



## Phase Inversion Emulsification and Enhancement of Physical Properties for Cationic Emulsified Asphalt

Eun-Kyoung Lee

*Department of Biomedical Science, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea*

(Received August 26, 2015, Revised September 8, 2015, Accepted September 10, 2015)

**Abstract:** In this work, the emulsified asphalt with high phase stability and storage stability was prepared by using phase inversion emulsification and the surfactant mixed with cationic and nonionic surfactants. It was found that the asphalt together with Span 20, nonionic surfactant and DDA (Dimethyl Dodecyl Amine), cationic surfactant showed the most stable phase. The phase stability of the emulsified asphalt, therefore, was investigated through the particle size with mixed surfactant content, rheology behavior and Zeta potential value; the particle size decreased with the increase of the mixed surfactant content but the viscosity increased. The shear thinning behaviors and the Zeta potential value with 50 mV~60 mV were shown, which was found to be considered stable. In addition, SBR latex (Styrene-butadiene-rubber) and water dispersed Epoxy (EPD) were used to enhance the physical properties of the emulsified asphalt. The swelling and adhesion features of the emulsified asphalt were also studied with CaCO<sub>3</sub>, Silica, and Montmorillonite (MMT). It was shown that the addition of SBR latex and MMT can be another way to improve the physical properties of the emulsified asphalt in that the lowest swelling feature was found.

**Keywords:** emulsified asphalt, phase inversion emulsification, rheology behavior, swelling and adhesion features

### Introduction

아스팔트<sup>1</sup>에는 천연 아스팔트와 석유 아스팔트로 구분되며 천연아스팔트는 이미 메소포타미아 그리고 이집트 시대에 접착재, 방수재 및 방부제로서 사용되었다. 현재 일반적으로 사용되는 것은 대부분 원유를 정제시킨 석유 아스팔트로 포장 기술의 발달과 자동차 교통이 증대됨에 따라 도로의 포장재료로 많이 사용되고 있다. 그러나 교통량과 중차량의 증가, 환경조건의 변화, 재료의 질적 저하 그리고 수분에 의한 영향 등으로 접착력 및 내구성이 저하된 콘크리트 및 아스팔트가 점차 늘어나고 있어 도로포장은 설계 수명을 다하지 못하고 파손되는 경우가 지속적으로 발생하고 있다. 이에 따라 프라이머 과정에 대한 필요성이 증대되고 있다. 프라이머<sup>1</sup>는 서로 다른 물성이 다른 착물과 피착물의 접착을 도와주는 전처리과정으로, 본드의 역할로서 접착시키는 개념이 아니라 착물과 피착물의 표면을 친화력이 있는 재질로 바탕을 조정하는 것이 접착을 용이하게 해 주는 역할을 한다.

아스팔트 프라이머는 아스팔트와 휘발성이 큰 용제를 혼합하여 제조한 컷백 아스팔트<sup>1</sup>를 주로 사용하며 콘크리트, 시멘트 몰타르, 철재와 같은 아스팔트계 재료 표면에 도포하여 하층에 피막을 형성하여 시공층과 접착력을 강화시키는 역할을

한다. 또한 적절한 점도와 뛰어난 침투성을 가지도록 제조하여 콘크리트와 석조 건축물 등의 표면에 도포하여 침투 후, 빠른 도막 형성으로 모체에 방습방수성을 가지게 한다.

그러나 프라이머제로 사용되는 컷백 아스팔트는 나프타나 등유와 같은 석유 용제를 아스팔트에 첨가하여 제조한 유동성이 있는 아스팔트로서 휘발성 용매에 의한 환경오염 문제와 인화성과 폭발성의 위험이 존재한다. 게다가 세계적으로 환경 보호에 대한 관심이 깊어지면서 지구 온난화 현상의 주범인 이산화탄소의 발생을 억제시키고자하는 노력이 가속되고 있으며 각 국에서는 이산화탄소의 발생이 없고 환경 친화적인 유화 아스팔트에 대한 연구<sup>2-5</sup>가 진행되고 있다.

유화 아스팔트는 상온에서 직류 아스팔트를 가열하지 않고 수중에서 계면활성 작용을 하는 유화제 및 안정제 등을 첨가하여 아스팔트 입자를 미립자 형태로 물에 분산시켜 만든 역청재료이다. 일반적으로 제조 방법에는 한 분자 내에 친수성 부분과 소수성 부분이 공존하는 양친매성 구조를 지닌 계면활성제의 계면화학적 성질을 이용한 방법과 호모믹서, 콜로이드 밀 등의 기계력에 의하여 유화하는 물리적 방법<sup>6</sup>이 있으며, 이 두 가지 방법<sup>7</sup>을 병용하는 경우도 있다. 기계적인 방법은 연속제조가 가능하고, 대량 생산이 용이하다는 장점이 있으나, 1 μm 이하의 미세한 입자를 갖는 에멀전을 제조하는 경우에는 계면화학적 성질을 이용하는 것이 더 유용한 것으로 알려져 있다. 또한, 에멀전 제조시 유화제를 연속상에 첨가하

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [eklee@cju.ac.kr](mailto:eklee@cju.ac.kr)

는가 혹은 분산상에 첨가하는가에 따라 에멀전의 물성이 달라지는 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 계면화학적 성질을 이용한 에멀전 제조법으로는 반전유화법,<sup>9</sup> D상 유화법,<sup>10</sup> 전상온도 유화법,<sup>10</sup> 겔 유화법, 비수 유화법, 및 액정 유화법 등이 있다. 보다 안정한 상을 제조하기 위해서는 물리적인 방법보다는 계면활성제의 성질을 이용하는 방법이 더욱 효과적이다. 이때 사용되는 계면활성제로는 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 및 비이온 계면활성제가 있으며, 두 가지 계면활성제를 병용하여 사용하는 경우가 보다 안정한 상거동<sup>11</sup>을 보인다.

그러므로 컷백 아스팔트의 문제점을 해결하기 위하여 상온에서 직류 아스팔트를 가열하지 않고 상온에서 사용할 수 있도록 계면활성제를 사용하여 아스팔트를 미립자로 만든 후, 물속에 분산시켜 유화 아스팔트를 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 유화 아스팔트의 장점으로 오염물질을 배출하지 않으며 추가로 가열하지 않고서도 사용할 수 있어 에너지 절약에 기여한다. 또한 물에 분산되어 있기 때문에 인화성이나 폭발성이 없으며 햇빛이 비치는 곳에 보관을 해도 부풀거나 터지지 않는다. 작업 시 수용성이기 때문에 작업자에게 건강상의 위험을 초래하지 않으며 비교적 낮은 온도에서 사용하기 때문에 작업자에게 심각한 화상의 가능성도 매우 낮다.

그러나 유화 아스팔트 또한 외부환경적인 요인으로 인해 균열이 발생하여 내구성 및 안정도가 저하되고, 유화제를 사용함으로써 입자의 크기가 일정하지 않을 뿐만 아니라 입자의 분포도가 넓어 방수성 및 내수성이 떨어져 기존의 컷백 아스팔트보다 접착력이 떨어진다.<sup>12</sup> 또한 고형분이 낮아 작업 현장에서 도막 두께 형성이 용이하지 못하고, 수분을 함유하고 있기 때문에 양생과정에서 부피가 줄어들고, 경화시간 또한 길어지므로 기온의 영향을 받는 한계를 가지고 있다.

그러므로 본 연구에서 아스팔트를 혼합 계면활성제 및 반전유화법을 이용하여 아스팔트를 물에 분산시켜 보다 안정된 O/W 유화 아스팔트를 제조하여 입자크기 및 레올로지 특성을 통하여 유화 아스팔트의 상안정성을 규명하였고, 유화 아스팔트의 물성을 향상시키기 위하여 SBR(Styrene-Butadiene Rubber) latex 그리고 수분산 Epoxy(EPD) 등의 고분자 첨가제를 적용하여 유화 아스팔트를 개질하고 각종 충전제 탄산칼슘, 실리카 및 몬모릴로나이트 등을 적용하여 점탄성을 가지고 수중에서도 유실되지 않도록 팽창특성을 갖도록 하여 내수성 및 접착력의 기계적 물성을 향상시키고자 하였다.

## Experimental

### 1. 재료

Asphalt는 SK Co.의 침입도가 5인 AP-5를 사용하였으며, 유화제로는 Junsei Chemical Co.의 비이온 계면활성제인 Sorbitan monolaurate (Span 20), Sorbitan monostearate (Span 60) 및

Sorbitan monooleate (Span 80)와 Shinyo Pure Chemical Co.의 Polyoxyethylene sorbitan monostearate (Tween 60), Polyoxyethylene sorbitan monooleate (Tween 80) 그리고 Dow Chemical Co.의 Triton X-200(Tri-200)과 Triton GR-5M(Tri-5M)을 사용하였다. 또한 대정화학(주)의 양이온 계면활성제인 Imidazole을 사용하였고, Aldrich Co.의 OA(Octyl Amine), Junsei Chemical Co.의 DA(Dodecyl Amine), DDA(Dimethyl Dodecyl Amine)을 그리고 Kao Chemical Co.의 FARMIN ST-7(F-ST)을 사용하였다. 촉매는 Junsei Chemical Co.의 염산, 황산, 아세트산, 질산 및 인산을 사용하였다. 분산상으로 1차 증류수를 사용하였다.

한편, 첨가제로는 국도화학의 SBR latex(Styrene-butadiene-rubber)과 수분산 Epoxy(EPD)을 사용하였다. 또한 충전제는 Shinyo Pure Chemical Co.의 CaCO<sub>3</sub>, Silica 및 Southern Clay Products Co.의 Montmorillonite(MMT)을 사용하였다.

### 2. 유화 아스팔트 제조

계면활성제를 아스팔트 상에 용해시킨 후, 서서히 증류수를 첨가하면서 교반하여 연속상을 기름에서 물로 역전시키는 방법인 반전유화법을 이용하여 제조하였다. 아스팔트에 비이온 계면활성제 Span 20, Span 60 및 Span 80을 각각 일정비율로 첨가하여 일정한 속도로 교반시킨 후, 양이온 계면활성제 Imidazole, OA, DA, DDA 및 F-ST 또는 비이온 계면활성제 Tween 60, Tween 80, Tri-200 및 Tri-5M 그리고 증류수를 서서히 첨가하면서 일정한 속도로 교반하여 유화 아스팔트를 제조하였다. Table 1에 사용된 유화제의 종류와 그 함량을 나타내었다. 또한 상안정성이 규명된 유화 아스팔트에 SBR latex, EPD 및 CaCO<sub>3</sub>, silica 및 MMT를 일정비율로 혼합하여 교반시켜 물성이 향상된 유화 아스팔트를 제조하였다. 제조한 유화 아스팔트 중 안정한 상을 나타내는 배합표를 Table 2에 각각의 함량을 나타내었다.

### 3. 입자크기 및 유변학적 특성

유화 아스팔트의 입자크기를 측정하기 위하여 Particle size

**Table 1.** The Composition of Surfactant for Asphalt Emulsion unit (phr)

Sample	Ingredients		Surfactant		
	Asphalt	H <sub>2</sub> O	Span 20	Imidazole	DDA
S4ID	100	60	4	4	-
S5ID	100	60	5	4	-
S6ID	100	60	6	4	-
S4DD	100	60	4	-	4
S5DD	100	60	5	-	4
S6DD	100	60	6	-	4

**Table 2.** The Composition of Additives for Asphalt Emulsion unit (phr)

Sample	Ingredients Asphalt Emulsion	Additives				
		SBR	EPD	CaCO <sub>3</sub>	Silica	MMT
ESB03	100	3	-	-	-	-
ESB06	100	6	-	-	-	-
ESB09	100	9	-	-	-	-
ESB12	100	12	-	-	-	-
EEP03	100	-	3	-	-	-
EEP06	100	-	6	-	-	-
EEP09	100	-	9	-	-	-
EEP12	100	-	12	-	-	-
ECA01	100	-	-	1	-	-
ECA02	100	-	-	2	-	-
ECA03	100	-	-	3	-	-
ECA04	100	-	-	4	-	-
ESI01	100	-	-	-	1	-
ESI02	100	-	-	-	2	-
ESI03	100	-	-	-	3	-
ESI04	100	-	-	-	4	-
EMM01	100	-	-	-	-	1
EMM02	100	-	-	-	-	2
EMM03	100	-	-	-	-	3
EMM04	100	-	-	-	-	4

analyzer(Tar-3, Otsuka Co, Japan)를 사용하였고, 시료는 증류수로 500배 희석시켜 cell에 넣고 light scattering 방법에 의하여 측정하였다. 그리고 유화 아스팔트의 점도 변화를 측정하기 위하여 평형 원판형 rheometer인 Rheolab MC100을 사용하였으며, Plate 간격을 0.5 mm로 하고 30°C에서 측정하였다. 점도와 전단속도와의 관계를 알아보기 위하여 전단속도를 변화시키면서 유화 아스팔트의 레올로지 특성을 고찰하였다.

#### 4. 제타전위 측정

제타전위 측정은 Potal ESL-Z(Otsuka Co, Japan)를 사용하여 실온에서 전기영동 속도를 측정하였고, 제타전위는 다음 Helmholtz-Smoluchowski식에 대입하여 구하였다.

$$\mu = \frac{\epsilon \zeta i}{4\pi\eta\lambda}$$

여기에서  $\mu$ 는 전기영동속도,  $\epsilon$ : 유전율,  $i$ : 전류값,  $\lambda$ : 비전도도,  $\eta$ : 점도,  $\zeta$ : 제타전위를 각각 나타낸다. ZetaMeter에 시료용액을 주입하고 일정 전류를 가하게 되면 전하에 의하여 시료의 전기영동속도가 구해지고 정해진  $\epsilon$ ,  $i$ ,  $\eta$ , 및  $\lambda$ 의 관계에 의하여 zeta potential( $\zeta$ ) 값을 구하였다.

#### 5. 팽윤도 측정

유화 아스팔트를 일정한 두께(20 mm × 20 mm × 2 mm)로 도포하여 상온에서 18시간 동안 건조하여 증류수에 48시간 동안 침지시킨 후, 표면에 묻어 있는 물을 제거하고 무게를 측정하였으며, 아래의 식을 이용하여 팽윤도(swelling)를 계산하였다.

$$\% \text{ of Swelling} = \frac{(W-W_0)}{W_0} \times 100$$

여기에서,  $W_0$ 은 건조된 유화 아스팔트의 무게이며  $W$ 는 침지 후 유화아스팔트의 무게이다.

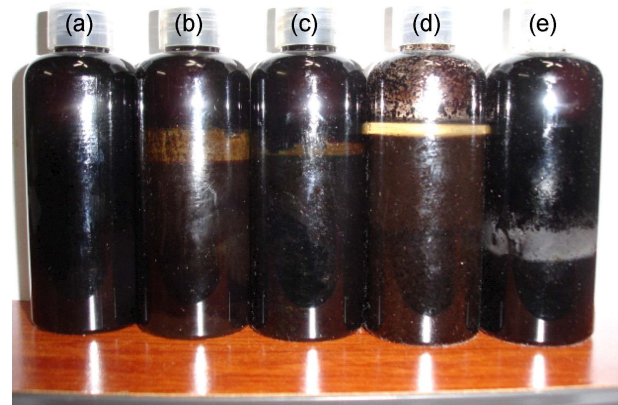
#### 6. 접착강도 측정

접착강도를 측정하기 위하여 UTM(Universal Testing Machine, Lloyd)을 사용하였다. KS 3705 규격에 따라 시편을 만들어 crosshead speed를 250 mm/min 조건에서 측정하였다.

## Results and Discussion

### 1. 유화 아스팔트의 상안정성

양이온계 계면활성제로 아스팔트를 유화시킬 경우 pH 7이하에서 안정한 상을 얻을 수 있다.<sup>13</sup> 그러므로 본 연구에서 촉매로 (a) 염산, (b) 황산, (c) 아세트산, (d) 질산 및 (e) 인산을 사용하였으며, 제조한 유화 아스팔트의 상안정성을 Figure 1에 나타내었다. 제시된 바와 같이 (a) 염산 사용 시, 가장 안정한 상을 보였다. 이는 촉매로써, 염산 첨가 시 아스팔트 입자를 물에 분산시킬 경우 양이온계 유화제가 물과 아스팔트 계면에 가장 효과적으로 흡착이 일어나 입자간의 반발력이 인력보다 크게<sup>14,15</sup> 되어 유화 아스팔트가 가장 안정한 상을 보



**Figure 1.** Phase separation behavior pictures of asphalt emulsion with (a) HCl, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) CH<sub>3</sub>COOH, (d) HNO<sub>3</sub>, and (e) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



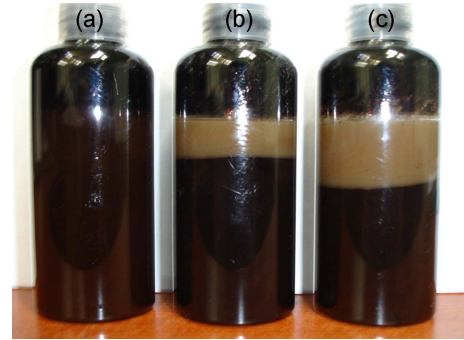


**Figure 2.** Phase separation behavior pictures of asphalt with (a) OA, (b) DA, (c) DDA, (d) ID, and (e) F-ST.



**Figure 3.** Phase separation behavior pictures of asphalt with (a) Tween 20, (b) Tween 60, (c) Tween 80, (d) Tri-200, and (e) Tri-5M.

이는 것으로 해석할 수 있다. Figure 2는 양이온계 계면활성제 (a) OA, (b) DA, (c) DDA (d) ID (e) F-ST를 사용하여 유화시킨 아스팔트의 상을 나타낸 것으로 제시된 바와 같이 OA, DA, ID 및 F-ST를 사용한 경우는 상분리가 발생한 반면에 DDA와 ID를 적용할 경우 가장 안정한 상을 보였다. Figure 3은 (a) Tween 20, (b) Tween 60, (c) Tween 80, (d) Tri-200 및



**Figure 4.** Phase separation behavior pictures of asphalt with (a) Span 20, (b) Span 60, and (c) Span 80.

(e) Tri-5M 첨가에 따른 유화 아스팔트의 결과로써 모두 상분리가 일어난 것을 확인한 결과 아스팔트를 유화시키기에 적합하지 않은 계면활성제로 확인되었다. 반면 Figure 4는 (a) Span 20, (b) Span 60 (c) Span 80을 사용하여 제조한 유화 아스팔트로써, 제시된 바와 같이 Span 20을 사용한 경우가 우수한 상안정성을 보였다. 이는 아스팔트와 물과의 계면에 비이온 계면활성제로 Span 20이 가장 효과적으로 흡착이 일어나 자유에너지를 낮추어 물 내에 분산되어 있는 아스팔트 입자들의 응집을 억제<sup>14</sup>한 것임을 알 수 있다. 그러므로 제시된 결과로부터 계면활성제 중 아스팔트를 유화시키기에 가장 적합한 계면활성제로 Span 20과 ID 그리고 Span 20과 DDA임을 확인할 수 있었다. Figure 5는 양이온 계면활성제 ID와 음이온 계면활성제 Span 20을 Table 1에서 제시된 것과 같이 제조한 유화 아스팔트의 상안정성을 관찰한 결과이다. 제시된 바와 같이 모두 안정한 상안정도를 보임을 알 수 있다. 이는 한 분자 내에 친수성 부분과 친유성 부분을 동시에 갖는 계면활성제가 계면에 흡착하여 계면의 자유에너지를 낮추어 계면의 성질을 현저히 변화시켜 작은 입자 크기를 갖게 하고 표면장력을 감소시켜 입자 형성에 필요한 에너지를 낮추거나 계면에 흡착되어 막을 형성함으로써 응집의 장애로부터 상분리를 억제하는 역할<sup>14</sup>을 한다. 또한 두 액체의 계면에 흡착되어 계면장력을 낮추어줌으로써 계면이 증가하는데 따른 자유에



**Figure 5.** Phase separation behavior pictures of asphalt with (a) S4ID, (b) S5ID, (c) S6ID, (d) S4DD, (e) S5DD, and (f) S6DD.

너지의 증가를 낮추어주며 계면에 흡착되어 입자-입자 사이에 정전기적 혹은 물리적 보호막 역할을 하여 입자가 서로 합쳐지는 것을 방지하여 안정한 상태로 존재할 수 있도록 한다.<sup>15,16</sup> 그러므로 양이온 계면활성제 및 비이온 계면활성제를 사용하여 유화시킬 경우 친수성, 소수성 성질이 다른 두 계면에 더 효과적으로 흡착하여 더 조밀하고 강한 계면활성제 분자간 혼합층의 형성됨으로써 입체장에 반발력이 입자간의 인력보다 큰 값<sup>17</sup>을 가지므로 다른 입자의 근접을 입체적으로 방해하여 응집을 방해함으로써 유화 아스팔트의 안정성을 향상시킨 것으로 해석할 수 있다.

## 2. 입자크기 및 유변학적 특성

물에 분산되어 있는 아스팔트 입자들은 브라운 운동에 의하여 충돌하고 합쳐지며, 입자간 충돌시에 상호작용에 의하여 상거동이 결정<sup>18</sup>되게 된다. 즉, 입자간에 작용하는 반발력이 인력보다 클 경우에는 유화 아스팔트의 안정한 상거동을 나타내지만 그 반대인 경우라면 응집함으로써 상분리가 발생하게 된다. 예멸전의 불안정성<sup>19</sup>은 크림화, 응집 및 합체와 밀접한 관계가 있다. 크림화 현상은 입자가 서로 근접하게 될 때 상기 과정들이 상호작용하여 응집과 합일이 형성됨으로써 불안정성을 야기 시키게 된다. 하지만 물에 분산되어 있는 아스팔트 입자들의 크기가 작다면 크림화 속도를 감소시키게 되어 보다 안정하게 될 것이다. 그러나 물에 분산되어 있는 아스팔트 내의 입자간 충돌로 인해 응집이 발생되어 큰 입자가 생성됨에 따라 침강속도가 커지고 안정성은 감소하게 되어 상분리가 발생할 수 있다. 즉, 입자-입자 사이의 충돌에 의해 응집이 일어나지 않는다고 가정할 경우 브라운 운동은 입자의 침강을 막아줄 것이다.

유화 아스팔트의 계면활성제 농도에 따른 입자크기의 결과를 Figure 6에 제시하였다. Span 20의 양이 증가함에 따라 입자크기가 감소하는 경향을 보인다. 이는 유화 아스팔트내의 입자 크기가 작을수록 활발한 브라운 운동으로 인하여 입자 침강속도가 늦어지게 되고, 크림화 속도를 감소시켜 균일한 농도로 분포되어 안정한 계가 유지되었다고 판단된다. 또한 Span 20과 DDA를 혼합하여 사용하여 제조한 유화 아스팔트의 입자크기가 Span 20과 ID를 혼합 사용하여 제조한 유화 아스팔트의 입자크기보다 더 작음을 확인할 수 있었다. 이는 Span 20과 양이온 계면활성제중 DDA가 ID 보다 침강 또는 부유현상을 보다 효과적으로 막아줌으로써 크림화 속도를 보다 감소시켜 가장 안정한 상거동을 나타내었고, 이에 저장안정성 또한 높을 것으로 판단된다.

Figure 7과 Figure 8에서 제시된 것과 같이 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 비뉴턴흐름(non-Newtonian flow) 중 shear thinning 거동<sup>20</sup>을 보인다. 이는 Barnes의 실험 결과<sup>20</sup>와 일치하므로 본 연구에서 제조한 유화 아스팔트가 안

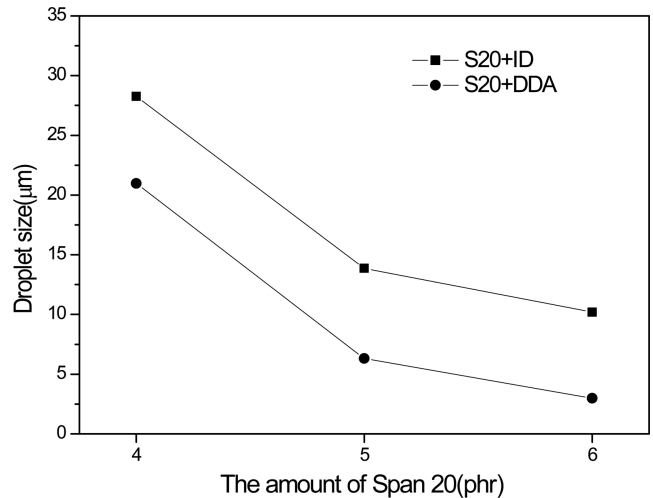


Figure 6. Effect of the amount of Span 20, ID and DDA on droplet size of the asphalt emulsion.

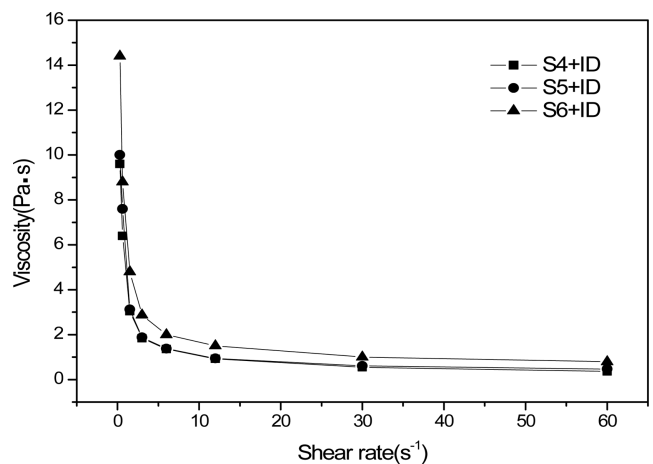
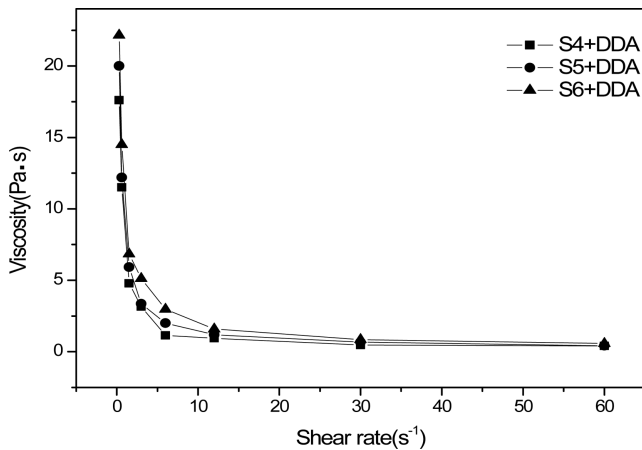


Figure 7. Effect of shear rate on viscosity according to the increase of the amount of Span 20 and ID for the asphalt emulsion.

정하다고 해석할 수 있다. 상안정성에 대해서는 전단속도에 강하게 의존하는 흐름특성인 비뉴턴흐름이 만족되어야 한다. 특히 shear thinning은 등온 가역적 졸-겔 변화를 의미하며 유변학적 입장에서 볼 때, shear thinning 현상은 등온 상태에서 변형을 가함으로써 겔보기 점도가 일시적으로 저하하는 것으로, 이에 대한 이론적 취급은 분자입자가 만드는 응집구조와 관련한 구조 파라미터를 가정하고 그 파라미터를 시간과 전단속도의 함수로서 간주하여 계의 유변학적 특성에 시간의존성을 도입하는 방법을 취하고 있다. 액체 중에 미립자를 분산시키면 응집체가 형성되어 독립된 운동성이 없어지고 그 내부에서 일부의 분산매가 부동화 되기 때문에 분산계의 점도가 증대한다. 그러나 일반적으로 이와 같은 입자간 인력은 강한 결합이 아니기 때문에 높은 전단속도로 쉽게 파괴되며, 낮은 전단속도에서는 다시 가역적으로 입자간 결합이 형성된



**Figure 8.** Effect of shear rate on viscosity according to the increase of the amount of Span 20 and DDA for the asphalt emulsion.

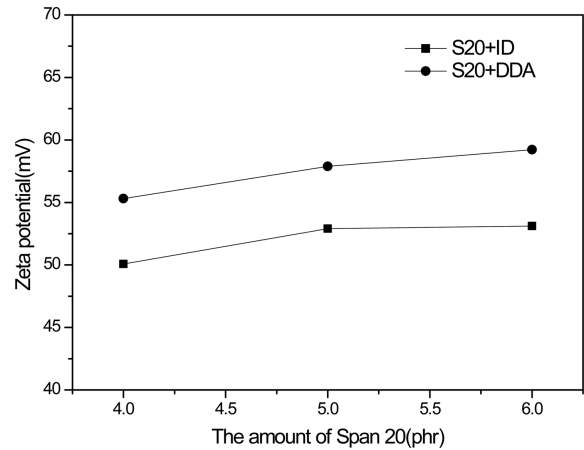
다. 그러므로 응집 분산계는 전단속도가 증대하면 점도가 감소하는 shear thinning 거동을 나타낸다.

또한 Span 20에 ID를 혼합 첨가하여 제조한 유화 아스팔트보다 Span 20과 DDA를 혼합 사용하여 제조한 유화아스팔트가 높은 점도를 나타내고 있다. 일반적으로 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 입자크기가 작아지게 되고, 이 입자크기는 유화 아스팔트 점도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>21</sup> 상기에서 Figure 6에 제시된 것처럼 입자크기가 작은 유화아스팔트(S20+DDA)가 높은 점도를 나타내는 것을 Figure 8의 결과에서 확인할 수 있다. 이는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 계면내의 미셀 형성이 많아지고 이 응집력이 증가하여 점도가 증가하고, 입자크기가 감소되면 입자들 사이의 평균거리가 감소<sup>22</sup>되고 이에 따라 입자 사이의 유체역학적 상호작용이 증가하기 때문에 점도와 더불어 shear thinning 거동을 보인다고 할 수 있다.

### 3. 제타전위 특성

입자에 대한 계면활성제의 흡착은 입자표면의 전하와 계면활성제 전하와의 관계 그리고 흡착형태에 대한 흡착층의 반발 등으로 안정화된다. 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 입자표면에 흡착량이 증가하여 전기 이중층이 형성되고 흡착층간의 반발력이 입자사이의 응집을 방해하여 유화 아스팔트의 안정성이 증가된다.

DLVO 이론<sup>23</sup>은 Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek가 제시한 콜로이드계의 분산 안정성에 관한 이론으로서, 분산과 응집은 전하를 띤 두 개의 콜로이드 입자가 접근하여 전기이중층이 중첩될 때 발생하는 정전기적 반발력과 London-van der Waals 인력의 합인 포텐셜 에너지 곡선의 형태로 결정된다. 제타전위<sup>24,25</sup>는 계면에 고정되는 이온층과 용액 내부



**Figure 9.** Effect of the amount of Span 20, ID and DDA on zeta potential of the asphalt emulsion.

의 전위차로써, 분산되어 있는 입자는 그 주위에 계면전하를 중화하기 위해 존재하는 반대부호를 가진 이온과 소량의 동일한 전하를 지닌 전기 이중층을 형성한다. 제타전위는 콜로이드계의 분산과 응집을 나타내는 지표로서 이용되고 있는데, 콜로이드 입자의 분산과 응집은 제타전위 값으로 결정되는 반발 퍼텐셜 에너지와 London-van der Waals 인력 퍼텐셜에 의존한다. 따라서 제타전위 절대값이 증가하면 입자사이의 반발 퍼텐셜 에너지가 강하게 작용하여 분산하게 되고 반대로 제타전위 절대값이 0에 가까워지면 입자사이의 인력 퍼텐셜 에너지가 증가되어 응집하기 쉽게 된다. 따라서 제타전위는 콜로이드 입자의 분산 안정성의 척도로 사용<sup>26</sup>될 수 있다.

Figure 9는 Span 20과 각각 ID와 DDA를 변량 배합하여 제조한 유화 아스팔트의 제타전위( $\zeta$ ) 측정 결과를 나타낸 그래프로써, 대략 50 mV~60 mV 범위의 값을 갖는다. Genovese와 Lozano에 의하면 예멸전 입자들이 큰 음전하나 양전하의 제타전위의 값을 가질 경우에 입자간의 반발력<sup>27</sup>이 증가하여 안정한 거동을 보인다고 보고하고 있다. 그러므로 본 과제에서 제조한 유화 아스팔트가 모두 안정하다고 해석할 수 있다. 특히, Span 20과 DDA를 혼합 사용하여 제조한 유화 아스팔트가 가장 큰 제타전위 값을 보였다. 그러므로 양이온계 계면활성제 중 DDA를 혼합 사용하였을 때 보다 안정한 상을 갖기 때문에 저장안정성 또한 우수하리라 판단된다.

### 4. 팽윤도

일반적으로 유화 아스팔트는 외부의 습기와 수분을 쉽게 흡수하는 취약점<sup>28</sup>을 가지고 있으며 기계적 물성이 다소 떨어지는 단점을 갖는다. 그러므로 본 연구에서는 유화 아스팔트의 내수성 및 물성을 향상시키기 위하여 고분자 첨가제인 SBR latex 및 EPD 그리고 충전제로 CaCO<sub>3</sub>, Silica 및 MMT를 안정성이 규명된 유화 아스팔트와 블렌딩하였다. Figure 10에서



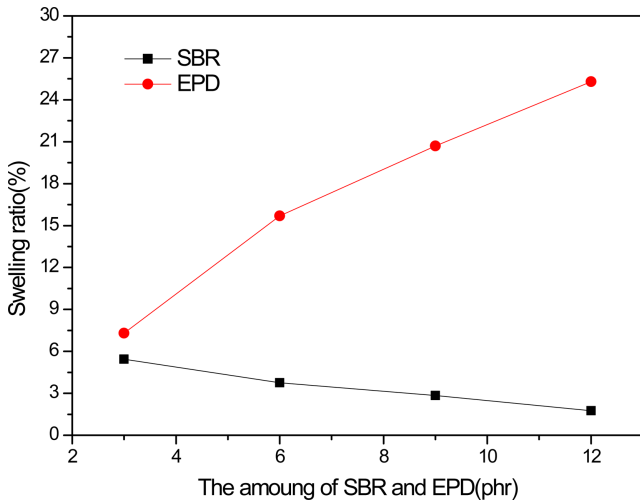


Figure 10. Swelling ratio of asphalt emulsion with amount of SBR latex and EPD.

제시된 바와 같이 유화 아스팔트에 EPD를 첨가한 것보다 SBR latex를 첨가하여 개질시킨 유화 아스팔트의 팽윤도가 낮게 나타났다. 또한 SBR latex의 첨가량이 증가함에 따라 팽윤도도 감소한 반면에 EPD양이 증가함에 따라 팽윤도는 증가하였다. 이는 SBR latex가 EPD 보다 유화 아스팔트와 상용성이 우수하여 SBR 고분자 입자가 유화 아스팔트 내에 보다 균일한 상태로 존재함으로써 인접한 사슬 입자간의 엉킴 현상이 발생하고 2차 결합력이 강화<sup>29</sup>되어 유화 아스팔트의 팽윤도가 감소한 결과로 해석할 수 있다. 또한 충전제로 Silica, CaCO<sub>3</sub>와 비교하였을 때 MMT를 유화 아스팔트에 블렌딩 하였을 경우가 가장 낮은 팽윤도를 나타남을 Figure 11에서 확인할 수 있다. 이는 적용한 충전제 중 MMT가 유화 아스팔트에 블렌딩 시 구조를 안정화시켜 분산을 양호하게 하고 안정성을 유지해 주어 물에 대한 팽윤도가 낮게 나타난 것으로 판

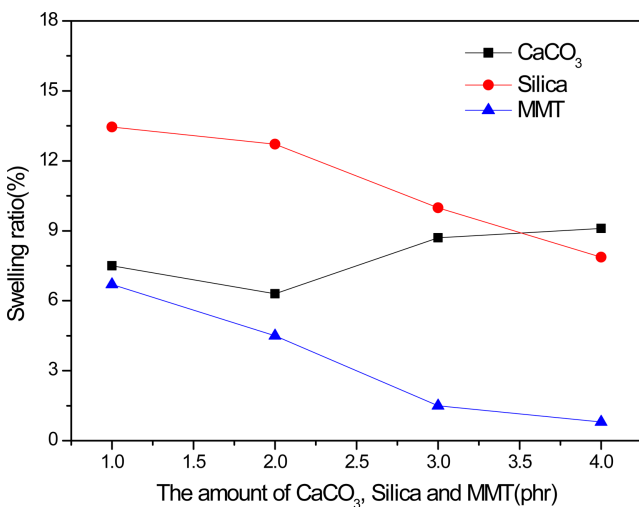


Figure 11. Swelling ratio of asphalt emulsion with Amount of CaCO<sub>3</sub>, Silica and MMT.

단된다. 또한 MMT 및 Silica의 양이 증가함에 따라 팽윤도가 감소한 반면에 CaCO<sub>3</sub>는 3 phr 이상 첨가 시 오히려 팽윤도는 증가하였다. 이는 CaCO<sub>3</sub> 첨가량이 많아 오히려 유화 아스팔트 내의 과도한 엉킴 현상으로 분자간 상호작용을 방해함에 따라 분산력이 감소된 것으로 판단된다. 그러므로 유화 아스팔트에 고분자 첨가제는 SBR latex와 충전제로는 MMT를 첨가할 경우 낮은 팽윤도를 보이므로 내수성 향상 및 수분민감성의 감소로 보다 향상된 물성을 얻을 수 있었다.

## 5. 접착강도

파괴 메커니즘에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하고 재료에서 균열성장은 균열 끝 부근에서 비가역적 과정으로 발생하게 되며, 이는 탄성 에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 쉬운 탄성에너지는 다음과 같이  $G = -\left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_l$  식에 의하여 나타낼 수 있으며, W는 시편에 저장된 총 탄성에너지이며 A는 파괴에 의하여 생성된 새로운 표면적이다. 시편의 길이 l이 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하여 G는 변형에너지 방출속도, 인열강도, 접착강도 또는 파괴강도 등으로 나타낼 수 있다. 이와 같은 에너지 크기는 표면성질 또는 계면에 의한 분산력, 결합력 그리고 균열성장 속도 등에 의하여 결정된다고 알려져 있다.

Figure 12는 SBR latex와 EPD의 첨가량에 따른 접착강도의 결과로, 양이 증가할수록 유화 아스팔트의 접착강도는 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 상기에서 제시된 팽윤도의 결과와 유사하게 EPD 보다 SBR latex를 첨가할 경우가 더 높은 접착강도를 나타내고 있다. 이는 SBR latex가 유화 아스팔트 분자간 계면에서의 분산력이 크게 되어 분자 사슬을 좀 더 밀집한 상태를 만들어 자유부피가 감소하여 보다 강한 결합력으로 접착강도가 큰 값을 보인다고 해석할 수 있다. Figure 13

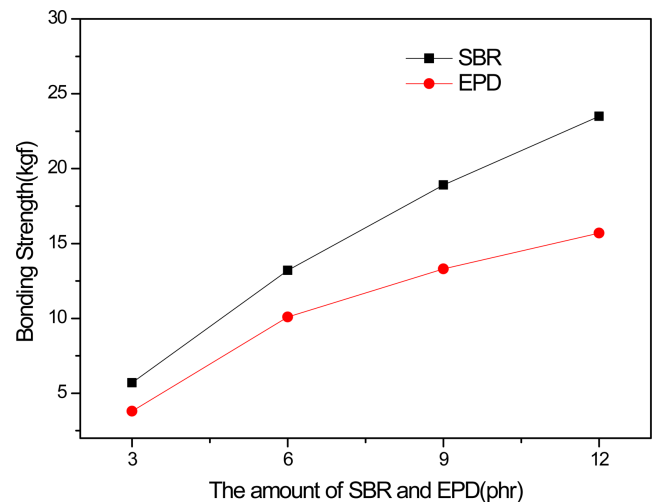


Figure 12. Effect of SBR latex and EPD on bonding strength.

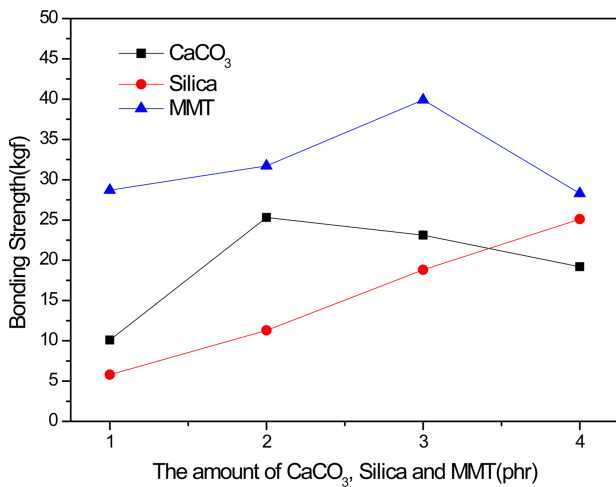


Figure 13. Effect of CaCO<sub>3</sub>, Silica and MMT on bonding strength.

은 적용한 충전제 중 MMT가 가장 높은 접착강도를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 유화 아스팔트 내에서 충전제 중 MMT가 가장 효율적으로 다리 역할을 해주어 계면에서의 결합력을 가장 크게 증가시킴으로써 가장 높은 접착강도를 보이는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 MMT 3phr 이상을 첨가할 경우 계면내의 과도한 엉킴 현상으로 응력전달이 충분치 않기<sup>30</sup> 때문에 접착강도가 오히려 감소한 것으로 보인다. 그러므로 유화 아스팔트의 접착강도를 높이기 위해서는 SBR latex와 MMT의 첨가가 더 효율적인 분산력을 발휘하여 보다 밀집한 분자 사슬을 형성함을 알 수 있었다.

## Conclusion

양이온계 및 비이온계 계면활성제를 혼합 사용하여 아스팔트 입자를 보다 균일하게 물에 분산시킴으로써 유화 아스팔트를 제조하였으며 입자크기, 전단속도에 따른 점도 및 제타 전위 값을 통해 안정성을 규명하였고 보다 저장성이 우수한 유화 아스팔트를 제조하였다. 또한 유화 아스팔트의 물성을 향상시키기 위하여 SBR latex, EPD, CaCO<sub>3</sub>, Silica 및 MMT를 사용하였다. SBR latex의 양이 증가함에 따라 내수성 및 접착강도가 증가한 반면 EPD는 유화 아스팔트와의 상용성이 다소 떨어져 내수성 및 접착강도가 감소하였다. 또한 충전제 중 MMT를 3 phr 첨가 시 유화 아스팔트의 내수성 및 접착강도가 가장 향상된 것을 확인할 수 있었고 이는 유화 아스팔트 내에 효율적인 다리 역할을 해주어 계면에서의 결합력을 크게 증가시킨 결과라 판단할 수 있다.

## References

1. N. F. Ghaly, I. M. Ibrahim, and E. M. Noamy, "Tack coats for asphalt paving", *Egypt. J. Petrol.*, **23**, 61 (2014).

2. J. Peng, D. Deng, Q. Yuan, Z. Liu, and L. Fang, "Study of the rheological behavior of fresh cement emulsified asphalt paste", *Construct. Build. Mater.*, **66**, 348 (2014).
3. H. A. Rodríguez-Valverde, M. A. Cabrerizo-Vílchez, A. Páez-Dueñasb, and R. Hidalgo-Álvarez, "Stability of highly charged particles: bitumen-in-water dispersions", *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **222**, 233 (2003).
4. S. J. Kim, "Asphalt sealant containing the waste edible oil", *Elastomer*, **39**, 63 (2004).
5. K. S. Kim and Y. K. Hong, "A study on the storage stability of waste vinyl-modified asphalt", *Elastomer*, **43**, 191 (2008).
6. D. Attwood and A. T. Florence, "Surfactant Systems", edited by D. Attwood and A. T. Florence, Chapman and Hall, New York, 1983.
7. K. J. Lissant, "Emulsions and Emulsion Technology", edited by K. J. Lissant, Marcel Dekker, New York, 1984.
8. R. M. K. Cobb, "Emulsion Technology", H. Bennett Ed., 7, Chemical Pub.Co., New York, 1946.
9. G. Akay, "Flow-induced phase inversion in the intensive processing of concentrated emulsions", *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 203 (1998).
10. H. Y. Kim, N. H. Jeong, H. S. Kim, S. Y. Lee, and K. D. Nam, "Preparation and properties of D phase emulsion by silicone oil", *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 809 (1999).
11. E. K. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park, "Stabilization of chlorosulfonated polyethylene (CSM) rubber emulsion with surfactant mixture", *Elastomer*, **36**, 249 (2001).
12. K. Shen, Z. H. Huang, J. Yang, G. Yang, W. Shen, and F. Kang, "The use of asphalt emulsions as a binder for the preparation of polycrystalline graphite", *CARBON*, **58**, 239 (2013).
13. R. A. Mercado, J. L. Salager, V. Sadtler, P. Marchal, and L. Choplin, "Breaking of a cationic amine oil-in-water emulsion by pH increasing: Rheological monitoring to modelize asphalt emulsion rupture", *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **458**, 64 (2014).
14. T. Saito and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption", edited by T. Saito and R. Ruch, Marcel Dekker, New York, 1982.
15. M. M. Riegler, "Surfactant in Cosmetics", Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
16. T. Saito and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption", edited by T. Saito and R. Ruch, Marcel Dekker, New York, 1982.
17. D. H. Napper, "Polymeric stabilization of colloidal dispersions", Academic Press, London, 1983.
18. A. D. Ward, R. H. Ottewill, and R. D. Hazlett, "An investigation into the stability of aqueous films separating hydrocarbon drops from quartz surfaces", *J. Petrol. Sci. Eng.*, **24**, 213 (1999).



19. M. M. Riegar, "Surfactant in Cosmetics", Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
20. H. A. Barnes, "Rheology of emulsions-review", *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **91**, 89 (1994).
21. B. P. Binks, "Modern Aspects of Emulsion Science", edited by B. P. Binks, The Royal Society of Chemistry, London, 1998.
22. Y. Chen and H. Conrad, *ASME Fed.*, **249**, 105 (1999).
23. E. J. Verwey and J. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyotropic Colloids", edited by E. J. Verwey and J. Overbeek, Elsevier, Amsterdam, 1948.
24. K. Buszello, S. Harnisch, R. H. Müller, and B. W. Müller, "The influence of alkali fatty acids on the properties and the stability of paraenteral O/W emulsions modified with solutol HS 15<sup>®</sup>", *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **49**, 146 (2000).
25. J. S. Kim, H. S. Uhm, and H. S. Kim, "Atmospheric-pressure plasma treatment of ethylene-vinyl acetate (EVA) to enhance adhesion energy between EVA and polyurethane", *Elastomer*, **39**, 7 (2004).
26. Y. H. Kim, "The effect of zeta-potential on the stabilization of silver nanoparticle colloid prepared by alcohol reduction method with PVP", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 491 (2003).
27. D. B. Genovese and J. E. Lozano, "The effect of hydrocolloids on the stability and viscosity of cloudy apple juices", *Food Hydrocolloids*, **13**, 1 (2001).
28. M. C. Park and M. C. Lee, "The effects of polymeric emulsifier on the water-resistance and time-dependency of acrylic emulsion pressure sensitive adhesives", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 48 (2004).
29. R. Du and J. Zhao, "Properties of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone positively charged composite nanofiltration membrane", *J. Membr. Sci.*, **239**, 183 (2004).
30. V. G. Poulpoulou and H. Taube, "Interactions of hexacyano ions with  $[\text{Ruen}_3]^{3+}$  and  $[\text{Ruen}_3]^{2+}$  in solution", *Inorg. Chem. Acta*, **319**, 123 (2001).