



## 고분자를 이용한 자가치유 아스팔트에 관한 연구

양동근 · 유평준\* · 홍영근†

수원대학교 신소재공학과

\*한국건설기술연구원 도로연구실

접수일(2014년 4월 22일), 수정일(2014년 5월 20일), 게재확정일(2014년 5월 23일)

### Study on Polymer-Modified Self-Healing Asphalt

Dong-Geon Yang, Pyeong-Jun Yoo\*, and Young-Keun Hong†

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600

\*Highway Research Division, Korea Institute of Construction Technology, Goyang 411-712, Korea

(Received April 22, 2014, Revised May 20, 2014, Accepted May 23, 2014)

**요약** : 자가치유형 아스팔트를 구현하기 위하여 분자간결합력이 큰 고분자를 아스팔트에 투입시켰다. 사용된 고분자는 설린, 나일론 및 폴리에스터이다. 이 고분자들은 가공온도가 200°C를 넘어 고체상태로는 투입이 어려워 용액상태로 첨가하였다. 고분자가 첨가된 아스팔트들은 우수한 개질효과와 치유효과를 나타내었다. 인장강도에서 고분자개질아스팔트들은 고분자가 5% 투입되었으나 강도는 18%이상 증가하였다. 고분자와 아스팔트분자 간에 상호작용이 있는 것으로 보인다. 특히 설린과의 분자간결합력이 가장 큰 것으로 보인다. 설린은 아스팔트와 수소결합 및 아스팔트 내에 존재하는 금속들과 이온결합을 할 것이다. 치유성에 있어서는 인장강도 면에서 설린이 가장 높은 138%의 치유능을 나타내었으며 복합모듈러스 면에서는 폴리에스터가 141%의 치유능을, 충격강도 면에서는 나일론이 131%의 치유능을 보였다. 이는 치유능 해석에서 고분자의 분자간결합력도 중요 사항이지만 고분자와 아스팔트간의 상호작용 또한 중요한 고려 사항이 되어야함을 의미한다.

**ABSTRACT** : Polymers are introduced to neat asphalt to prepare self-healing asphalt. The polymers are Surlyn, Nylon and polyethyleneterephthalate(PET). Since they are known as having high intermolecular force, they have high processing temperature. Therefore they are hardly introduced into the asphalt as bulk state. So in this study, they are introduced as solutions. Polymer-modified asphalts showed excellent modification effect and also healing effect. 5% polymer added asphalt showed more than 18% increased tensile strength. This tensile strength increment can be explained by polymer's intermolecular forces. Especially Surlyn interacts with asphalt molecules by hydrogen bonding and also with metals in asphalt by ionic bonding. When it comes to healing aspect the healing efficiency of Surlyn increased to 138% based on tensile strength. That of PET increased to 141% based on complex modulus and in case of Nylon it increased to 131% based on impact strength. This tells that in dealing with healing efficiency the important considering factors are not only the intermolecular forces of the polymers but also the interaction between the polymer and asphalt molecules.

**Keywords** : self-healing, crack repairing, asphalt, Surlyn, Nylon, PET, healing efficiency

## I. 서론

자가치유란, 일반적으로 자연계에서 생물 또는 물질이 피부나 표피에 상처를 입으면 시간이 지남에 따라 스스로 상처가 아무는 현상을 말한다. 즉, 기계적 충격에 의해 손상된 부분의 물성을 스스로 원래 물성에 다시 도달하게 만드는 것을 말한다. 이러한 현상에 착안해 화학적으로 접근하여, 손상을 입은 재료를 시간의 경과에 의해 마모·손상된 부분이 다시 원래 물성을 발휘하도록 화학적·구조적으로 개질시켜 원하는 재료의 수명을 더

연장하고 그 물성을 계속해서 이용하려는 노력이 많은 곳에서 진행되고 있다. 이는 경제적으로 커다란 이익을 가져다줄 뿐만 아니라, 환경적인 측면에서도 많은 이점을 준다.<sup>1</sup>

초기 손상들은 눈에 보이지 않을 정도의 미세균열로부터 시작하게 되는데, 소재의 반복적인 사용은 소재 물성의 저하와 매트릭스 손상으로 인한 하중의 재분배를 일으켜 인장강도, 피로수명 등과 같은 지배 물성에 영향을 준다. 이후 수명이 다한 소재들을 새롭게 대체하는 과정에서 발생하는 재생산비, 그 때 발생하는 에너지 소비와 유지 및 관리비 등이 크게 소요된다. 이와 같은 문제점 등을 해결하기 위하여 많은 연구자들은 자연에서 흔히 볼 수 있는 스스로 치유되는 능력에 초점을

† Corresponding Author. E-mail: ykhong@suwon.ac.kr

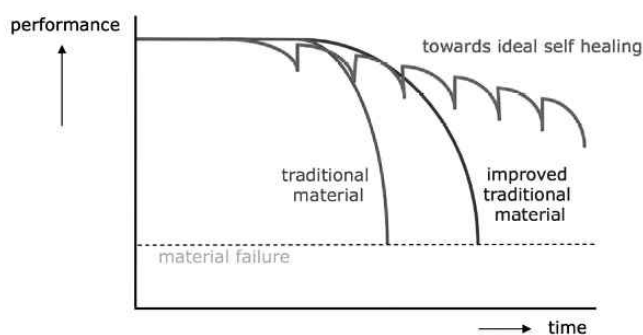


Figure 1. Performance sustainability upon self-healing.<sup>2</sup>

두어 연구하고 소재에 그 개념을 부여하기 시작하였다. 자가 치유 시스템이란 인위적인 조작 없이 열, 전기, 광 등과 같은 특수한 환경에 따라 스스로 이러한 결함들을 감지하여 복구할 수 있는 특성을 가지도록 설계한 시스템을 지칭한다.<sup>2</sup>

기존에는 용접이나 패칭과 같은 전통적인 수리 방법을 이용하여 비교적 넓은 손상 부분을 다른 물질로 덮어버리거나 고정시켜서 상처를 복구해 왔지만, 이러한 방법은 눈에 보이지 않는 작은 손상들을 초기에 복구할 수 없으며, 수리 후 표면이 다른 물질로 바뀌거나 재료 자체의 면적이 바뀐다는 단점을 가진다. 특히, 고분자의 경우 상처가 생길 때 고분자 내 공유결합이 끊어져 재료 자체의 물성이 저하 되는데, 기존의 방법을 통해서 끊어진 공유결합의 근원적 복원이 불가능하기 때문에 이와 같은 한계를 극복하기 위해 수리과정 자체에서 새로운 공유 결합이나 가교 구조를 만들어 기존의 물성을 회복하거나 고분자 사슬의 확산을 통해 손상된 주변의 구조를 원래대로 복원시키는 과정이 최우선적으로 필요하다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 소재의 초기 미세균열(microcrack)을 스스로 치유하는 자가치유 시스템 소재의 경우 반복적인 초기 치유가 가능하기 때문에 기존의 소재나 물성이 개선된 소재보다 훨씬 탁월한 성능을 오랜 시간 유지할 수 있을 것이라 예상되고 있다.<sup>2</sup>

자가치유형 고분자에 관한 연구는 외부에서 환경을 변화시키는 방식으로 진행되어 왔다. Wang<sup>3</sup>과 Lin<sup>4</sup>은 용액을 첨가하는 방식을 제시하였으며, Shen<sup>5</sup>은 자가치유를 위해서 열을 가하는 방식을 제시하였다. Li<sup>6</sup>와 Raghavan<sup>7</sup>은 외부에서 치유용 물질을 주입하는 방식을 제시하였다.

최근에는 마이크로캡슐을 이용하여 미세 균열에 의한 손상을 입었을 때, 생물학적 시스템과 같이 외부의 조작 없이 스스로 치유되는 고분자와 반복적인 자가치유가 가능한 시스템들이 개발되었다<sup>8,10</sup>. White<sup>8,10</sup>는 dicyclopentadiene을 단량체로 하고 Grubbs 촉매를 사용하여 개환중합시켜 자가치유 방법을 제시하였다. 치유제가 마이크로캡슐화 되어 고분자 시스템 안에 있다가 외부의 압력으로 고분자 시스템에 금(crack)이 가면, 그 금선(crack plane)에 있던 마이크로캡슐이 터지면서 금선으로 흘러나와 금선 근처에 이미 분산되어 있던 촉매와 반응하

며 고분자가 중합되어 이 중합된 고분자가 금선을 메우는 것이다. 이와 비슷한 작동을 하는 것이 미세 중공사(hollow fiber)이다. 치유제를 채운 중공사가 시멘트 콘크리트에 응용되고 있다. Cho<sup>9</sup>는 polydimethylsiloxane과 polydiethoxysiloxane에 dibutyltin dilaurate을 사용하여 축중합시켜 금속 표면에 생긴 미세균열을 70% 정도 치유시켰다.

아스팔트 콘크리트는 하나의 복합체로서 고온(약 180°C)에서 아스팔트바인더와 골재가 혼합하여 만들어지며 아스팔트 포장층을 형성한다. 하지만 공용시간이 수 년 지남에 따라 자외선에 의한 분자절단과 산소와 아스팔트의 탄화수소물 간의 산화반응에 의한 산화물(키톤, 카르복실산 등) 형성에 의해 물성이 취화한다. 아스팔트콘크리트는 딱딱해지고 이완능력이 떨어지면서 아스팔트바인더는 부러지기 쉽게 변한다. 여기에 교통하중에 의해 아스팔트 바인더 안에 미세균열(벌어진 틈 $\leq 7.5\text{mm}$ )이 발생되고 골재와 아스팔트바인더 사이에 틈(crack)이 생기면서 아스팔트바인더가 잡아주지 못한 골재는 포장 표면 위로 떠 오르고(ravelling), 중국에는 큰 구멍인 포트홀(pothole)이 형성되면서 도로는 부서지기 시작한다. 수분에 의한 아스팔트바인더와 골재 사이에 금이 가는 현상을 억제하기 위해서는 아스팔트바인더와 골재간의 계면접착력을 향상시킬 수 있는 재료를 첨가한다. 첨가제로는 소석회  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및 생석회  $\text{CaO}$ , 둘 다 쓰일 수 있으나 소석회가 더 효과적이다. 이들은 골재무게의 1~2.5% 사용된다.

현재로서 아스팔트포장에서 아스팔트바인더의 미세균열을 봉합하여 포트홀 같은 균열 발생을 방지할 기술은 존재하지 않는다. 지금까지 드러난 균열의 보수 목적으로 아스팔트 표면에 환경적 물성저하와 습기 침투로부터 아스팔트 표면을 보호하는 실란트를 처리하거나, 아니면 원래의 아스팔트와 말텐의 비율을 회복하여 노화된 아스팔트의 물성을 원래의 아스팔트 물성으로 바꾸어주도록 만들어진 물성회복제(rejuvenator)를 아스팔트 표면에 처리하기도 한다. 그러나 이 약품들은 아스팔트 표면에서만 작동하고 또한 도로가 쉽게 미끄러지는 단점을 갖고 있다. 또 하나의 문제는 이들은 균열보수 목적이 아닌 균열방지 목적이 아니다. 최근에 자기장을 이용하여 균열을 보수하는 방법이 소개되었다<sup>11,12</sup>. 이 방법은 아스팔트콘크리트에 전도성 첨유체(철 또는 구리 금속첨유 또는 흑연)를 도입시키고, 시간이 지나 이 아스팔트콘크리트 포장에 균열이 발생되면 포장 노면에 고주파 자기장을 발생시키는 자기장 발생장치를 근접시켜 아스팔트콘크리트 내의 전도성 첨유체가 발열(induction heat)하여 아스팔트가 30°C - 70°C에서 뉴토니안 유체의 성질을 갖게 되고 그에 따라 접착성을 갖게 되어 균열 계면이 서로 달라붙어 균열을 보수하는 것이다. 그러나 이 방법은 균열 보수 방법이지 균열 방지(예방) 방법이 아니다. 또한 인간의 도움(인간이 무게 있는 자기장 발생장치를 아스팔트 노면으로 끌고 가야 한다)이 필요하다는 점에서 자율성(autonomy)이 요구되는 자가치유 방법이 아니다.

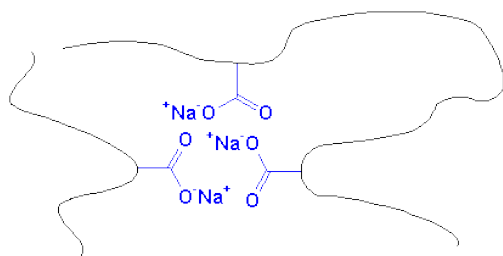
도로의 사용을 극대화 하고 도로보수에 따른 차량의 운행 불편을 최소화하기 위하여 도로의 장수명이 요구된다. 자가치유 능력을 가진 아스팔트 포장에 이 목표에 유용할 것이다. 물론 아스팔트의 자가치유 현상은 오래 전부터 알려졌다. 더운 여름 도로바닥이 40-60℃ 정도로 뜨거워진 아스팔트는 흐름성을 갖게 되어 틈을 메우면서 자가치유한다. 문제는 아스팔트끼리의 응집력이 약해 치유시간이 오래 걸린다는 점이다.

아스팔트의 응집력을 키울 수 있는 방법 중의 하나는 아스팔트에 분자간결합력이 큰 고분자를 투입하는 것이다. 분자간결합력(interfacial force) 종류와 그 크기를 Table 1에 정리하였다.

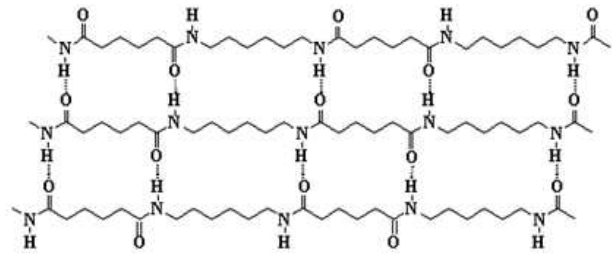
본 연구에서는 Table 1에 따라 세 가지 고분자를 선정하였다. Surlyn은 Figure 2에서처럼 ethylene과 methacrylic acid의 공중합체로서 약 80%가 수소결합으로, 나머지 20%가 이온결합으로 이어진 음이온 ionomer이다. 이온결합들은 서로 매우 강하게 붙잡고 있다. 상당히 강하게 붙잡고 있기 때문에 마치 고분자 사슬이 가교된 것처럼 보인다. 여기서 이온집합체(ionic cluster)는 고분자에 있는 카르복시 음이온과 중성화 양이온의 정전기적 인력으로 인하여 형성되며, 이 이온집합체는 고분자 사슬 사이에서 가역적 가교 역할을 한다. 즉, 실온에서는 가교 역할을 하지만 고온에서는 가교가 와해되어 용융상태를 이룬다. Surlyn은 저온에서도 유연하며 충격을 잘 견디는 성질을 갖고 있다. 재질이 투명하고 화학약품이나 기름에 대한 내구성이 뛰어나며 충격에 강하고 내마모성이 탁월하여 내구성을 필요로 하는 아스팔트에 어울리는 재료이다.

**Table 1. Interfacial Force.**

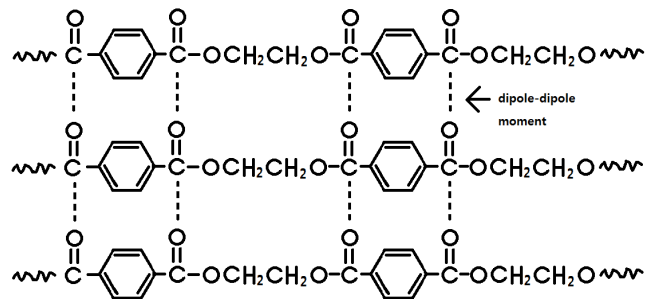
Interfacial Force		
Type of Force	Source	Bond Energy(KJ/mol)
Primary forces	Covalent	60
	Ionic	600
	Metallic	100
Secondary forces	Dispersion	0.1
	Dipole-dipole interaction	4
	Hydrogen bonding	10



**Figure 2. Identification of ionic bonding in Surlyn.**



**Figure 3. Identification of hydrogen bonding in Nylon.**



**Figure 4. Identification of dipole-dipole interaction in PET.**

Nylon은 Figure 3과 같이 아마이드끼리 수소결합을 하고 있는 고분자이며 강도가 높고 신축성이 뛰어나며 내유성이 강해 아스팔트에 어울리는 재료이다.

PET(polyethyleneterephthalate)는 Figure 4에서와 같이 사슬에 존재하는 에스터기에서 키톤끼리 쌍극자결합(dipole-dipole interaction)을 하면서 사슬을 서로 잡아 당기며 일렬로 배열하게 하여 결정형태가 되게 함으로써 PET에 높은 강도를 부여한다. 따라서 PET 또한 아스팔트 개질에 적합한 재료이다.

모든 물질은 생산에서 파괴까지 막대한 에너지를 소비한다. 파괴된 물질을 다시 복구하기까지는 또다시 같은 양의 에너지를 필요로 하며, 그 복구에 대한 시간 및 비용이 드는 것은 당연하다. 어떠한 물질이라도 균열 및 마모 등에 의해 시간과 환경에 따라 고유의 물성을 잃는 것 또한 당연하다. 아스팔트 역시 마모, 전단, 소성변형 등의 수많은 요인들로 인해 고유의 물성이 소멸되어간다. 자가치유란 손상된 재료를 어떤 외부간섭 없이도 자동적으로 또는 자율적으로 치유하는 능력으로 원래의 물성에 다시 도달하게 만드는 것으로 정의된다.

이에 본 연구에서는 자가치유력을 높여 아스팔트의 수명을 늘리는 방법을 제안한다. 이는 재생산까지 드는 에너지 및 시간을 절감하고, 무엇보다 경제적인 이점을 취할 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 아스팔트 내부에 분자간결합력이 큰 고분자를 혼입시켜 고분자사슬이 미세균열 계면에서 상대면으로의 이동·확산을 원활하게 하여 계면이 빠른 시간 내에 서로 달라붙게 함으로써 균열부분이 봉합되어 더 이상의 미세균열 성장을 막아 더 큰 균열(포트홀)을 방지할 수 있는, 균열

방지 목적으로 고분자를 사용하여 자가치유형 아스팔트를 제조하고, 그 자가치유성을 분석하였다.

## II. 실험

### 1. 재료

자가치유형 아스팔트 바인더를 만들기 위해 아스팔트는 국내 SK정유회사의 아스팔트(AP-5, 침입도 60 ~ 70)을 사용하였다. 사용된 고분자는 연질인 Surlyn 8940(DuPont, MI 2.8), Nylon 66(DuPont, MW 30,000), PET(호남석유, MW 20,000) 등이다. 이들은 모두 시중에서 구입하여 사용하였다. 용매로 사용된 m-cresol은 Kanto Chemical에서 구입하였다. 구입한 고분자의 인장강도와 충격강도를 Table 2에 정리하였다.

### 2. 방법

#### 2.1 아스팔트 개질

먼저, 비이커에서 고분자(5g)을 크레졸(10g)에 120℃에서 용해시켜 고분자 용액을 얻었다. 이 용액에 케틀 안에서 아스팔트 100g(아스팔트에 대한 고분자 첨가량 5%)에 넣고 180℃의 온도에서 500 rpm의 속도로 2시간 동안 교반하여 개질된 아스팔트 바인더를 얻었다.

#### 2.2 인장 시험

고분자개질아스팔트의 인장강도 측정은 인장 시편을 만들어 만능재료시험기(대경 UTM)를 사용하여 챔버(-5℃)에서 실험을 진행하였다. 그립거리는 7 cm으로, crosshead speed는 10 mm/min으로 고정하였다.

인장 실험에 의한 자가치유성 시험은 Figure 5와 같이, 인장강도시편을 문방구 칼로 자른 다음 절단된 부위를 붙여주고 1, 5, 12 및 24시간동안 20℃에서 두었다가(휴식시간) 인장시험을 재개하였다.

#### 2.3 유변시험

고분자개질아스팔트의 온도에 따른 점탄성 거동을 파악하기 위하여 Malvern사의 동적전단유변시험기(DSR)를 사용하

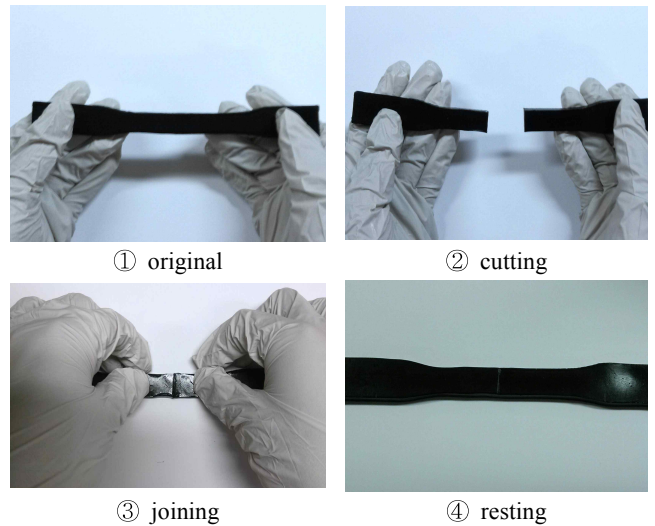


Figure 5. Specimen preparation for self-healing test.

였다. DSR 시험을 수행하기 위해서는 두 가지 형태의 시험방법이 있다. 그 중 본 실험에서는 parallel plate방식을 사용하였다. 이 방식으로 시험할 경우에는 DSR의 진동 플레이트와 같은 직경을 갖는 원형의 아스팔트 시편이 필요하다. 따라서 지름 25 mm, 두께 1 mm의 원형 아스팔트 시편을 만들고 자가치유성을 보기위하여 같은 시편 둘을 겹쳐놓아 20℃에서 휴식시간에 따른 물성을 조사하였다. 진동수는 고속도로상의 속도(90km/hr)와 맞먹는 10 rad/s로 고정시켰다.

#### 2.4 충격 시험

충격 시험으로는 아이조드(Izod)법을 이용하고 Tinius-Olsen사의 Impact Strength Tester를 사용하여 파단이 노치 부분에서 일어나도록 하고 10℃의 온도에서 시험하였다. 시편모형은 ASTM D256에 따라 제작하였다. 노치는 아스팔트가 연성이라 기계로 깎기 어려워 날카로운 문방구 칼로 찍어 만들었다. 제조된 시료는 아스팔트의 물러짐을 방지하기 위하여 10℃에서 보관하여 사용하였다.

충격강도에 의한 자가치유성 시험은 인장시험에서와 같은 방법으로, 제조된 시편을 칼로 자르고 붙인 다음 휴식시간동안 가만 두었다가 충격시험을 재개하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 개질제에 따른 개질아스팔트의 인장물성

순수 아스팔트와 Surlyn, Nylon 및 PET으로 개질된 아스팔트의 인장물성 값을 Table 3에 나타내었다. 인장강도는 시료의 내구성을 알아보는 물성치이다. 고분자개질 아스팔트 모두에서 순수아스팔트보다 더 높은 값을 보이고 있다. 고분자를 5%

Table 2. Properties(at 23℃) of Polymers Used in This Study.

	Surlyn 8940	Nylon 6,6	Polyester
Tensile strength(MPa)	35	165	62
Tensile elongation(%)	470	90	20
Impact strength(J/m)	1000	97	27

**Table 3. Comparison of Tensile Properties(at -5°C) depending on Polymer.**

Polymer content (%)	Polymer	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)	Work-done (N·mm)
0	(pure AP)	0.69	1.01	69.7	52.1
5	Surlyn	0.82	8.35	9.85	463.89
	Nylon	0.81	11.92	6.71	542.73
	PET	0.80	11.87	43.62	619.26

**Table 4. Tensile Strength(MPa) of Modified Asphalts upon Rest Time and Test Try.**

Healing test	Polymer	Original	0h	1h	5h	12h	24h
1st	Surlyn	0.82	0.40	0.49	0.78	0.98	1.13
	Nylon	0.81	0.35	0.64	0.72	0.91	0.91
	PET	0.80	0.39	0.33	0.69	0.82	0.90
2nd	Surlyn	0.98	0.18	0.24	0.35	0.33	0.44
	Nylon	0.91	0.22	0.30	0.39	0.50	0.58
	PET	0.82	0.17	0.23	0.29	0.32	0.35

투입하였으나 강도는 18%이상 증가하였다. 고분자와 아스팔트 분자 간에 상호작용이 있는 것으로 보인다. 특히 Table 2와 비교하면 설린과의 분자간결합력이 가장 큰 것으로 보인다. 설린은 아스팔트와 수소결합 및 아스팔트 내에 존재하는 금속들과 이온결합을 할 것이고 나일론은 수소결합, 폴리에스터는 쌍극자결합을 할 것이다.

신율은 탄성을 나타내는 수치인데 Table 2와 달리 나일론에서 가장 크게 나타났다. 탄성률(modulus)은 시료의 stiffness와 관련이 있으며 저온에서는 이 값이 작을수록 유연한 물성을 나타내며, 고온에서는 이 값이 높을수록 온도에 잘 견딘다. 본 실험에서는 인장강도 시험을 -5°C(아스팔트의 유리전이온도가 -20°C여서 상온에서는 실험의 지속성(consistency)을 유지하기가 어려웠다)에서 행하였으므로 가장 낮은 값을 갖는 나일론이 개질 효과가 가장 큰 것으로 나타났다. Work-done은 시료의 강인성(toughness)과 관련되어 있으며 폴리에스터가 가장 효과가 크게 나타났다. 결론적으로, 인장강도 기준에서는 설린이 가장 개질효과가 크고, 강인성 기준에서는 폴리에스터가 가장 크다.

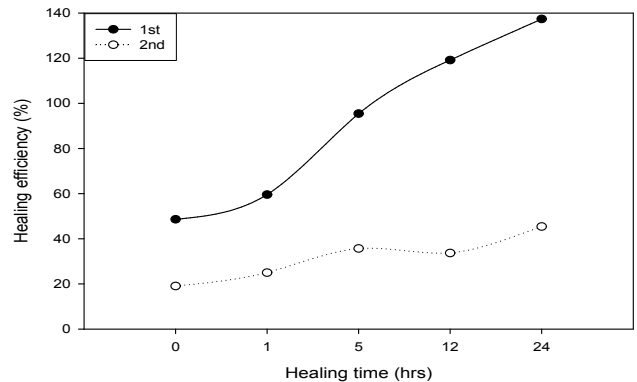
2. 개질아스팔트의 인장물성에 따른 치유성

Table 4에 Surlyn, Nylon, PET의 1, 2차 치유시간에 따른 인장 강도를 정리해 놓았다. 여기서 1차 치유시간은 아스팔트에 균열을 처음 주고 회복성을 보기위한 것이고, 2차 치유시간은 1차의 12시간째의 시료에 한 번 더 균열을 가했을 때의 치유반복성을 보기 위한 것이다.

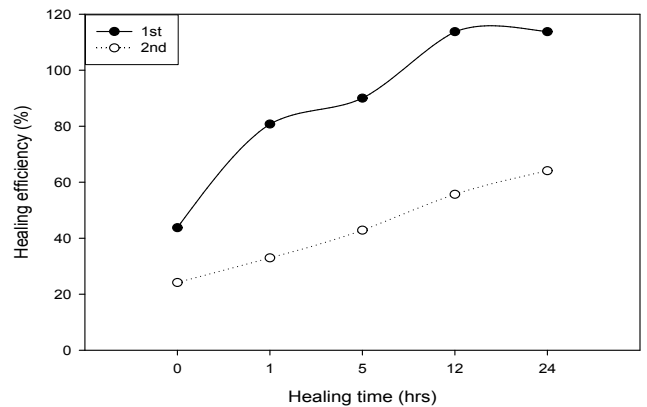
Figure 6-8은 각 아스팔트의 인장강도 값을 이용하여 구하여진 치유성을 나타내고 있다. 여기서 치유능(healing efficiency)은 아래의 식으로 구하였다.

$$\text{치유능(\%)} = \frac{\text{치유시간 후의 강도}}{\text{기본 강도}} \times 100$$

세 경우 모두 1차 시험, 2차 시험에서 상승 곡선을 그리며 자가치유성이 치유시간이 길어짐에 따라 증가함을 보여주고 있다. 세 경우 모두 자가치유능이 100%를 상회하였다. 특히 설린개질아스팔트는 138%를 나타내었다. 이는 이온결합이 강력한 분자간결합력을 바탕으로 균열계면을 서로 강하게 끌어당겨서 치유능이 높게 나온 것으로 사료된다. 그러나 2차



**Figure 6. Healing efficiency of Surlyn-modified asphalt depending on healing time and test try.**



**Figure 7. Healing efficiency of Nylon-modified asphalt depending on healing time and test try.**

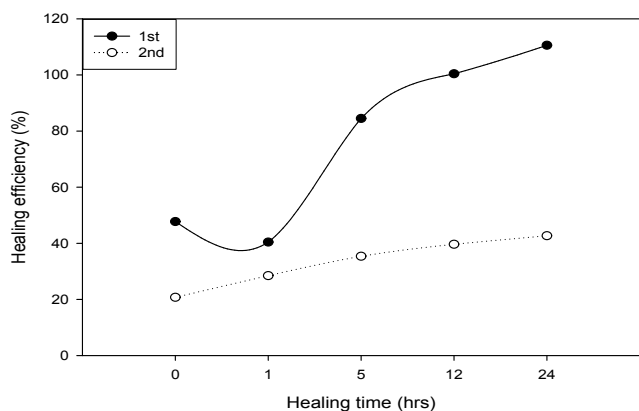


Figure 8. Healing efficiency of PET-modified asphalt depending on healing time and test try.

치유성에서는 나일론개질아스팔트에서 68%로 가장 높게 나타났다. 나일론은 반복적인 파괴에는 설린보다 강한 것으로 사료된다.

### 3. 개질아스팔트의 유변물성

복합모듈러스(복소탄성계수)는 아스팔트의 내구성을 나타낸다. 위상각(phase angle)은 아스팔트의 탄성 정도를 나타내며 값이 작을수록 탄성이 높음을 의미한다.  $|G^*|/\sin \delta$ 는 아스팔트의 점탄성 값으로 측정온도에서 아스팔트의 강인성(stiffness)을 나타낸다. 이는 또한 소성인자(rutting factor)로도 불리며 아스팔트바인더의 공용등급(performance grade)을 평가하는 데에 사용된다.

Figure 10-12에 개질된 아스팔트의 복소탄성계수를 나타내었다. 그림에서처럼 대체로 측정 후 10분(600초)이 지나면 그 값이 안정된 상태가 되므로 10분 뒤의 값을 취하였다. 순수아스팔트(Figure 9)와 비교해 보았을 때 순수아스팔트 값(0.95MPa)에 비해 세 개질아스팔트 모두 향상된 값을 나타내었다. 세 경우에서, PET로 개질한 아스팔트가 10분 뒤 2.99 MPa로 가장 높은 내구성을 나타내었다. Surlyn 개질 아스팔트는 1.94MPa로 가장 낮았다. 나일론개질아스팔트는 2.77MPa를 나타내었다.

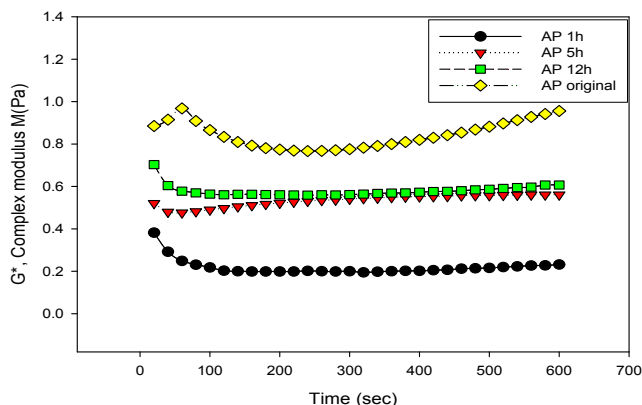


Figure 9. Complex modulus (at 25°C) of pure asphalt.

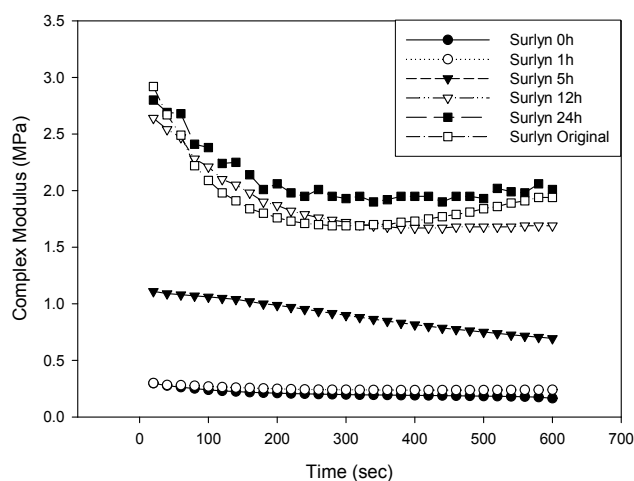


Figure 10. Complex modulus (at 25°C) of Surlyn-modified asphalt.

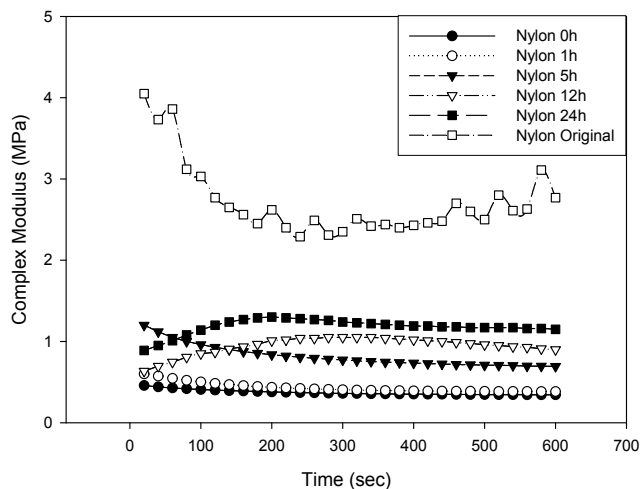


Figure 11. Complex modulus (at 25°C) of Nylon-modified asphalt.

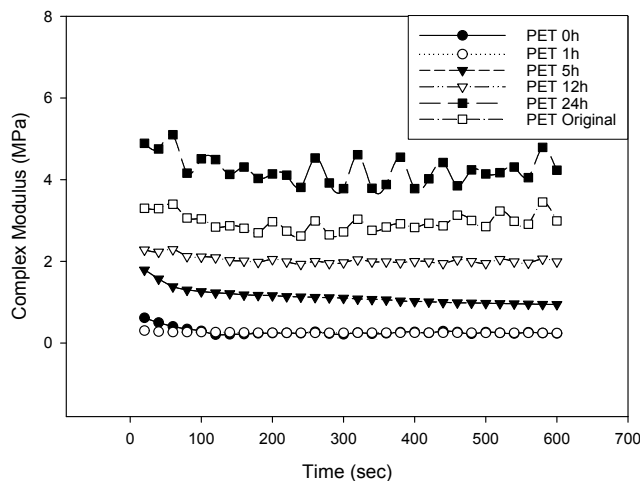


Figure 12. Complex modulus (at 25°C) of PET-modified asphalt.

Figure 14-16에 개질된 아스팔트의 점탄성응력( $|G^*|/\sin \delta$ )을 나타내었다. 순수아스팔트(Figure 13)와 비교해 보았을 때 순수아스팔트 값(1.06MPa)에 비해 세 개질아스팔트 모두 향상된 값을 나타내었다. PET로 개질한 아스팔트가 10분 뒤 4.49 MPa로 가장 큰 소성저항성을 나타내었다. Surlyn 개질 아스팔트는 2.43MPa로 가장 낮았다. 나일론개질아스팔트는 3.94MPa를 나타내었다.

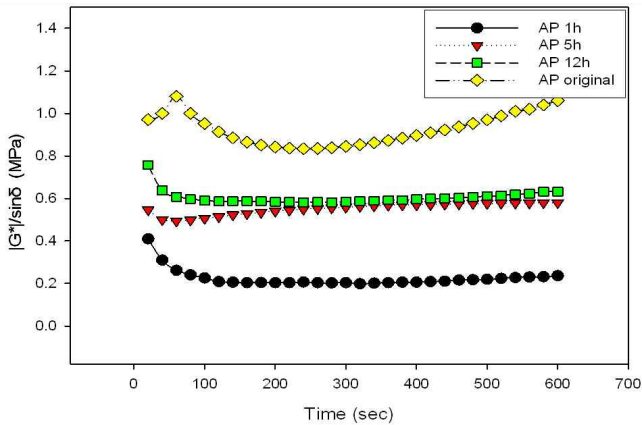


Figure 13.  $|G^*|/\sin \delta$  (at 25°C) of pure asphalt.

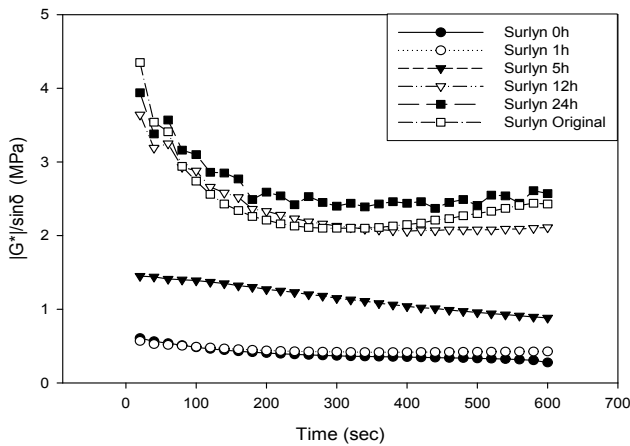


Figure 14.  $|G^*|/\sin \delta$  (at 25°C) of Surlyn-modified asphalt.

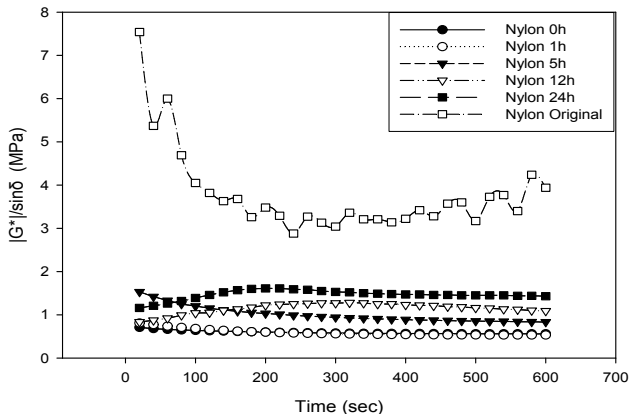


Figure 15.  $|G^*|/\sin \delta$  (at 25°C) of Nylon-modified asphalt.

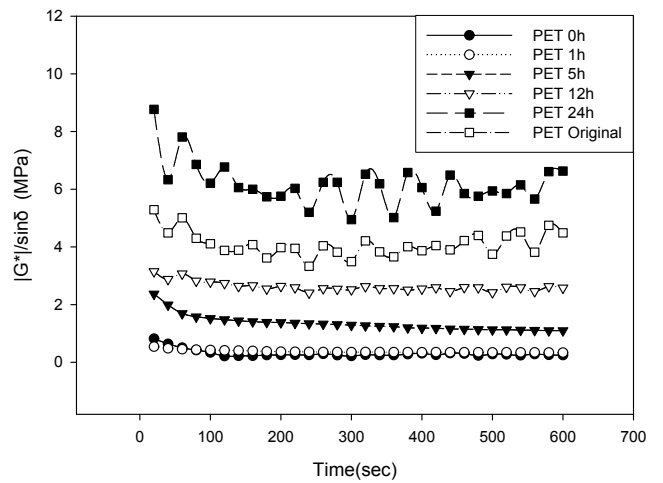


Figure 16.  $|G^*|/\sin \delta$  (at 25°C) of PET-modified asphalt.

Figure 18-20에 개질된 아스팔트의 위상각을 나타내었다. 위상각은 저장(storage) 모듈러스에 대한 손실(loss) 모듈러스의 크기를 나타내며 그 각이 크면 물질의 탄성은 작아지고 점성은 커짐을 의미한다. 순수아스팔트(Figure 17)와 비교해 보았을 때 순수아스팔트 값(64.6도)에 비해 세 개질아스팔트 모두 탄성이 증가한 것으로 나타났다. PET로 개질한 아스팔트가 10분 뒤 41.6도로 가장 큰 탄성을 나타내었다. 점탄성적인 측면에서 PET개질아스팔트가 도로포장체로서 가장 적절함을 의미한다. Surlyn 개질 아스팔트는 53.0도로 가장 낮았다. 나일론개질 아스팔트는 44.8도를 나타내었다.

#### 4. 개질아스팔트의 유변물성에 따른 치유성

유변물성에 따른 개질아스팔트의 치유성은 복소탄성계수를 이용하였다.

Figure 10-12로부터 Figure 21을 구하였다.

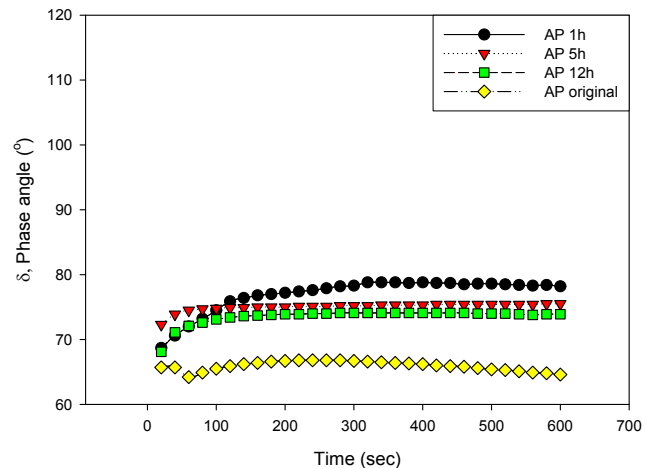


Figure 17. Phase angle (at 25°C) of pure asphalt.

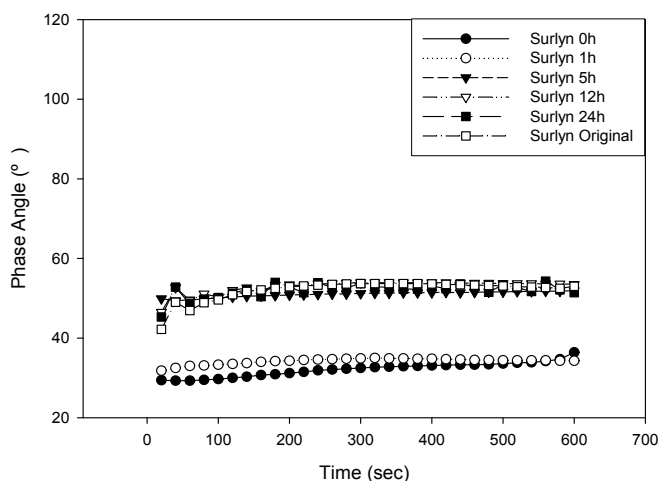


Figure 18. Phase angle (at 25°C) of Surllyn-modified asphalt.

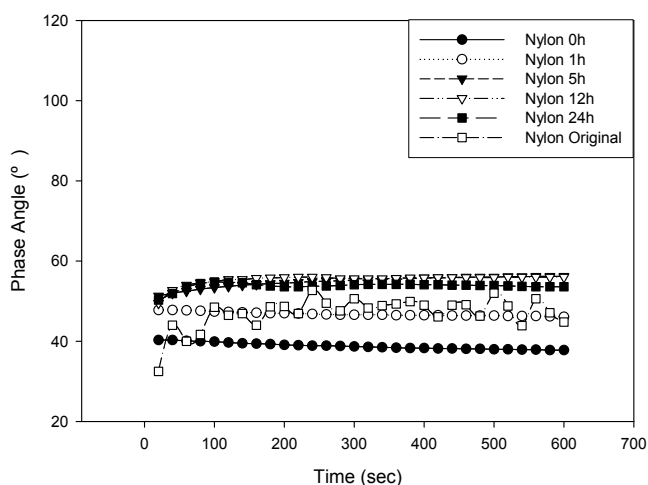


Figure 19. Phase angle (at 25°C) of Nylon modified asphalt.

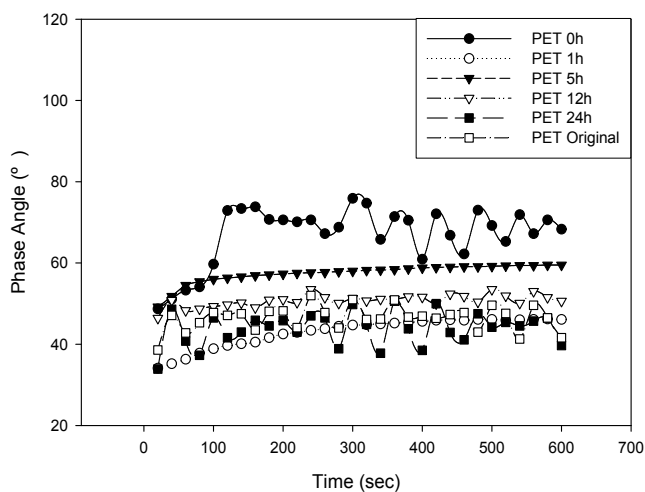


Figure 20. Phase angle (at 25°C) of PET-modified asphalt.

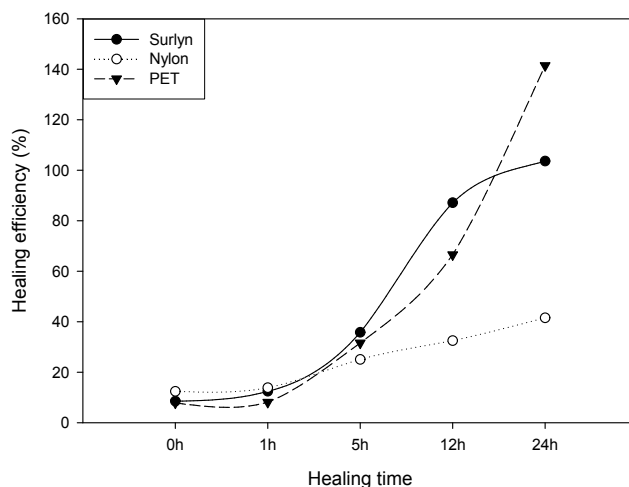


Figure 21. Healing efficiency of modified asphalts depending on healing time.

인장물성(인장강도)에 의한 치유성에서는 설린개질아스팔트가 가장 높게 나타났으나 유연물성(복소탄성계수)에 의한 치유성은 PET에서 가장 높게(141%) 나왔으며, 설린이 그 다음(104%)이고, 나일론에서 가장 낮게(42%) 나타났다. 인장물성 측정은 영하온도에서 행하나 유연물성은 상온에서 행한다. 따라서 Tg가 -20°C인 설린은 영하에서 유연하여 강하게 나타났고, Tg가 70°C인 PET는 영하에서는 취약하고 상온에서 강하게 나타났다.

### 5. 개질아스팔트의 충격물성

충격강도 측정 결과를 Table 6에 나타내었다.

순수아스팔트(2.2 J/m)에 비해 세 개질아스팔트 모두 향상된 값을 나타내었다. 설린으로 개질한 아스팔트가 4.83 J/m으로 가장 큰 강도를 나타내었다. 이는 Table 2와 일치한다. 충격강도 측면에서 설린개질아스팔트가 도로포장체로서 가장 적합함을 알 수 있다. 나일론개질 아스팔트는 3.73 J/m으로 가장 낮았다. 폴리에스터개질아스팔트는 4.37을 나타내었다.

Table 6. Impact Strength(J/m) of Modified Asphalts with Healing Time.

Polymer	Original	0h	1h	5h	12h	24h
Surllyn	4.83	2.92	3.51	3.67	3.75	3.88
Nylon	3.73	2.31	2.85	3.50	4.31	4.89
PET	4.37	3.41	3.05	3.17	3.39	4.39



6. 개질아스팔트의 충격물성에 따른 치유성

각 시료들의 충격강도(Table 6)로부터 치유능을 계산하여 Figure 22를 얻었다.

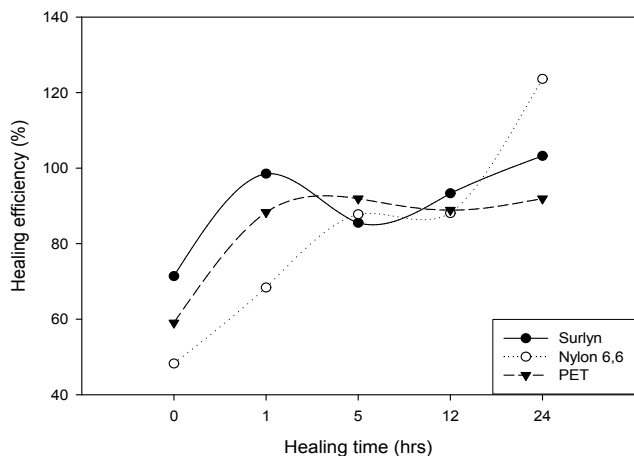


Figure 22. Healing efficiency of modified asphalts.

Figure 22에서 보면 설린과 PET는 치유시간이 1시간이 지나면 거의 일정한 치유능을 가지나 나일론은 치유시간이 0시간부터 점차적으로 증가하여 24시간후에는 131% 치유능을 나타냄을 알 수 있다.

결론적으로 위 데이터로부터 아래와 같은 Table 7을 얻을 수 있다.

Table 7에서 보면 개질효과(기본물성) 면에서는 설린이 가장 우수하고 치유성 면에서는 폴리에스터가 가장 우수함을 알 수 있다. 폴리에스터와 아스팔트가 극성(polarity)이 비슷하여 서로 상호작용이 강하게 작용한 것으로 보인다.

Table 7. Healing Efficiency(%) of Asphalts upon Different Measurement at the Rest Time of 12 Hours.

critierion	Surlyn-asphalt	Nylon-asphalt	PET-asphalt
tensile strength	138(0.83MPa)	112(0.81)	113(0.80)
complex modulus	103(1.94MPa)	41(2.77)	141(2.99)
impact strength	80(4.83J/m)	131(3.73)	100(4.37)

( ) : original property

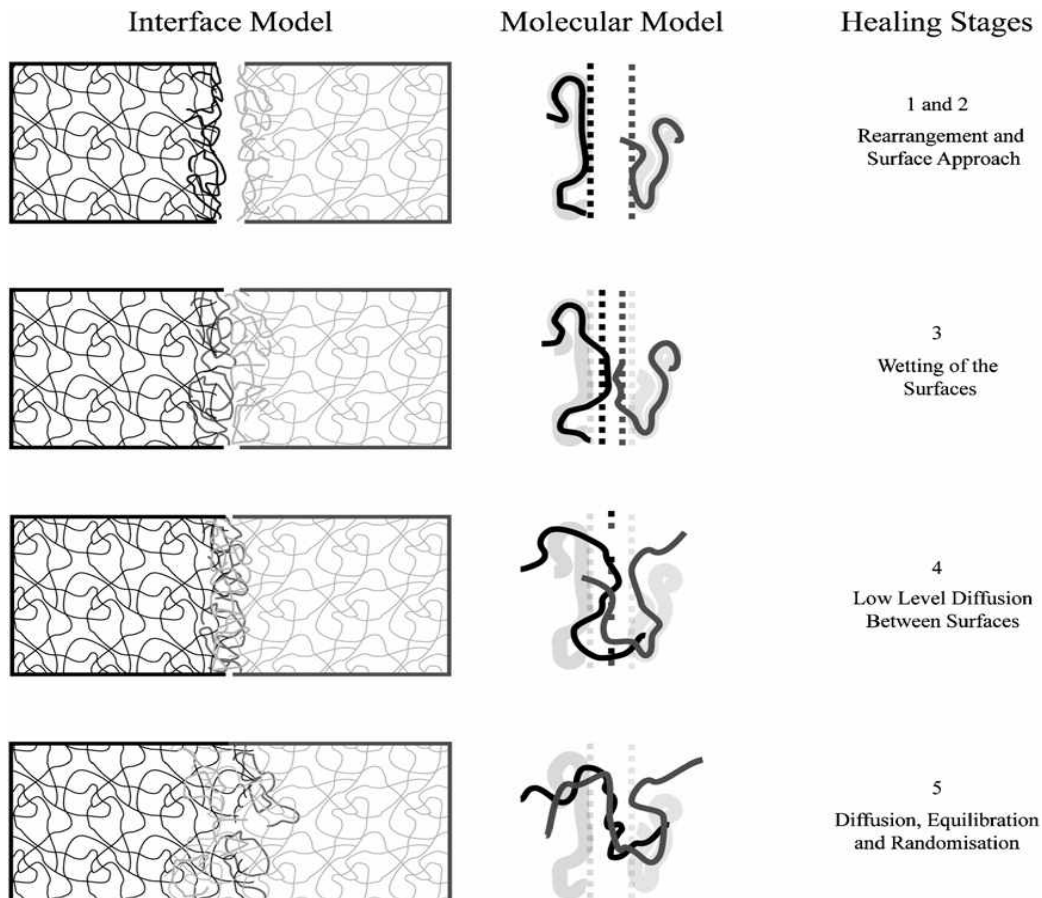


Figure 23. Schematic diagram showing the five steps of crack healing.

Wool과 O'Connor<sup>13,14</sup>는 위의 결과를 다음과 같이 설명하였다. 즉, 열가소성 고분자는 주변을 유리전이온도와 용융점 사이의 온도로 유지하게 되면 균열계면에서 분자간의 상호 유동성이 활발하게 되어 손상된 계면이 점차 없어지고 결국 복원되어 자가치유 시스템이 완성된다는 것이다. 그들은 이 자가치유 시스템을 아래 Figure 23처럼 표면재배열, 표면접근, 젖음, 확산, 랜덤화의 5단계로 설명하고 있으며, 이와 같은 현상들이 그 고분자의 유리전이온도 또는 그 바로 위 온도에서 가장 활발하게 일어난다고 보고하였다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 분자간결합력이 다른 물질들을 사용하여 개질된 아스팔트의 개질효과와 자기치유성을 알아보았다. 개질효과(기본물성) 면에서는 설린이 가장 우수하게 나타났다. 인장강도실험(-5°C)에서 Tg가 영하이고 분자간결합력이 가장 큰 설린으로 개질한 아스팔트가 가장 높은 0.96MPa를 보였다. 유변물성(복합모듈러스)에서는 PET에서 가장 높은 2.9 MPa를 보였다. 충격강도에서는 설린개질아스팔트가 4.83 J/m로 가장 높은 물성을 나타내었다.

인장강도로 본 치유효과에서는 1차와 2차 치유효과를 보았는데 2차에서 전체적으로 1차의 값에 반에도 못 미치는 결과가 나왔다. 이것은 1차에 형성된 화학적 결합이 2차에서는 반 정도밖에 복원되지 않았음을 가리킨다. 유변물성으로 본 치유효과에서는 PET, Surlyn, Nylon의 순으로 치유 효과가 나타났다. 가장 약한 결합의 쌍극자 결합을 가진 PET가 가장 높게 나타났다. 아스팔트와의 상호작용이 큰 것으로 생각된다. 충격강도로 본 치유효과에서는 Surlyn으로 개질한 아스팔트가 설린 자체의 충격강도가 제일 커 개질 물성이 가장 높을 것으로 예상되었으나, Nylon으로 개질한 아스팔트가 치유력이 가장 높게 나타났다.

분자간결합력은 인장강도와 충격강도에서 잘 나타났다. 하지만 유변물성에서 PET로 개질한 아스팔트가 가장 좋게 나타남으로써 개질제의 자체 물성이 그대로 아스팔트에 전가되지는 않는 것으로 보인다. 그렇다면 고분자와 아스팔트간의 결합력을 고려해야한다는 것이다. 이는 치유성에서도 나타났다. 치유성에서 분자간결합력에 따르지 않고, 물질의 특성에 따라 결과가 나타났다. 따라서 소성변형에 대항하기 위한 고분자 개질제를 선택함에 있어서는 분자간결합력이 중요한 요소로 작용하지만, 아스팔트 균열을 메우기 위한 치유제로서는 아스

팔트분자와의 친화성을 고려해야 한다는 것이다.

#### References

1. Self-healing Material, Wikipedia.
2. Self healing materials concept and application, Second edition-version, NL Agency, 2013.
3. P. Wang, S. Lee, and J. P. Harmon, "Ethanol-induced crack healing in poly(methyl methacrylate)", *J. polym. Sci. B*, **32**, 1217 (1994).
4. C. B. Lin, S. Lee, and K. S. Liu, "Methanol-induced crack healing in poly(methyl methacrylate)", *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 1399 (1990).
5. J. S. Shen, J. P. Harmon, and S. Lee, "Thermally-induced crack healing in poly(methyl methacrylate)", *J. Mater. Res.*, **17**, 1335 (2002).
6. V. C. Li, Y. M. Lim, and Y. W. Chan, "Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite", *Composites Part B*, **29**, 819 (1998).
7. J. Raghavan and R. P. Wool, "Interfaces in repair, recycling, joining and manufacturing of polymers and polymer composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 775 (1999).
8. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, "Autonomic healing of polymer composites", *Nature*, **409**, 794 (2001).
9. S. H. Cho, H. M. Anderson, S.R. White, N. R. Sottos, and P. V. Braun, "Polydimethylsiloxane-based self-healing materials", *Adv. Mater.*, **18**, 997 (2006).
10. K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. J. Moore, and S. R. White, "Self-healing materials with microvascular networks", *Nature Mater.*, **6**, 581 (2007).
11. A. Garcia, E. Schlangen, M. van de Ven, and D. van Vliet, "Crack repair of asphalt concrete with induction energy", *Heron*, **56**, 33 (2011).
12. A. Garcia, M. Bueno, J. N. Contreras, and M. N. Partl, "Induction healing of dense asphalt concrete", *Construction and Building Materials*, **49**, 1 (2013).
13. R. P. Wool and K. M. O'Connor, "A theory of crack healing in polymers", *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953 (1981).
14. Y. H. Kim and R. P. Wool, "A theory of healing at a polymer-polymer interface", *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).