

## 아스팔트용 반응성 고분자 개질제 합성 및 적용: 2. 적용

황기섭 · 이종철 · 장석수\* · 이승한\* · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, \*계명대학교 토목공학과

(2007년 8월 24일 접수, 2007년 10월 3일 채택)

### Synthesis and Application of Reactive Polymer Modifiers for Asphalt: 2. Application

KiSeob Hwang, JongCheol Lee, SuckSoo Jang\*, SeungHan Lee\*, and KiRyong Ha†

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University,*

*Dalseo, Deagu 704-701, Korea*

*\*Department of Civil Engineering, Keimyung University,*

*Dalseo, Deagu 704-701, Korea*

*(Received August 24, 2007; Accepted October 3, 2007)*

**초록 :** 도로포장용 아스팔트의 성능을 개선하기 위하여 유화중합법으로 여러 가지 조성의 반응성 고분자 개질제들을 합성하여 아스팔트와 혼합 후 성능을 시험 분석하였다. 합성된 고분자 개질제들을 아스팔트와 혼합 후 시차주사열량계(DSC)로 아스팔트의 열적 특성 변화를 측정하였고, 형광현미경으로 개질제들의 아스팔트에 대한 분산 상태를 확인하였다. 또한 각각의 개질제들을 아스팔트에 대하여 2% 혼합하여 침입도를 측정하였으며, 개질 아스팔트의 동적 안정도와 영구 변형 속도를 측정하기 위하여 개질제 각각을 아스팔트에 대하여 1%씩 혼합하여 wheel tracking 실험을 수행하였고, 그 중 가장 성능이 좋은 개질제 6번을 1.0, 1.5, 2.0% 혼합 후 wheel tracking 실험을 실시하였다. 이러한 침입도와 wheel tracking 실험에서 6번 개질제가 가장 좋은 성능을 나타내었으며, 이는 개질제의 MMA 부분이 styrene 부분보다 개질제의 성능 향상에 더 많은 기여를 하는 것으로 판단된다.

**Abstract :** This study is on the performance analysis of modified asphalts which were prepared by mixing the asphalt with polymer modifiers of varying compositions which were synthesized by the emulsion polymerization method. Thermal properties of mixed asphalt were investigated by DSC (differential scanning calorimetry), and dispersion of modifiers in asphalt was investigated by the fluorescence microscope. Dynamic stability and permanent deformation velocities of mixed asphalt were investigated by wheel tracking measurements. Modifier 6 showed the best results in both penetration test and wheel tracking measurement among investigated modifiers, which supports MMA(methyl methacrylate) moiety in modifiers plays better contribution for the enhancement of asphalt performance than styrene moiety does.

**Keywords :** modifier, modified asphalt, wheel tracking, penetration.

## 서 론

아스팔트에는 포화탄화수소, 방향족 탄화수소, 수지, 그리고 아스팔텐(asphaltene)이 함유되어 있는 것으로 알려져 있으며<sup>1,2</sup> 아스팔트는 점탄성과 결합성질이 매우 좋은 물질로 알려져 있어 포장용으로 폭넓게 사용되고 있다.<sup>3,4</sup> 그러나 최근 교통체증의 증가와 무거운 하중의 차량들이 도로 위를 달리게 됨에 따라 아스팔트의 성능을 개선할 필요성이 증대되었다.<sup>2</sup> 아스팔트의 포장 성능을 향상시키기 위한 고분자 개질 아스팔트(polymer modified asphalt, PMA)에 대하여 미국을 중심으로 여러 나라에서 오랜 기간 동안 연구되어 왔다.<sup>5</sup> PMA의 사용은 영구변형, 피로균열, 저온균열, 노화 등을 포함

하는 기능적 성질을 개선하는 것에 목적이 있다.<sup>6-8</sup> PMA의 성능은 아스팔트와 첨가되는 고분자의 특성과 양에 크게 의존하는 것으로 알려져 있으며,<sup>9</sup> PMA에 사용되는 고분자는 주로 탄성체나 열가소성 고분자들이다.<sup>10</sup>

기존의 고분자 개질제와 아스팔트를 물리적으로 혼합한 개질아스팔트는 시간이 지남에 따라 노화 현상으로 개질제와 아스팔트 간의 상분리 현상이 발생하기<sup>9,10</sup> 때문에, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 현재 상업적으로 널리 사용되는 styrene-butadiene-styrene(SBS) 블록 공중합체는 황과 함께 사용하여 상분리 문제를 극복하고 있다.<sup>11-13</sup> 우리는 이러한 문제점을 극복하기 위하여 반응성 단량체인 glycidyl methacrylate(GMA)를 개질제에 도입하여 아스팔트와 고분자 개질제들이 직접 반응할 수 있는 반응성 개질 아스팔트의 개발에 관하여 연구하였으며, 고분자 개질제들의 유화중합에 관한 내용

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

은 이미 발표한 바 있다.<sup>14</sup> 따라서, 이번 연구에서는 합성된 고분자 개질제들을 아스팔트에 첨가하여 아스팔트의 소성변형과 안정도 등의 성능실험을 수행하여 그 결과를 아래에 나타내었다.

### 실 험

**실험 재료.** 이전 연구에서<sup>14</sup> 유효 중합한 개질제들 중, 아스팔트와 상용성이 우수한 개질제 6, 8, 9 및 11번을 고분자 개질제로 사용하였고, 아스팔트는 SK 주식회사의 AP-5등급(연화점 51 °C)을 사용하였다. 합성 개질제들의 중합에 사용한 단량체 조성은 Table 1에 나타내었다.

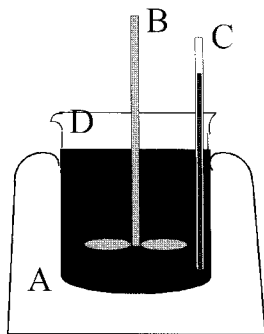
#### 실험 방법.

**개질제와 아스팔트의 혼합 및 반응.** 합성된 개질제 6, 8, 9 및 11번을 Figure 1에 나타난 바와 같이 500 mL 비이커에 아스팔트와 개질제의 총량을 350 g으로 일정하게 하고 전체 질량에 대하여 첨가되는 개질제의 양이 1%와 2%가 되도록 각각 첨가하였다. 개질제를 각각 3% 혼합한 개질 아스팔트들은 개질제들이 아스팔트 내에서 침전이 이루어졌는데, 이는 과량으로 투입된 개질제들의 GMA에 포함되어 있는 반응성 에폭시기가 아스팔트의 아스팔텐의 -COOH기와 화학반응에 의하여 가교가 과량 생성되어 혼합에도 불구하고 침전이 일어나는 것으로 판단된다. 첨가 방법은 180 °C에서 아스팔트를 완전히 용융시킨 후 3300 rpm으로 고속교반하면서 개질제를 약 5 g/min의 속도로 서서히 첨가하고 2시간 동안 계속 교반시켰다.<sup>4,8</sup>

**개질 아스팔트의 열분석.** TA instruments사(Model No.:2010)의 differential scanning calorimeter(DSC)로 각각의 개질제들을 각각 1%와 2% 혼합한 아스팔트 약 10 mg을 질소분위기에서 100 °C까지 빠르게 온도를 상승시켰다가 3분간 온도를 유지한 후 -50 °C까지 급냉한 다음 3분간 온도를 유지한 후 130 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 열분석을 실시하였다.

**Table 1. Composition of Monomers**

| Modifier # | GMA(g) | MMA(g) | Styrene(g) | Isoprene(g) |
|------------|--------|--------|------------|-------------|
| 6          | 15     | 195    | 0          | 90          |
| 8          | 15     | 105    | 90         | 90          |
| 9          | 30     | 90     | 90         | 90          |
| 11         | 15     | 90     | 105        | 90          |



**Figure 1.** Mixing of asphalt and synthesized polymer modifier (A: Heating Mantel, B: Stirrer, C: Thermometer, D: Asphalt).

**개질 아스팔트의 형광현미경 분석.** Zeiss사의 Axovert 200으로 시료에 대한 형광현미경 분석을 실시하였으며, 램프는 450 nm 파장의 빛을 내도록 필터를 사용하여 분석하였다. 각각의 개질 아스팔트는 개질제를 각각 1%와 2%를 혼합한 것으로 시료를 제작하였다. Slide glass 위에 완전 용융된 개질 아스팔트를 적당한 양으로 떨어뜨리고, 이 slide glass를 hot plate 위에 올려두고 온도를 180 °C로 가열한 다음 cover glass를 덮어 얇게 편다. 그리고 이 slide glass를 -15 °C 빠르게 냉각하여 시료로 사용하였다.<sup>3,8,9,11</sup>

**개질 아스팔트와 골재의 혼합.** 본 연구에 사용된 골재 배합비는 한 국산업규격(KS F 2349)의 표층용 혼합물의 배합 입도 중 19 mm 밀입도를 채택하여 골재의 배합비를 결정하고 이 비율로 제작하여 wheel tracking 시험에 사용하였다.

**개질 아스팔트와 AP-5의 침입도 측정.** 아스팔트의 굳기를 알아보기 위하여 침입도를 측정하였다. 침입도 값이 크면 연한 아스팔트를 나타내고, 침입도 값이 작으면 단단한 아스팔트를 나타낸다.

침입도 시험은 KS M 2252 “역청재료의 침입도 시험방법”에 의해서 측정하였으며, 침입도 시험용 샘플을 직경 5 cm, 깊이 4 cm의 알루미늄 캔에 넣어 실온에서 1시간 정도 방치한 후 측정 전 25 °C 유지되는 항온수조에 넣어 1시간 30분 후에 시험을 수행하였다. 시험은 100 g 하중을 5초 동안 재하하여 표준 침이 아스팔트에 수직으로 침입한 거리를 1/10 mm 단위로 나타내었다. 침입도 측정 시 침입도 측정하는 점이 시료 용기 주변에서 10 mm 이상 떨어진 점에서 시행하였으며 3회 측정하여 평균을 계산하였다.

**개질 아스팔트 콘크리트의 Wheel Tracking 시험.** 아스팔트의 변형량과 동적 안정도를 측정하기 위하여 아스팔트 콘크리트가 소성변형이 발생하는 최악의 조건을 인위적으로 만들어준 상태에서 wheel tracking 시험(하다코퍼레이션: SMC-0750S)을 실시하였다. Wheel tracking 시험을 통하여 변형량과 동적 안정도 시험결과를 얻을 수 있으며 시험 결과를 분석하면, 소성변형에 어느 정도 강한 혼합물인지 판단할 수 있다. 변형량 측정은 시험온도 65±0.5 °C에서 70±1 kg 차륜 접지압으로 분당 42±1회 통과하였을 경우의 변형량을 측정하였다. 동적 안정도는 주어진 온도, 하중, 통과 횟수 등을 준수하여 시험 결과가 1 mm 침하하는데 필요한 차륜 통과 횟수를 표시하는 것이다. 숫자가 높을수록 아스팔트 콘크리트는 소성변형에 강한 저항성을 지닌 것으로 판단된다.

### 결과 및 토론

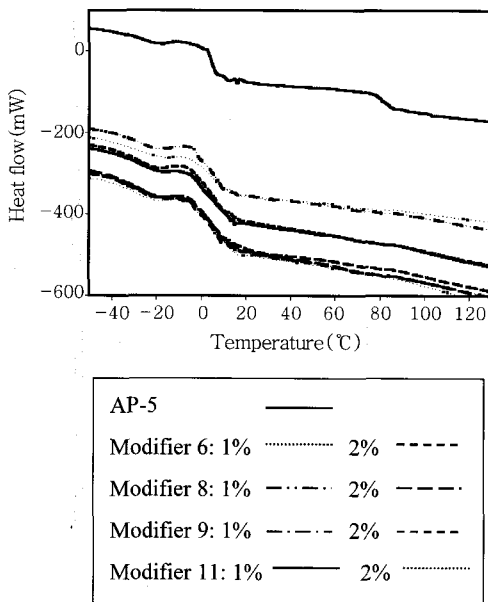
**개질 아스팔트의 열분석.** Figure 2의 AP-5 DSC 곡선에서 보면, AP-5는 두개의  $T_g$ (5 °C 및 82 °C)가 존재하는 것으로 보인다. 5 °C 근방에서 나타나는  $T_g$ 는 아스팔트의 여러 성분 혼합물 중 말텐(maltene)-아스팔텐의 interphase를 나타내고, 82 °C에서 나타나는  $T_g$ 는 아스팔텐 상을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>15</sup> 개질제가 혼합된 개질아스팔트의 DSC 곡선들도 Figure 2에서 보는 바와 같이 5 °C 부근에서  $T_g$ 를 나타내고 있다. 이는 개질제가 말텐-아스팔텐의 interphase에 영향을 끼치지 않아 5 °C의  $T_g$ 는 큰 변화가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

그러나 Figure 2에서 보면 아스팔트에 개질제 혼합으로 82 °C에서 나타나는  $T_g$ 의 heat flow 변화 값이 크게 줄어든 것은 아스팔텐

과 개질제의 상호 반응에 의한 아스팔텐의 화학 구조의 변화 때문으로 추측된다.

**개질 아스팔트의 형광현미경 분석.** Figure 3은 각각의 개질제들을 1% 혼합한 개질 아스팔트들에 대한 형광현미경 분석을 나타내고 있으며, 형광현미경 분석에서 검은 부분은 아스팔트이고, 밝은 부분은 개질제 영역이다. 분석결과 개질제들은 아스팔트 안에서 불연속상으로 존재하며 아스팔트의 침입에 의해 팽윤되어 있음을 알 수 있었다. 개질제가 2% 투입된 경우에도 아스팔트의 개질제에 대한 침투에 의해 똑같은 팽윤 현상을 나타내었다.

**개질 아스팔트의 침입도 측정.** 아스팔트의 강성을 측정하기 위하



**Figure 2.** DSC thermograms of AP-5 asphalt and modified asphalts.

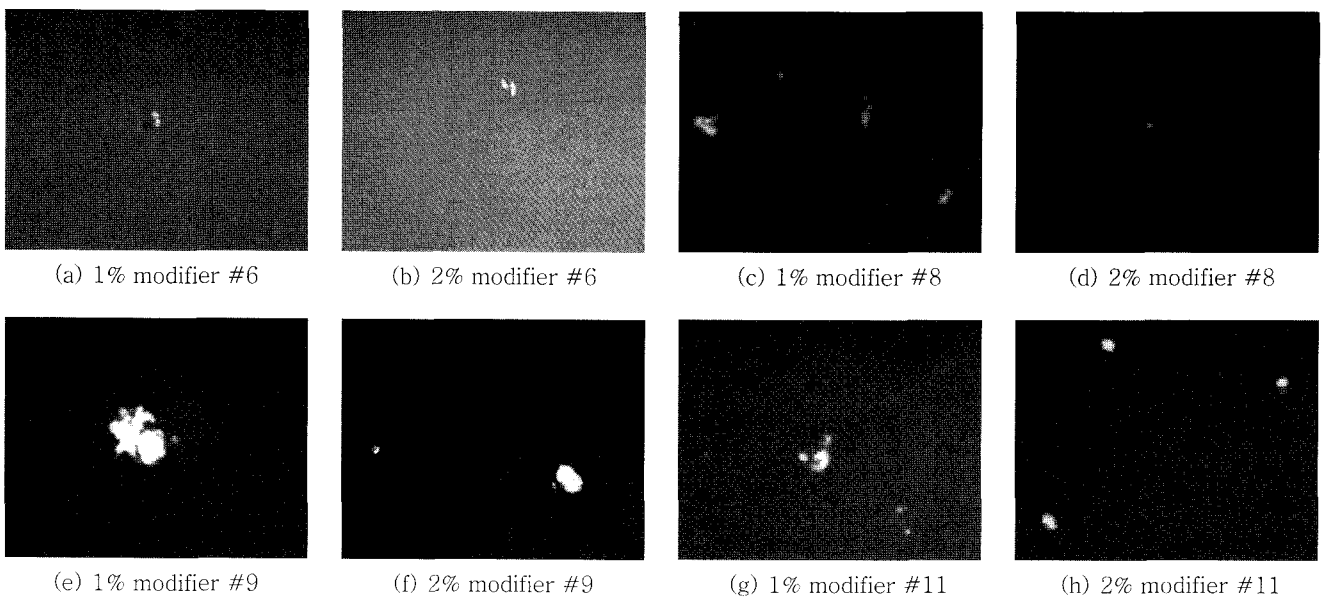
여 아스팔트에 대하여 2%의 개질제를 첨가하였을 때의 침입도 변화를 측정하여, 그 측정결과를 Table 2에 나타내었다. KS 규격은 65에서 85사이의 침입도를 가지는 아스팔트를 도로 포장에 사용하도록 권장하고 있으며, Table 2에 따르면 일반 AP-5는 침입도가 75로 나타났으며 개질 아스팔트는 70에서 77까지 나타나고 있다. 특히 개질제 6번을 2% 첨가한 개질 아스팔트의 침입도 값이 70으로서 가장 작은 값을 나타내었으며, 다른 개질 아스팔트들은 AP-5와 거의 같은 값들을 나타내었다.

**휠 트래킹 시험을 통한 동적 안정도와 영구변형 속도.** 개질제를 아스팔트에 혼합 후 개질된 아스팔트의 동적 안정도와 영구 변형 속도를 측정하기 위하여 wheel tracking 시험을 개질제 각각을 1% 혼합한 개질 아스팔트 및 AP-5 아스팔트에 대하여 비교 시험을 행하여 그 결과를 Table 3에 나타내었으며 그 결과를 이용하여 동적 안정도는 Figure 4에, 영구 변형 속도는 Figure 5에 그래프로 각각 나타내었다.

Table 3과 Figure 4에서 보면 개질제를 1% 혼합한 개질 아스팔트는 개질제를 혼합하지 않은 아스팔트인 AP-5의 동적 안정도 값인 2174 times/mm에서 5568 times/mm(개질제 6번), 4865 times/mm(개질제 8번), 4300 times/mm(개질제 9번) 및 3500 times/mm(개질제 11번)으로 증가하였고, Table 3과 Figure 5에서 보면 영구 변형 속도는 0.0193 mm/min에서 0.0076 mm/min(개질제 6번), 0.0087 mm/min(개질제 8번), 0.0098 mm/min(개질제 9번) 및 0.0120 mm/min(개질제 11번)으로 각각

**Table 2. Penetration Test Results of Modified Asphalt**

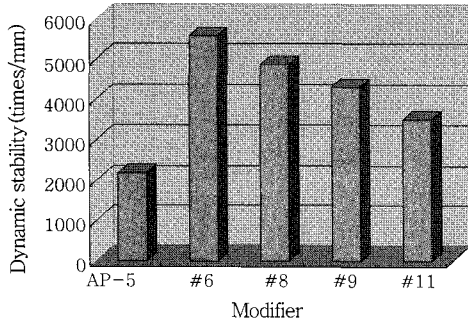
| Asphalt        | Result |
|----------------|--------|
| AP-5           | 75     |
| Modifier #6-2% | 70     |
| Modifier #8-2% | 75     |
| Modifier #9-2% | 77     |



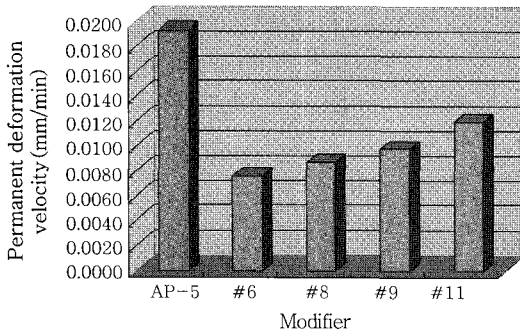
**Figure 3.** Images of fluorescence microscope for modified asphalt (×200).

**Table 3. Dynamic Stability and Permanent Deformation Velocity of 1% Modified Asphalt by Wheel Tracking Test**

| Modifier | Dynamic stability (times/mm) | Permanent deformation velocity (mm/min) |
|----------|------------------------------|---|
| AP-5     | 2174                         | 0.0193                                  |
| 6        | 5568                         | 0.0076                                  |
| 8        | 4865                         | 0.0087                                  |
| 9        | 4300                         | 0.0098                                  |
| 11       | 3500                         | 0.0120                                  |



**Figure 4.** Dynamic stability of 1% modified asphalt by wheel tracking test.



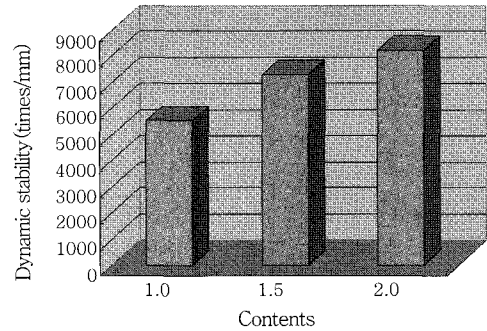
**Figure 5.** Permanent deformation velocity of 1% modified asphalt by wheel tracking test.

감소함을 알 수 있었다. 즉, 합성된 개질제를 첨가한 개질 아스팔트들은 개질제를 첨가하지 않은 순수 아스팔트인 AP-5보다 소성변형에 대한 저항성이 크게 향상되었음을 확인하였으며, 특히 개질제 6번이 혼합된 개질아스팔트가 가장 우수한 성능을 나타내었다. 이는 침입도 실험 결과와 같은 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

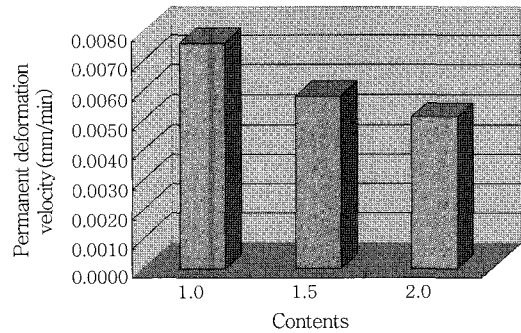
또한, Table 3에서 가장 좋은 성능을 나타낸 개질제 6번을 사용하여 아스팔트에 대한 첨가량 변화에 따른 동적 안정도와 영구 변형 속도를 측정하여 그 결과들을 Table 4에 나타내었으며 그 결과를 이용하여 동적 안정도는 Figure 6에, 영구 변형 속도는 Figure 7에 그 그래프로 각각 나타내었다. Table 4와 Figure 6에서 보는 것과 같이 혼합된 개질제 6번의 양이 1.0, 1.5 및 2.0%로 증가됨에 따라 동적 안정도는 AP-5의 2174 times/mm에서 5568, 7292 및 8250 times/mm로 증가하였으며, 또한 Table 4와 Figure 7에서 보는 것과 같이 개질제 6번의 양이 1.0, 1.5 및 2.0%로 증가함에 따라 영구 변형 속도는 AP-5의 0.0193 mm/min에서 0.0076, 0.0058 및 0.0051 mm/min으로 점차 감소하는 것을 알 수 있었다.

**Table 4. Dynamic Stability and Permanent Deformation Velocity of Modified Asphalt by Wheel Tracking Test with Modifier #6 Contents**

| Modifier | Dynamic stability (times/mm) | Permanent deformation velocity (mm/min) |
|----------|------------------------------|---|
| 1.0%     | 5568                         | 0.0076                                  |
| 1.5%     | 7292                         | 0.0058                                  |
| 2.0%     | 8250                         | 0.0051                                  |



**Figure 6.** Dynamic stability of modified asphalt by wheel tracking test with modifier #6 contents.



**Figure 7.** Permanent deformation velocity of modified asphalt by wheel tracking test with modifier #6 contents.

## 결론

반응성 단량체인 GMA를 포함하는 여러 조성의 고분자 개질제들을 유화중합법으로 중합하여, 아스팔트와 혼합하여 아스팔트 개질제로서의 사용 가능성에 대한 시험 분석 결과는 아래와 같았다.

DSC 분석에서는 개질제의 첨가 양을 1 및 2%로 첨가시 5 ℃에서 나타나는 말텐-아스팔텐 interphase에는 큰 영향을 미치지 않았지만 82 ℃에서 나타나는 아스팔텐상에는 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이는 첨가된 개질제들 합성에 사용된 GMA에 들어있는 에폭시기들이 아스팔텐의 -COOH기와 화학결합하여  $T_g$ 의 변화가 일어난 것으로 판단된다. 또한 형광현미경 분석에서 모두 개질제들이 아스팔트에 의하여 팽윤이 되어 있으며 아스팔트에 잘 분산되었음을 관찰하였다. 또한, 합성된 개질제들을 아스팔트와 1% 혼합한 개질아스팔트들은 순수 아스팔트와 비교하면 동적 안정도가 6번 개질제가 첨가된 아스팔트는 2.56배, 8번 개질제가 첨가된 경우는 2.24배, 9번 개질제가 첨가된 경우는 1.98배, 그리고 11번 개질제가 첨가된 경우는 1.61배로 각각 증가하였으며, 영구 변형 속도는 6번 개질제가 첨

가된 경우는 순수아스팔트의 0.39배, 8번 개질제가 첨가된 경우는 0.45배, 9번 개질제가 첨가된 경우는 0.51배 및 11번 개질제가 첨가된 경우는 0.62배로 감소하여 나타났기 때문에 아스팔트에 대한 개질제로서의 사용가능성이 우수함을 확인하였다. 특히 개질제 6번을 혼합한 개질 아스팔트가 가장 낮은 침입도, 가장 높은 동적 안정도 및 가장 낮은 영구 변형 속도를 나타내어서 가장 성능이 우수함을 침입도와 wheel tracking 시험 결과로부터 알 수 있었다. 개질제 6번의 조성을 다른 개질제 8, 9, 11번과 비교하여 보면 개질제 6번은 styrene 대신 MMA의 함량이 높음을 알 수 있으며, 이는 MMA 함량이 높은 고분자 개질제가 아스팔트의 성능 향상에 긍정적으로 작용함을 알 수 있었다. 또한, 개질제 6의 조성을 아스팔트에 대하여 1.0, 1.5 및 2.0%로 증가하면, 동적 안정도는 AP-5와 비교하여 2.56, 3.35, 3.79배로 각각 증가하고, 영구 변형 속도는 39, 30, 26%로 각각 감소함을 알 수 있었다. 그러나, 3% 이상의 개질제 함량에서는 침전이 일어나기 때문에 개질 아스팔트의 성능 향상을 위하여 첨가되는 개질제 함량을 계속적으로 증가시킬 수 없다는 문제점이 있었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업 지원으로 수행하였습니다.

### 참 고 문 헌

1. A. H. Fawcett and T. McNally, *Polymer*, **41**, 5315 (2000).
2. J. Stastana, L. Zanzotto, and O. J. Vacin, *J. Colloid Interf. Sci.*, **259**, 200 (2003).
3. N. P. Khosla and S. Z. Zahran, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technologists*, **58**, 274 (1989).
4. C. P. Valkering, W. C. Vonk, and C. D. Whiteoak, *Shell Bitumen. Rev.*, **66**, 9 (1992).
5. J. P. Harlin, J. L. Jariel, and J. C. Blondel, *Proc. 4th Eurobitumen. Symp. Madrid.*, **1**, 125 (1989).
6. X. Lu and U. Isacsson, *Polym. Test.*, **20**, 77 (2001).
7. A. H. Fawcett and T. McNally, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 126 (2001).
8. J. F. Masson, L. Pelletier, and P. Collins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1034 (2001).
9. M. S. Cortizo, D. O. Larsen, H. Bianchetto, and J. L. Alessandrini, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 275 (2004).
10. G. Wen, Y. Zhang, H. Sun, and Y. Zhang Fan, *Polym. Test.*, **21**, 295 (2002).
11. X. Lu and U. Isacsson, *Constr. Building Mater.*, **11**, 23 (1997).
12. H. Jin, G. Gao, Y. Zhang, K. Sun, and Y. Fan, *Polym. Test.*, **21**, 633 (2002).
13. G. Polacco, J. Stastana, Z. Valchovicona, D. Biondi, and L. Zanzotto, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2185 (2004).
14. H. Kiseob, A. Wonsool, S. Soonghyuck, and H. Kiryong, *Polymer(Korea)*, **31**, 68 (2007).
15. J.-F. Masson, G. Polomark, and P. Collins, *Thermochim. Acta*, **436**, 96 (2005).