech., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

ABSTRACT

The objective in this study was investigated temperature susceptibility and low temperature fracture of rubber modified asphalt. A chlorinated polyethylene elastomer, Tyrin CM0730, was added to 200/300 grade asphalt with 3.0 and 5.0wt% to improve compatibility. The elastomer modified asphalts were analyzed for temperature susceptibility relating to penetration index(PI) and penetration-viscosity number(PVN) as well as low temperature fracture relating to fracture energy (G_{IC}). These indices were obtained from the measurements of penetration, viscosity, failure load and modulus. The addition of small amounts of elastomer to the asphalt resulted in a significant increase of both the PI and PVN over an unmodified asphalt. Also, the fracture energy increased with the addition of elastomer to asphalt. These significant improvement at both the high and low temperature result in enhanced performance.

I. 서 론

아스팔트는 일반적으로 저온에서 탄성고체(elastic solid)로, 고온에서 점성액체(viscous liquid)로서의 특성을 갖는 열가소성 물질이다. 이러한 아스팔트 특성은 재료로서 사용할 때 저온에서 stress cracking 을, 고온에서 plastic deformation 경향을 나타내기 때문에 성능을 개선시킬 필요성이 있다. 따라서 이와 같은 아스팔트 물성의 개선은 고분자 재료를 사용하여 개질시키는 방법이 가장 효과적이라 할 수 있다.

고분자 재료, 특히 고무로서 개질시킨 아스팔트는 이미 1902년 프랑스에서 처음으로 도로 포장용 재료의 바인더로 사용한 이래 그 기술 또한 비약적으로 발전하여 왔다. 고분자 개질 아스팔트는 저온에서 탄력성과 유연성을 부여시키면서 기계적 물성도 향상되어 사용온도 범위가 매우 넓어졌다. 이러한 이유에서 고분자 개질 아스팔트는 도로 포장재료의 바인더로 사용할 때 저온에서 파괴 수명의 연장, stripping 저항성의 증가, 고온에서 stiffness 증가로 인한 내균열성 rutting 현상의 감소등 현저히 물성이 향상된다고 많

은 연구자들이 보고하고 있다.¹⁻³⁾

아스팔트 바인더의 물성 개선을 위하여 사용되는 고분자 재료는 크게 2종류, 즉 elastomer와 plastomer로 분류할 수 있다. elastomer는 일반적으로 바인더의 탄력성과 유연성을 부여시키는 반면 plastomer는 안정성과 stiffness를 향상시킨다⁴⁾. styrene-butadiene-styrene(SBS) 공중합체는 현재까지 가장 광범위하게 아스팔트 개질에 사용되는 고분자 재료중 하나로서 바인더의 온도에 대한 영향을 감소시키는데 효과적이라고 Kraus는 보고하였다⁵⁾. 고분자 개질 아스팔트의 온도에 따른 영향(온도 의존성)은 고분자 재료를 바인더로 사용할 때 그의 물리적 특성을 결정하는데 대단히 중요한 인자가 된다. 따라서 Leung 등은 여러 온도 범위에서 아스팔트 바인더의 온도에 대한 의존성을 고찰하여 보고하였다⁶⁾.

수많은 연구자들이 고분자 개질 아스팔트의 제조와 물성에 관한 연구보고와 특허 등을 통하여 고분자 개질 아스팔트의 장점을 발표하였으며 현재에도 지속적인 연구를 활발히 수행하고 있다⁷⁻¹⁰⁾. 이들 연구결과중 특히 LDPE를 고분자 개질체로 사용하여 제조된 개질 아스팔트인 Novophalt는 오스트리아의 Richard Felsing Corp.에서 개발되어 특허로 출원되었으며 상업적으로 응용되고 있는 대표적인 개질 아스팔트 바인더라고 할 수 있다¹¹⁾. 고분자 개질 아스팔트의 물리적 특성은 고분자의 성질, 고분자의 함량, 아스팔트의 물성 및 혼합방법 등에 의존한다.

본 연구는 지금까지의 연구결과를 토대로 아스팔트의 물성, 혼합방법 등을 일정하게 고정시키고 고분자의 성질과 함량을 변화시키면서 물성이 우수한 개질 아스팔트를 제조하는데 목적을 두었다. 물성의 우수성은 고분자의 성질과 함량에 따른 온도 의존성을 고찰함으로써 평가하였으며 특히 저온에서의 stress cracking에 대하여 고찰하였다.

II. 이론적 배경

온도 의존성은 온도변화에 따른 아스팔트의 점도와 밀도 변화를 평가하는 척도로서 아스팔트의 대단히 중요한 물성중 하나이다¹²⁾. 온도 의존성은 Pfeiffer와 van Doormaal이 제안한 penetration index(PI) 실험식으로부터 정량적으로 평가할 수 있다¹³⁾. 즉 일정 온도에서 penetration 값을 측정하여 측정온도에 따른 각각의 logarithm penetration 값을 plot하면 직선적 관계를 얻는다. 이때 이 직선의 기울기 (A)는 식 (1)으로부터 구할 수 있다.

$$A = \log \text{Pen. at } T_1 - \log \text{Pen. at } T_2 / (T_1 - T_2) \dots\dots\dots (1)$$

여기서 계산하여 구한 A는 다시 Pfeiffer 등이 제안한 $PI = (20 - 500A) / (1 + 50A)$ 실험식에 대입하여 PI 값을 결정하고 이 값으로부터 아스팔트의 온도 의존성을 평가한다. 또 다른 온도 의존성 평가는 McLeod가 제안한 penetration-viscosity number (PVN)가 있다¹⁴⁾. PVN은 25°C에서 측정된 penetration 값과 60°C 또는 135°C에서 측정된 점도 값을 McLeod의 실험식 즉 식 (2)인 $PVN = [(\log L - \log X) / (\log L - \log M)] \times (-1.5)$ 를 이용하여 계산하므로써 구할 수 있다. 여기서 X, L과 M은 다음과 같다.

$$X = \text{viscosity at } 135^\circ\text{C}$$

$$L = \text{viscosity at } 135^\circ\text{C for PVN of } 0.0$$

$$M = \text{viscosity at } 135^\circ\text{C for PVN of } -1.5$$

L과 M은 McLeod 25°C에서 측정된 135°C에서 측정된 penetration 값과 점도 값을 plot 하므로써 그 값을 각각 구할 수 있으나 보다 정확한 값을 얻기 위해서는 식 (3)으로부터 계산하여 구한다.

$$L = \log V = 4.258 - 0.7967 \log \text{Pen.} \dots\dots\dots (3)$$

$$M = \log V = 3.46289 - 0.61094 \log \text{Pen.}$$

여기서 V는 135°C에서의 측정된 점도 값이며 Pen.

은 25°C에서 측정된 penetration 값이다.

일반적으로 낮은 PI와 PVN 값을 갖는 아스팔트일 수록 높은 온도 의존성을 나타내며 높은 온도 의존성을 갖는 아스팔트 일 수록 저온에서 취화하여 stress cracking되는 경향이 심하다.

III. 실험

1. 실험재료

본 연구에서 사용한 아스팔트는 Esso Petroleum사의 연질 200/300 grade를 사용하였으며 개질제인 고분자는 Dow chemical사의 Tyrin CM0730 elastomer를 사용하여 실험하였다. Tyrin CM0730은 chlorinated polyethylene으로 그의 물성을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 한편 아스팔트와 개질제의 혼합반응을 위한 촉매로서 Aldrich Chemical사의 $AlCl_3$ 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다.

Table 1. Physical Properties of Tyrin CM0730

Physical properties	Values
Chlorine content (%)	30
Mooney viscosity, $ML_{1+4}(121^\circ C)$	8
Residual crystallinity (%)	<2
Specific gravity	1.13
Tensile strength (psi)	2600
200% Modulus (psi)	1400
Ultimate elongation (%)	800
Hardness, Shore A	75

2. 고분자 개질 아스팔트의 제조

고분자 개질 아스팔트의 제조는 먼저 Polytron mixer(Brinkman Instruments), heating mantle이 부착된 1.5 l 반응기에 500±10g의 200/300 grade 아스팔트를 넣고 서서히 가열 교반시켜 완전히 용용시

킨다. 아스팔트가 완전히 용용되었을 때 촉매인 $AlCl_3$ 를 넣고 0.5wt% 가하고 계속적으로 개질제인 Tyrin CM0730을 아스팔트에 대하여 3.5wt% 및 5.0wt% 를 서서히 소분하여 가하면서 충분히 반응혼합시켰다. 이때 혼합반응 조건은 4000±100rpm의 교반속도로 190±5°C의 온도에서 최대반응시간을 4시간으로 하였다. 혼합반응이 종결된 후 제조된 개질 아스팔트 시료는 물성측정을 위하여 측정방법에 따라 처리하여 사용하였다.

3. Penetration 및 점도의 측정

Penetration의 측정은 penetrator(Koehler Instruments)를 사용하여 ASTM D5 규격에 따라 적어도 5회 이상 반복하여 penetration을 측정하였으며 평균 값을 개질 아스팔트의 penetration 값으로 결정하였다. 점도의 측정은 coaxial cylinder geometry thermoset RTV(Brookfield Eng. Lab.)를 사용하여 역시 적어도 5회 이상 반복하여 점도를 측정하였으며 그의 평균값을 점도 값으로 결정하였다. 한편 개질 아스팔트의 온도 의존성에 대한 평가를 위하여 penetration index 및 penetration-viscosity number 값은 이들 penetration 및 점도 값을 이용하여 이론적 배경에서 기술한 Pfeiffer와 McLeod 등이 제안한 실험식으로부터 계산하여 결정하였다^{13,14}.

4. Low temperature fracture의 측정

저온파괴시험을 위한 시편은 완전히 용용되어진 아스팔트 및 개질 아스팔트를 silicone mold에서 성형시킨 다음 냉장고에서 적어도 12시간 이상 냉각시켜 제조하였다. 이렇게 제조된 각각의 성형시편은 액체 질소 chamber에서 ASTM D-790 규격에 따라 three point bending 시험을 통하여 측정하였으며 이때 측정조건은 -20°C 온도에서 loading rate를 0.01mm/sec로 일정하게 하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. Penetration 및 점도의 변화

개질에 사용된 아스팔트와 elastomer는 각각 연질의 200/300 grade와 chlorinated polyethylene elastomer(Tyrin CM0730)로 고정시키고, 단지 elastomer의 함량을 3.0wt%와 5.0wt%로 변화시키면서 하였다. 한편 개질반응에서 촉매로 AlCl₃를 0.5wt% 첨가하였는데 이는 아스팔트와 개질제인 elastomer의 화학적 결합을 시키기 위하여 첨가하였다. 화학적 결합은 아스팔트에 고무가 grafting되어 분자량의 증가로 판단되어지며 이러한 사실은 아스팔트 및 개질 아스팔트의 GPC 측정결과로부터 확인할 수 있었다.

Table 2와 3에 penetration과 점도의 측정결과를 정리하였다. elastomer인 Tyrin CM0730으로 개질시

킨 아스팔트의 penetration은 개질전 아스팔트에 비하여 감소하는 경향을 보이는 반면 점도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 사실은 역시 아스팔트와 개질제의 화학적 결합에 기인한 분자량의 증가로 판단된다.

일반적으로 개질 아스팔트의 물리적 특성은 아스팔트의 물성, 고분자 개질제의 성질 및 고분자의 함량에 의존한다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 아스팔트 물성과 고분자의 성질은 고정시키고 혼합반응 시간과 고분자 개질제의 함량에 따른 penetration과 점도의 변화를 Fig. 1부터 Fig. 4에 각각 도시하였다.

결과에 의하면 혼합반응시간은 고분자 함량에 무관하게 penetration과 점도는 영향이 없는 것으로 나타나고 있으나 고분자 개질제의 함량이 증가하면 penetration과 점도는 각각 증가하는 경향을 나타내고 있

Table 2. Penetration data for asphalt and polymer modified asphalts

Asphalt	Materials			Log penetration				
	Cat.	Modifier (polymer)	Mixing Time(hr)	Temperature(°C)				
				10	20	25	30	40
200/300	—	—	—	1.820	2.116	2.276	2.420	—
	AlCl ₃ (0.5%)	—	2	1.667	1.914	2.059	2.230	—
			4	1.562	1.857	2.004	2.170	—
		Tyrin CM0730(3%)	2	1.580	1.903	2.029	2.041	2.204
			4	1.505	1.801	1.875	2.041	2.204
		Tyrin CM0730(5%)	2	1.512	1.774	1.848	1.991	2.141
			4	1.470	1.760	1.857	1.994	2.160

Table 3. Viscosity data for asphalt and polymer modified asphalts

Asphalt	Materials			Log viscosity			
	Cat.	Modifier (polymer)	Mixing Time(hr)	Temperature(°C)			
				80	100	120	135
200/300	—	—	—	3.771	3.097	2.602	1.813
	AlCl ₃ (0.5%)	—	2	4.051	3.398	2.778	2.477
			4	4.161	3.447	2.903	2.544
		Tyrin CM0730(3%)	2	4.415	3.633	3.097	2.498
			4	4.820	3.978	3.398	3.041
		Tyrin CM0730(5%)	2	5.000	4.176	3.556	3.176
			4	5.146	4.322	3.681	3.279

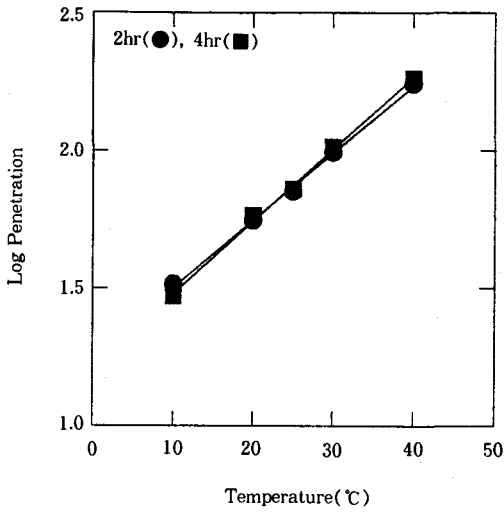


Fig. 1. Log penetration as a function of temperature for Tyrin CM0730(5%) modified 200/300 asphalt after different reaction time.

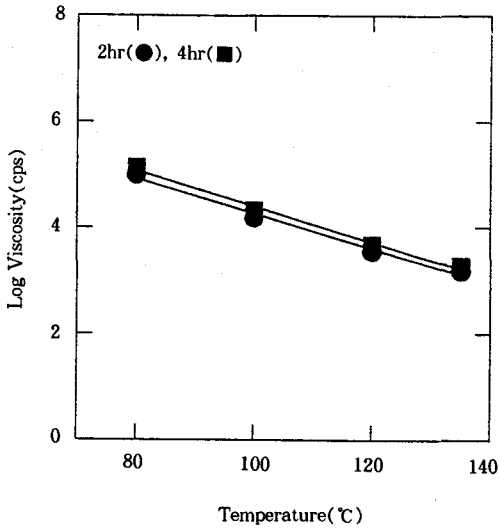


Fig. 2. Log viscosity as a function of temperature for Tyrin CM0730(5%) modified 200/300 asphalt after different reaction time.

다. 이러한 사실은 이미 앞에서 고찰하였던 분자량의 증가와 보강효과에 기인한다. 한편 개질 아스팔트의 온도 의존성은 penetration 및 점도의 온도 변화에 따른 변화율이 적을 수록 우수하다. 따라서 Fig. 3과

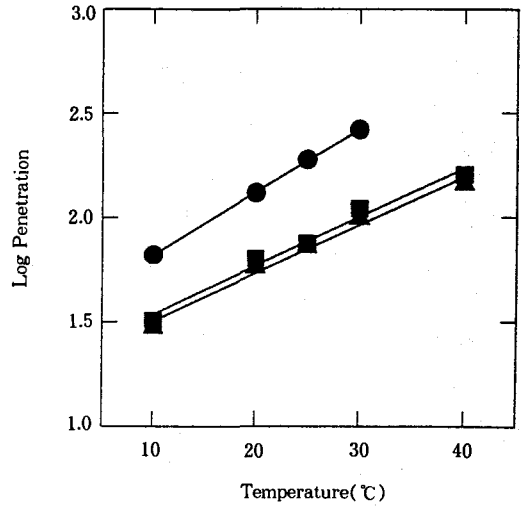


Fig. 3. Log penetration as a function of temperature for asphalt and modified asphalts(4hr reaction) : 200/300(●), 200/300+AlCl₃+Tyrin CM0730(3%)(■), 200/300+AlCl₃+Tyrin CM0730(5%)(▲).

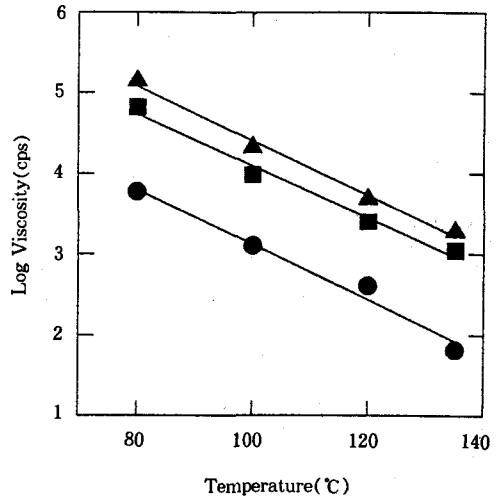


Fig. 4. Log viscosity as a function of temperature for asphalt and modified asphalts(4hr reaction) : 200/300(●), 200/300+AlCl₃+Tyrin CM0730(3%)(■), 200/300+AlCl₃+Tyrin CM0730(5%)(▲).

Fig 4에서와 같이 개질 아스팔트의 온도변화에 다른 변화율이 아스팔트에 비하여 적다는 사실로부터 개질

아스팔트의 온도 의존성이 적다는 것을 입증할 수 있으며 뒤에서 논의되는 PI 및 PVN 값으로부터 보다 확실하게 확인된다.

2. Temperature susceptibility

Temperature susceptibility는 아스팔트나 개질 아스팔트의 기본적인 물리적 특성을 결정하는 중요한 인자로서 PI 또는 PVN 값으로서 정량적으로 평가할 수 있다. 이들 지수는 penetration 및 점도의 측정값으로부터 계산하여 결정한다. chlorinated polyethylene elastomer(Tyrin CM0730)로 개질된 아스팔트의 PI 및 PVN 값을 Table 4에 정리하였다. 혼합반응시간에 따른 PI 및 PVN 값은 다소간의 진폭은 있으나 거의 일정한 값을 갖는 경향을 나타내고 있다. 그러나 개질제의 함량이 3.0wt%에서 5.0wt%로 변화함에 따라서 PI는 변화가 없는 반면에 PVN은 큰 폭으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 PI나 PVN 값이 낮으면 낮을수록 온도 의존성이 크며 저온에서 취화하여 stress cracking하는 경향이 심하다. 따라서 개질 아스팔트의 PI와 PVN이 증가하는 경향으로부터 저온 stress cracking 저항성은 현저히 개선되었음을 알 수 있다.

Table 4. PI and PVN data for asphalt and polymer modified asphalts

Materials				PI ^{a)}	PVN ^{b)}
Asphalt	Cat.	Modifier (polymer)	Mixing Time(hr)		
200/300	-	-	-	+1.98	-2.45
	AlCl ₃ (0.5%)	-	2	+2.10	-0.51
		-	4	+1.98	-0.41
		Tyrin	2	+3.48	+0.51
		CM0730(3%)	4	+3.73	+0.93
		Tyrin	2	+3.54	+1.29
		CM0730(5%)	4	+2.99	+1.67

a) PI : Penetration index

b) PVN : Penetration viscosity number

3. 저온 파괴 특성

Low temperature fracture의 시험으로 측정된 data를 이용하여 fracture toughness(K_{IC})와 fracture energy(G_{IC})를 얻은 결과로부터 개질 아스팔트의 저온 파괴 특성을 평가하였다^{15,16}. 측정된 fracture stress, bending beam moduli, beam dimension 등으로부터 계산된 K_{IC}와 G_{IC}를 각각 Table 5에 정리하여 표시하였다. elastomer를 첨가하여 개질시킨 아스팔트가 개질전의 아스팔트에 비하여 특히 저온에서 그 성능이 대단히 우수한 것으로 나타났다. 200/300 grade 아스팔트의 fracture energy 값은 6.0J/m²로서 이는 저분자량의 elastic solid의 취화 굴절의 값과 비슷하다. 그러나 Tyrin CM0730으로 개질시킨 아스팔트의 경우는 그 값이 고분자의 함량이 3.0wt%에서는 19.9J/m², 5.0wt%에서는 45.4J/m²로 큰 폭으로 증가함으로써 취화 굴절 저항성이 향상되었음을 현저히 나타내고 있다. 이러한 사실은 개질제가 아스팔트상에 용해되고 또한 고분자량화로 인한 취화 굴절을 억제하는데 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 개질 아스팔트의 fracture는 개질전 아스팔트에 비하여 높은 응력의 수준에서 일어나게 된다.

Table 5. Low temperature fracture data for asphalt and polymer modified asphalts

Asphalt	Modifier (polymer)	Modulus [GPa]	K _{IC} [kNm ^{-1.5}]	G _{IC} [Jm ⁻²]
200/300	-	0.45 ± 0.03	50.4 ± 2.9	6.0 ± 0.9
	Tyrin CM0730(3%)	0.54 ± 0.03	101.2 ± 7.6	19.9 ± 3.5
	Tyrin CM0730(5%)	0.35 ± 0.07	133.8 ± 12.0	45.4 ± 8.2

Values are given with 90% confidence interval.

V. 결 론

Chlorinated polyethylene elastomer를 사용하여 AlCl₃ 촉매하에서 연질의 200/300 grade 아스팔트를

개질시켰다. 온도 의존성은 penetration index와 penetration-viscosity number 값으로 평가하였다. 고분자 개질 아스팔트의 PI 및 PVN 값이 개질전 아스팔트에 비하여 증가하고 있는 사실로부터 저온에서 stress cracking 되는 경향이 현저히 감소함을 알 수 있었다.

한편 저온 파괴 특성은 fracture energy(G_{IC}) 값으로부터 평가하였다. 고분자 개질 아스팔트는 개질전 아스팔트에 비하여 fracture energy가 큰 쪽으로 증가하였으며 따라서 저온 파괴 특성이 현저히 개선되었음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 개질제의 grafting에 의해 아스팔트의 분자량이 증가되어 저온에서 취화 균열을 억제하는데 기인한다.

감 사

본 논문은 The 6th International Seminar on Elastomer에 발표된 논문의 일부이며, 본 연구는 부산대학교 기성회 재원 연구비로 수행되어진 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. N. King, H. W. Muncy, and J. B. Prudhomme, Proceedings, 55, 519 Association of Asphalt Paving Technologists (1986).
2. J. L. Goodrich, *Asphalt Paving Technology*, 57, 116 (1988).
3. J. W. Button, D. N. Little, Y. Kim, and J. Ahemed, *Asphalt Paving Technology*, 56, 62 (1987).
4. G. King and H. King, "Polymer modified asphalts-an overview", ed. S. P. Lahue, 240, American Society of Chemical Engineers (1986).
5. G. Kraus, *Rubber Chemistry and Technology*, 55, 5, 1389 (1982).
6. S. C. Leung and K. O. Anderson, Transportation Research Record, 1115, 23 (1987).
7. A. Madella, F. Le Bourlot, and B. Brule, Proceedings, International Symposium, Chemistry of Bitumens, Volume II (1991).
8. L. Zanzotto, D. Foley, C. E. Rodier, and R. D. Watson, Proceedings, 32, 82, Canadian Technical Asphalt Association (1987).
9. K. O. Anderson, S. R. Hussain and D. G. Jardine, Proceedings, 34, 292, Canadian Technical Asphalt Association (1989).
10. R. L. Terrel and J. L. Walter, Proceedings, 55, 482, Association of Asphalt Paving Technologists (1986).
11. G. Biegenzien, U. S. Patent, 4, 314, 921, A, 9 Feb. (1982).
12. F. L. Roberts, P. S. Kandhal, E. R. Brown, D. Y. Lee, and T. W. Kennedy, NAPA Education Foundation, Lanham, Maryland (1991).
13. J. P. Pfeiffer and P. M. van Doormall, *J. Inst. Petroleum Engineers*, 22, 414 (1936).
14. N. W. McLeod, *J. Testing and Evaluation*, 4, 275 (1976).
15. D. Brock, Elementary Engineering Fracture Mechanics, 3rd ed., The Hague, 171 (1982).
16. A. J. Kinloch and R. J. Young, Fracture Behaviour of Polymers, Elsevier Appl. Sci., New York (1983).