



Development and Characterization of the Asphalt Binder with Low-heat and Crosslink Structured Additive

Eun Kyoung Lee[†] and You Kyoung Kim^{*}

Department of Pharmaceutical Biomedical Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Republic of Korea

**Department of Biomedical Science, Cheongju University, Cheongju 28503, Republic of Korea*

(Received December 27, 2022, Revised December 30, 2022, Accepted December 31, 2022)

Abstract: In this study, a low-heat additive with a crosslink structure was dispersed in asphalt to simultaneously lower the production temperature of, and to modify the asphalt binder. This low-heat additive was prepared by different feeding ratios of styrene-butadiene-styrene (SBS) and polyvinylchloride (PVC) as polymer modifiers, and ZnO as a crosslinking agent. In order to confirm the crosslinking density and compatibility of the crosslink structured low-heat additive with asphalt, surface free energy, swelling ratio, differential scanning calorimetry (DSC), and scanning electron microscope (SEM) parameters were carefully investigated to examine this relationship, and the role of the crosslink structured low-heat additive. In addition, by measuring the penetration and softening point of the asphalt binder, it was confirmed that it corresponds to PG 64-22. With increasing ZnO in the crosslink structured low-heat additive, the swelling ratio decreased, leading to an increase in crosslinking density. The crosslink structured low-heat additive and the asphalt binder were found to be compatible with each other by DSC and SEM analysis.

Keywords: a low-heat additive, crosslink structure, polymer modifier, crosslinking agent, compatibility

Introduction

G7정상회담 이후 2050년까지 탄소중립을 달성하는 ‘탄소 중립선언’은 중요한 이슈가 되고 있다. 특히 아스팔트 혼합물을 생산할 때 배출되는 탄소량이 많으므로 탄소 배출 감소¹에 주목을 하고 있어 낮은 온도에서 아스팔트 혼합물을 제조하고자 하는 연구²가 세계적으로 진행되고 있다. 아스팔트 혼합물 생산시 제조 온도가 낮을수록 골재 가열에 소모되는 화석 연료의 사용이 감소되며 온실가스, 미세먼지 등 유해물질과 악취가 감소된다. 뿐만 아니라 시공 안정성 개선 등 환경 및 경제적인 효과가 있으므로 온도를 감소시키는 친환경적인 도로포장 재료의 개발이 대두되고 있다.²

아스팔트는 온도 범위에 따라 150~190℃는 가열 아스팔트 (HMA, Hot Mix Asphalt), 110~140℃는 중온 아스팔트 (WMA, Warm Mix Asphalt), 60~110℃는 중저온 아스팔트 (HWMA, Half Warm Mix Asphalt) 그리고 60℃ 이하는 상온 아스팔트(CMA, Cold Mix Asphalt)로 구분한다.³ HMA는 150℃ 이상의 고온 생산 및 시공으로 인하여 많은 화석연료를 사용하고 아스팔트의 일부가 분해되어 SO₂, CO 및 CO₂ 등과 같은 다양한 유해가스와 온실기체를 발생시켜 환경오염을 일으킨다.⁴ 또한 고온으로 인하여 아스팔트의 산화적 경화가 일어

나고 운송 거리에 대한 제약이 있으며 유해 가스에 의한 악취가 발생한다.⁵ 이와 같은 HMA의 문제를 해결하고자 2000년 유럽을 시작으로 많은 나라들이 온도가 약 20~40℃ 낮은 WMA를 사용하였다.⁶ 그러나 아스팔트의 생산온도를 약 30℃ 정도 낮추는 데 그쳐 탄소 배출 저감 능력이 미비할 뿐만 아니라 균열 저항성, 내구성 및 안정도가 떨어지는 단점이 있다.^{1,7} 그러므로 온실가스 및 유해가스 배출억제를 위해 WMA보다 생산 온도를 낮추고 물성을 향상시킬 필요가 있다. styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isoprene-styrene (SIS), 및 polyethylene (PE) 등과 같은 고분자 개질제를 아스팔트 바인더에 분산시킨 연구⁸를 통해 고분자 개질제들의 반응성을 향상시켜 상용성을 갖게 할 수 있는 IPN (Interpenetrating Polymer Network)⁹ 구조의 저열화 첨가제가 개발된다면 온실가스의 배출량이 감소될 것이며 낮은 온도에서도 아스팔트 생산 및 시공 과정이 가능하게 되어 탄소중립선언에 부합될 수 있을 것이다.

IPN은 하나의 그물구조 속에 사슬이 다른 그물구조의 사슬과 얽혀 있어 각각의 그물구조를 형성하는 가교방식이다.⁹ 가교결합의 방식에는 크게 화학적 가교방식과 물리적 가교방식이 있다. 화학적 가교방식은 일반적으로 공유결합에 의한 비가역적 방식이며 pH 변화, 온도, 빛 또는 초음파 등 자극에 의해 구조적으로 변형이 일어나거나 분해가 되는 가교제를 도입시켜 가교결합을 형성한다. 반면에 물리적 가교방식은 이

[†]Corresponding author E-mail: eklee@cju.ac.kr

온결합, 소수성 상호작용, 수소결합, 그리고 구조적 분자의 얽힘에 의한 가역적 가교방식 등 있으며 화학적 가교방식과 다르게 복잡한 과정 없이 용이하게 삼차원 망상 내부구조 형성이 가능하다.¹⁰ 물리적 가교결합의 한 예인 IPN은 물리적 가교결합을 파괴하기 전에는 그물구조의 분리가 불가능한 고분자 혼합물^{11,12}로서 조성 고분자간 그물구조의 얽힘으로 인해 보통의 블렌드에 비하여 상분리가 억제되고 자유부피를 감소시켜 기계적 강도를 높일 수 있는 장점을 가진다.⁸ 또한 하나의 긴 고분자 사슬과 다른 분자 사이에 물리적 가교결합이 형성되어 커다란 분자 결합을 형성함에 따라 물리적 가교가 되기 전보다 더 단단해진다.

그러므로 본 연구에서는 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제를 아스팔트에 분산시켜 생산 온도를 낮춤과 동시에 아스팔트 바인더를 개질시키고자 한다. 이에 고분자 개질제인 SBS와 PVC에 가교제인 ZnO의 첨가량에 따른 저열 및 물리적 가교구조 첨가제의 표면 자유에너지, 팽윤도 및 가교밀도를 측정하여 가교제의 역할을 확인하였다. 또한 SEM 및 DSC 분석을 통해 저열 및 물리적 가교구조 첨가제와 아스팔트의 분산성과 상용성을 확인하고 CaCO₃와 carbon black을 변량 배합하여 아스팔트 바인더의 침입도와 연화점을 측정하였다.

Experimental

1. 재료

SK Co.의 PG 52-22로 침입도가 120~150, 연화점이 38~40 °C인 아스팔트를 사용하였으며, 개질제로는 LG chemical Co.의 styrene-butadiene-styrene (SBS)와 polyvinylchloride (PVC), 가교제인 Daejung chemical Co.의 ZnO와 보강제인 CaCO₃, Lotte chemical Co.의 carbon black을 사용하였다.

Table 1. The Recipe for the Low-heat and Crosslink Structured Additives unit (phr)

Sample	Ingredients	Modifiers		ZnO
		SBS	PVC	
Z 0		71.4	28.6	-
Z 2		71.4	28.6	2
Z 4		71.4	28.6	4
Z 6		71.4	28.6	6
Z 8		71.4	28.6	8
Z 10		71.4	28.6	10

Table 2. The Recipe for the Asphalt Binder unit (phr)

Sample	Ingredients	Asphalt	Low-heat and crosslink structured additives					CaCO ₃	carbon black	
			Z 0	Z 2	Z 4	Z 6	Z 8			Z 10
AZ 0		100	2	-	-	-	-	-	-	
AZ 2		100	-	2	-	-	-	-	-	
AZ 4		100	-	-	2	-	-	-	-	
AZ 6		100	-	-	-	2	-	-	-	
AZ 8		100	-	-	-	-	2	-	-	
AZ 10		100	-	-	-	-	-	2	-	
AZ 100		100	-	-	-	-	-	-	-	
AZ 101		100	-	-	-	-	-	1	-	
AZ 102		100	-	-	-	-	-	2	-	
AZ 103		100	-	-	-	-	-	3	-	
AZ 104		100	-	-	-	-	-	4	-	
AZ 105		100	-	-	-	-	-	5	-	
C0,Cb0		100	-	-	-	-	-	2	-	
C0.1,Cb0		100	-	-	-	-	-	2	0.1	
C0.2,Cb0		100	-	-	-	-	-	2	0.2	
C0.3,Cb0		100	-	-	-	-	-	2	0.3	
C0.4,Cb0		100	-	-	-	-	-	2	0.4	
C0,Cb0.1		100	-	-	-	-	-	2	-	0.1
C0,Cb0.2		100	-	-	-	-	-	2	-	0.2
C0,Cb0.3		100	-	-	-	-	-	2	-	0.3
C0,Cb0.4		100	-	-	-	-	-	2	-	0.4
C0.1,Cb0.1		100	-	-	-	-	-	2	0.1	0.1
C0.2,Cb0.2		100	-	-	-	-	-	2	0.2	0.2
C0.3,Cb0.3		100	-	-	-	-	-	2	0.3	0.3

2. 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제 및 아스팔트 바인더 제조

SBS와 PVC에 가교제 ZnO를 변량 배합하여 물리적 가교구조의 저열 첨가제를 제조하였고 Table 1에 사용된 종류와 그 함량을 나타내었다. 그리고 아스팔트 내에 물리적 가교 구조를 갖는 저열 첨가제, CaCO₃와 carbon black을 100℃에서 충분히 교반하여 아스팔트 바인더를 제조하였다. Table 2에 사용된 아스팔트 개질제의 종류와 그 함량을 나타내었다.

3. 표면 자유에너지 측정

표면 자유에너지 (γ^S)는 표면장력을 알고 있는 액체방울을 고체 표면 위에 떨어트린 후, 정지된 액체방울과 표면이 이루는 각도를 측정함으로써 구할 수 있다. 본 실험에서는 sessile drop 방법¹³ (SEO 300A model SEO Co.)을 사용하여 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 표면 자유에너지를 측정하였다. 작용하는 힘은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 상호 간 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면 에너지를 나타내게 된다. 해당 에너지는 평탄하고 균질하며 변형되지 않는 이상적인 표면에서 유도되어 안정된 접촉각을 가지게 된다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수 그리고 diiodomethane을 사용하였다.

4. 팽윤도 및 DSC 분석

ZnO의 함량에 따른 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 팽윤도를 확인하기 위하여 ASTM D471 규격의 Swelling test를 다음 식 (1)으로 계산하였고 유리전이온도(Tg), 결정화

온도(Tc) 및 결정화 열량(ΔH_c)을 확인하기 위하여 Differential Scanning Calorimetry (DSC, DSC Q2000, TA Instruments)를 사용하였으며 -50~150℃에서 10℃/min의 승온 및 냉각속도로 측정하였다.

$$\text{Swelling ratio}(\%) = 100 \times \frac{W1 - W0}{W0} \tag{1}$$

W0: Weight of dispersant with ZnO specimen before in water
W1: Weight of dispersant with ZnO after in water

5. SEM 분석

아스팔트 내 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 분산도를 확인하기 위해 Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JSM-7610F)를 사용하였고 600X 배율로 측정하였다.

6. 침입도 및 연화점 시험

PG 64-22에 만족하는 아스팔트 바인더의 침입도 및 연화점을 확인하기 위해 침입도는 ASPHALT PENETROMETER (HJ-5001)를 사용하여 ASTM D 5 규격에 따라 하중 100g, 25℃에서 5초간 바늘이 들어간 깊이를 0.1 mm 단위로 측정하였고 연화점은 Softening Point Apparatus (HJ-5050D)를 사용하여 KS M 2250 규격에 따라 중탕온도가 5±0.5℃/min의 속도로 측정하였다.

Results and Discussion

1. 물리적 가교를 갖는 저열 첨가제의 구조 확인

1.1. 표면 자유에너지 측정

표면 자유에너지는 물질의 계면이 형성될 때 필연적으로 나타나는 분자 간 상호작용 에너지의 변화를 수치화한 것이며 이러한 계면에서의 결합은 표면자유에너지로 기술될 수 있다.¹⁴ 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 중 하나는 접촉각 측정 방법이고 이는 크게 sessile drop method와 wilhelmy plate method의 두 가지 방법이 알려져 있다.^{15,16} 이 중 sessile drop method는 액을 고체 표면 위에 떨어뜨려 이로 인해 생기는 각을 측정하는 것으로 접촉각이 형성되기 위해서는 액체, 고체, 그리고 기체 간의 여러 상호작용에 기인된다고 알려져 있다. 접촉각은 주로 젖음성을 측정하는데 이용되며, 이러한 젖음성 등을 이용하여 고체 물질의 친수성, 소수성 등의 물성을 측정할 수 있다.^{17,18}

표면 자유에너지는 아래의 식 (2)과 같이 London 비극성 요소와 극성 요소로 나눌 수 있다.

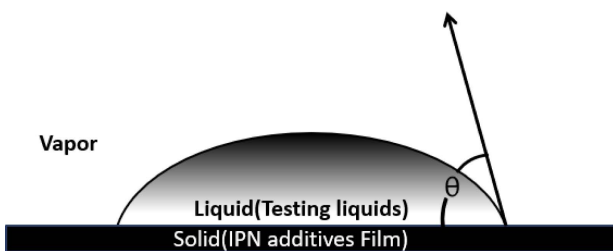


Figure 1. A sessile drop of liquid on low-heat and crosslink structured additives film.¹³

Table 3. Surface Free Energy Characteristic of Testing Liquids¹³
unit (mJ·m⁻²)

Wetting liquid	γ_L^{SP}	γ_L^L	γ_L
Water	51	21.8	72.8
Diiodomethane	1.3	49.5	50.8

γ_L^{SP} : Specific(or polar) component
 γ_L^L : London dispersive component
 γ_L : Surface energy

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (2)$$

여기서 γ 는 표면 자유 에너지, γ^L 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ^{SP} 는 물리적 상호작용 등의 모든 극성 요소를 나타낸다.¹⁹

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Owens와 Wendt²⁰ 그리고 Wu²¹는 geometric mean method를 이용한 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (3)를 유도해냈다.

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (3)$$

여기서, 아래 첨자 L 은 액체를, S 는 고체를 나타낸다.

$$\gamma_S^{SP} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{(1+\cos\theta_2)\gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2} - (1+\cos\theta_1)\gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^L)^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right\}^2$$

$$\gamma_S^L = \frac{1}{4} \left\{ \frac{(1+\cos\theta_2)\gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2} - (1+\cos\theta_1)\gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^L)^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right\}^2 \quad (4)$$

식 (3)에 따라 두 가지 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 (4) 식에 의하여 고체의 표면 자유에너지인 γ_S^L 과 γ_S^{SP} 를 구할 수 있다.^{22,23}

Figure 2는 개질제 SBS와 PVC에 ZnO 0 phr~10 phr를 첨가하여 제조한 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 표면 자유에너지 결과를 나타내었다. Figure 2에 제시된 바와 같이 가교제인 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 표면 자유에너지인 γ_S 가 증가하였고 이 증가 요인은 바로 비극성 값인 γ_S^L 라는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해 가교제인 ZnO가 SBS와 PVC 사이에 존재하여 입자간의 상호확산이 증가됨에 따라 ZnO의 분산력이 향상되어 비극성 요소가 증가된 것으로 해석할 수 있다.

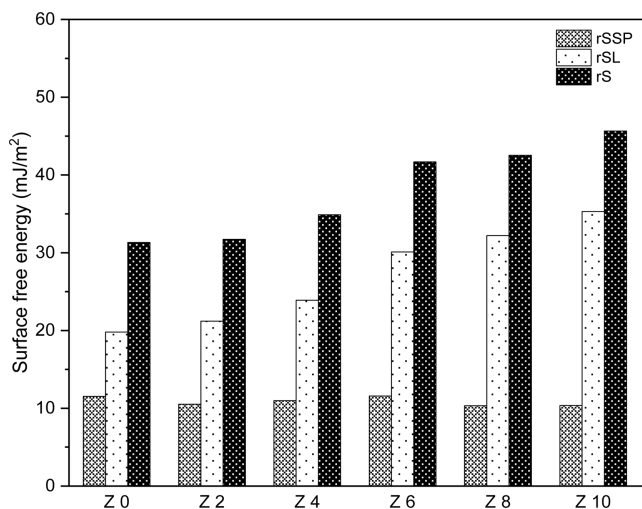


Figure 2. Variation of the surface free energy of the low-heat and crosslink structured additives according to ZnO amount.

1.2. 가교밀도 확인

1.2.1. 팽윤도 실험

팽윤도의 역수는 겔보기 가교밀도를 의미하고 가교된 첨가제의 팽윤비가 클수록 가교밀도는 낮음을 의미하며 이는 가교된 첨가제가 용매에 의해 더 많이 팽윤된 것을 의미²⁴한다. 또한 P. J. Flory의 망상이론^{25,26}에 의하면 흡수력을 억제하는 요인으로 망상구조에 든 가교밀도를 예로 들고 있으며 가교결합이 형성된 이후에는 용매에 대한 팽윤도가 낮아지고 가교밀도가 높아지면 팽윤 또한 무시할 만큼 감소한다.²⁷ 그러므로 가교밀도의 증가는 고분자들을 서로 끌어당겨 그들 사이의 자유부피를 감소²⁷시킴으로써 팽윤을 감소시킨다. Figure 3은 가교제인 ZnO 0 phr~10 phr로 변량 배합하여 제조한 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 팽윤도 결과이다. 가교제인 ZnO의 첨가량이 증가할수록 팽윤도가 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 앞선 표면 자유에너지 결과에서 제시된 바와 같이 ZnO의 양이 증가됨에 따라 비극성 요소인 분산력 값의 증가 즉, ZnO가 교차된 SBS와 PVC 분자 사이로 고르게 침투되고 시간이 지남에 따라 물리적 가교 역할을 하여 물리적 가교구조^{28,29}를 형성하므로 팽윤도가 감소되고 이에 가교밀도가 증가한다고 해석할 수 있다.

1.2.2. DSC 분석

Figure 4는 가교제인 ZnO 0~10 phr로 변량 배합하여 제조한 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제를 아스팔트 내에 분산시킨 아스팔트 바인더의 DSC 분석 결과이며 화살표로 결정화 온도 Tc값을 나타내었으며 그 결과값을 Table 4에 나타내었다. Figure 4에서 제시된 바와 같이 가교제인 ZnO가 첨가되지 않은 아스팔트 바인더 AZ 0와 2 phr이 첨가된 AZ 2는 결정화 온도 Tc값과 결정화 열량 ΔH_c 값이 나타나지 않았다. 이는 ZnO 0~2 phr 첨가 시 SBS와 PVC 사슬에 충분히 반

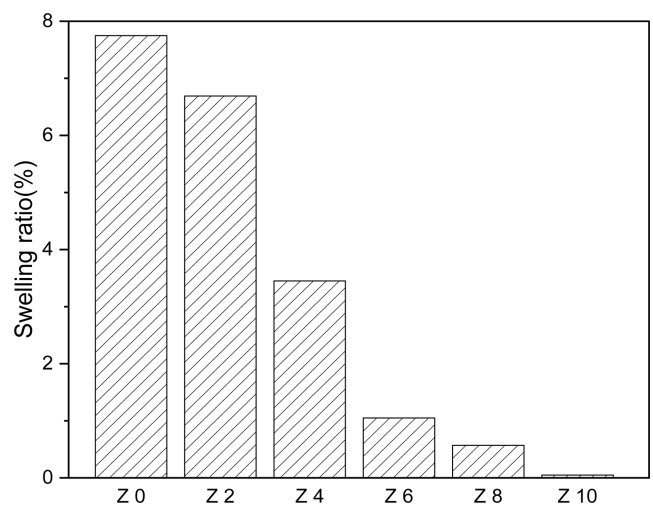


Figure 3. Swelling ratio according to change of ZnO amount in the low-heat and crosslink structured additives.

Table 4. Tc and ΔHc Values of Asphalt Binder According to ZnO Amount with Modifiers

	AZ 0	AZ 2	AZ 4	AZ 6	AZ 8	AZ 10
Tc(°C)	-	-	37.45	29.61	28.72	28.23
ΔHc(J/g)	-	-	0.568	0.782	0.808	0.883

Tc: Crystallization temperature
 ΔHc: Heat of crystallization

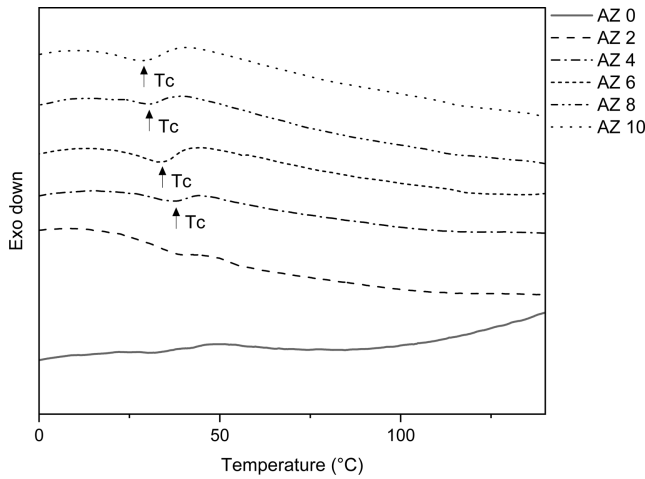


Figure 4. DSC analysis result of asphalt binder according to ZnO amount with modifiers at cooling rate.

잡한 과정 없이 용이하게 3차원 망상 내부구조 형성을 유도할 수 있어 금속이온이 리간드를 형성하여 물리적 가교반응에 참여³⁰⁻³²할 수 있으며, 이때 Tc값의 감소와 ΔHc값의 증가는 가교밀도가 증가³³됨을 의미하게 된다. 그러므로 본 연구에서 제조한 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 Tc값과 ΔHc값의 존재로 Zn²⁺이온이 SBS와 PVC 사슬에 반응하고 Zn 리간드를 형성³⁰⁻³²하여 물리적 가교반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 이와 같은 물리적 가교구조로 인하여 입체장애가 발생하고 주사슬의 결정형성을 방해하므로 낮은 온도에서 결정이 형성³⁴될 뿐만 아니라 결정화에 필요한 열량이 증가^{35,36}되므로 ZnO가 첨가되지 않은 아스팔트 바인더 AZ 0와 비교하였을 때 ZnO의 양이 증가할수록 Figure 4와 Table 4에서 나타난 바와 같이 Tc값의 감소와 ΔHc값 증가로 가교밀도가 증가되었다고 해석할 수 있다. 앞선 표면 자유에너지 측정에서 ZnO의 양이 증가함에 따라 비극성 값인 γ_s^L 가 증가하여 분산력이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이를 통하여 ZnO가 교차된 SBS와 PVC 분자 사이로 침투되어 Zn 리간드를 형성³⁰⁻³²하여 물리적 가교결합이 이루어졌고 Tc값의 감소와 ΔHc값의 증가로 가교밀도가 증가됨을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과를 통하여 물리적 가교구조가 형성된 것을 확인할 수 있었으며 가교제인 ZnO의 양이 증가할수록 가교밀도가 증가된다고 해석할 수 있다.

응하지 않아 물리적 가교반응이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 그러나 ZnO 4 phr~10 phr이 첨가된 AZ 4~AZ 10은 ZnO의 양이 증가할수록 Tc값이 감소하고 ΔHc값이 증가하는 경향을 알 수 있다. 이는 물리적 가교방식의 이온성 결합은 복

2. 아스팔트와 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 상용성 확인

2.1. SEM 분석

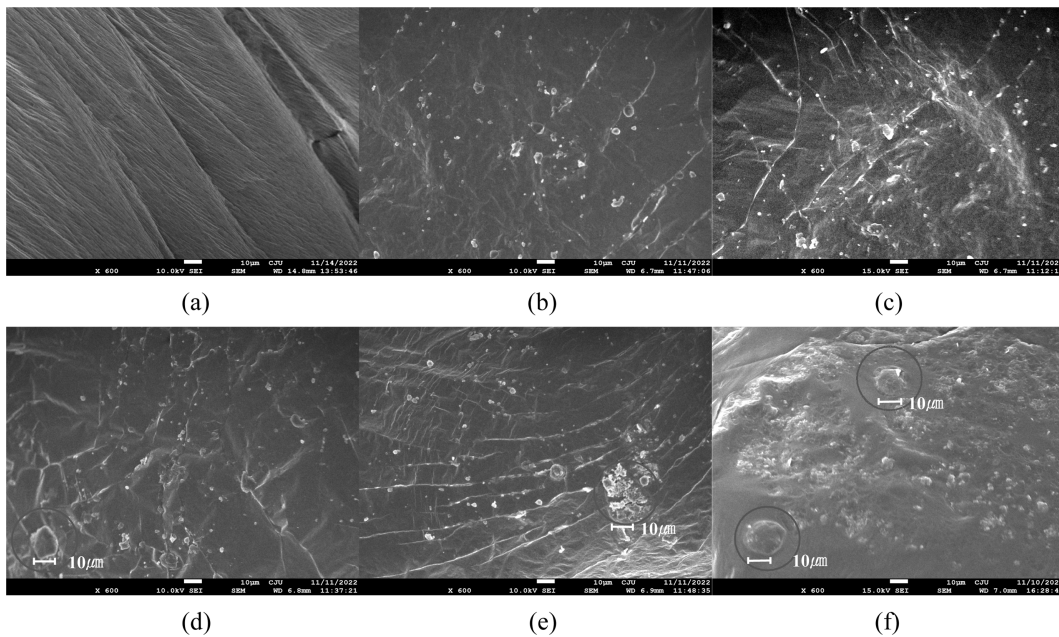


Figure 5. SEM images of asphalt binder according to AZ 10 as low-heat and crosslink structured additives amount; (a)AZ 100, (b)AZ 101, (c)AZ 102, (d)AZ 103, (e)AZ 104, (f)AZ 105.

앞선 표면 자유에너지, 팽윤도 및 DSC 분석 결과를 통하여 분산력 및 가교밀도가 가장 높은 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제인 Z 10을 분산시킨 아스팔트의 SEM 분석을 통해 뭉침 및 도메인을 확인하고 분산관계에 대하여 고찰하였으며 입자의 응집이 10 μm 이하의 크기가 나타나면 분산이 잘 되었다고 판단^{38,39}할 수 있다. Figure 5에 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제인 Z 10을 0 ~ 5 phr로 변량 배합하여 제조한 아스팔트 바인더의 SEM 결과를 나타내었다. Figure 5에서 제시된 바와 같이 아스팔트에 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제를 각각 3 phr과 4 phr 분산시킨 (d) AZ 103와 (e) AZ 104는 한 영역에서 10~12 μm 크기의 응집현상을 보였으며 5 phr 분산된 (e) AZ 105는 두 영역에서 마찬가지로 10~12 μm 크기의 응집현상을 관찰할 수 있었다. 이는 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 첨가량 증가로 인하여 입자 간의 거리가 가까워지고 van der Waals 힘 및 hydrodynamic 인력 작용에 의하여 입자의 응집이 일어나³⁷ 저열 첨가제 3 phr 이상에서는 10~13 μm 크기의 뭉침이 관찰된 것이라고 사료된다. 그러나 아스팔트에 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제를 2 phr 이하 분산시킨 (a)AZ 100, (b)AZ 101와 (c)AZ 102는 균일상이 보이고 응집현상이 전혀 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었으므로 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제 2 phr 이하 분산 시 분산이 잘 이루어져 균일한 조성을 보이는 것을 알 수 있었다.

2.2. DSC 분석

고분자를 아스팔트 내에 분산시켰을 경우 상용성이 좋지 않은 아스팔트 바인더는 각각 아스팔트와 고분자 특성에 해당하는 두 개의 Tg값을 갖는 반면, 상용성이 좋은 아스팔트 바인더는 한 개의 Tg값이 나타난다.³⁷ Figure 6에 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제 0~5 phr로 변량 배합하여 제조한 아스팔트 바인더의 DSC 분석 결과이고 화살표로 Tg값을 표시하였다. 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제가 분산되지 않은 아스팔트 AZ 100은 말덴에 해당하는 Tg -64 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 아스팔텐의 Tg 41 $^{\circ}\text{C}$ 를 나타내고 있다. 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제가 분산된 아스팔트 바인더 AZ 101, AZ 102, AZ 103, AZ 104와 AZ 105는 모두 단일 Tg값을 나타내었다. 이는 고분자가 비결정 영역에서 열역학적으로 단일상을 나타내므로 아스팔트와 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제 간의 상용성이 있다^{40,41}고 해석할 수 있다. 또한 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제가 분산된 아스팔트 바인더의 Tg값이 저온에서 나타난 것을 통하여 개질제 SBS와 PVC 중 SBS의 비율이 더 높아 무정형 부분이 상대적으로 많이 존재하므로 저온에서 관찰된 것으로 사료된다. 그리고 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 양이 증가할수록 -50~-25 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 Tg값이 약간 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 앞선 DSC 분석 결과에서 가교밀도가 가장 높았던 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제인 AZ 10의 양이 증가함에 따라 가교밀도가

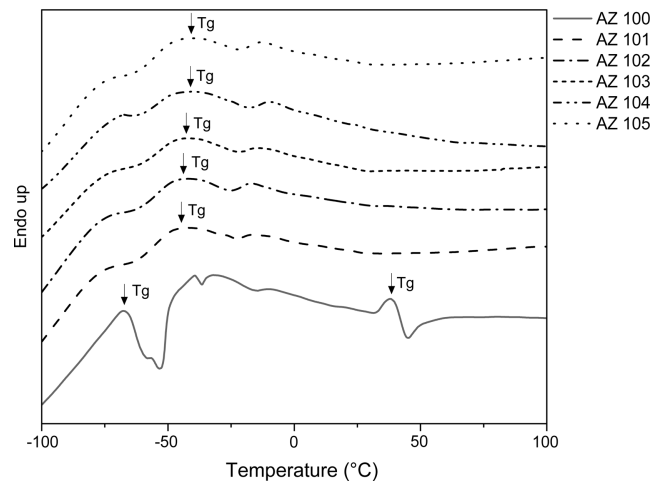


Figure 6. DSC analysis result of asphalt binder according AZ 10 as low-heat and crosslink structured additives amount at heating rate.

증가하여 사슬의 이동성이 제한되고 자유부피가 감소되어 유리상태로 가기 위해서 더 높은 온도가 필요⁴²⁻⁴⁴하므로 물리적 가교구조를 갖는 첨가제의 양이 증가할수록 Tg값이 증가한 것으로 해석할 수 있다. DSC 분석을 통한 Tg값으로 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제와 아스팔트 간의 상용성은 모두 우수한 것으로 해석할 수 있다.

3. 기계적 물성 확인

3.1. 침입도 시험

Table 5는 ASTM D 5 규격에 따라 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 아스팔트 바인더에 대한 침입도를 시험한 결과이고 침입도는 아스팔트의 경도를 나타내는 수치를 의미⁴⁴한다. 앞선 결과에서 상용성 및 분산성이 우수한 AZ 102에 CaCO₃와 carbon black이 첨가되지 않은 C0·Cb0의 침입도 시험 결과는 92.2 mm가 나타났다. 그러므로 PG 64-22에 해당되는 침입도인 60~80 mm를 만족하기 위하여 CaCO₃ 및 carbon black을 첨가하여 침입도 시험을 하였다. Table 5에 나타난 바와 같이 CaCO₃를 첨가하지 않은 C0·Cb0의 침입도는 CaCO₃를 첨가한 C0.1·Cb0~C0.4·Cb0보다 모두 낮은 값을 나타내었다. 이는 CaCO₃가 사슬의 이동성을 제한³⁷하여 CaCO₃이 첨가된 아스팔트 바인더의 침입도가 감소한 것으로 해석된다. 그러나 CaCO₃의 양이 증가할수록 아스팔트 바인더의 침입도는 오히려 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CaCO₃의 양이 증가됨에 따라 아스팔트 내 과도한 영김 현상으로 분자간 상호확산을 방해⁴⁵하고 아스팔트 내의 분산력이 떨어지므로 아스팔트 바인더의 침입도가 증가된 것으로 판단된다. CaCO₃의 결과에서와 마찬가지로 carbon black을 첨가한 C0·Cb0.1~C0·Cb0.4의 침입도는 carbon black을 첨가하지 않은 C0·Cb0 보다 감소하였다. 이는 carbon black 표면의 반응성기로 인하여 다른 개질제들

Table 5. Penetration of Asphalt Binder According to CaCO₃ and Carbon Black Amount unit(mm)

Sample	Measurement	Penetration
C0·Cb0		92.2
C0.1·Cb0		65.3
C0.2·Cb0		74.9
C0.3·Cb0		83.0
C0.4·Cb0		91.8
C0·Cb0.1		60.5
C0·Cb0.2		60.6
C0·Cb0.3		64.4
C0·Cb0.4		65.3
C0.1·Cb0.1		61.0
C0.2·Cb0.2		56.6
C0.3·Cb0.3		64.7

과 화학적·물리적으로 강한 결합을 형성⁴⁶하므로 carbon black이 첨가되지 않은 C0·Cb0 보다 침입도가 감소한 것으로 판단된다. 그러나 carbon black의 첨가량이 증가할수록 아스팔트 바인더의 침입도는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 carbon black의 양이 증가됨에 따라 반데르발스 힘에 의하여 다른 분자와의 응집이 일어나 분산력이 감소되어 오히려 아스팔트 바인더의 침입도가 증가한 것으로 보인다. 또한 carbon black을 첨가한 C0·Cb0.1~C0·Cb0.4가 CaCO₃를 첨가한 C0.1·Cb0~C0.4·Cb0 보다 감소된 침입도를 보였으며 이는 CaCO₃의 표면이 친수성으로 이루어져있어³¹ 친유기인 아스팔트 내에서 응집이 더 잘 발생하므로 carbon black이 아스팔트 바인더의 침입도를 감소시키는데 더 효과적임을 확인할 수 있었다. 또한 CaCO₃와 carbon black을 동시에 첨가하였을 경우 CaCO₃와 carbon black의 양이 증가할수록 침입도는 감소하였고 0.2 phr 첨가한 C0.2·Cb0.2는 PG 64-22 침입도 규격인 60~80 mm보다 더 낮은 침입도를 보였다. 이는 CaCO₃와 carbonblack을 0.2 phr 동시에 첨가시 SBS와 PVC 사슬간의 이동 제한이 효율적으로 일어나 침입도가 가장 낮은 값을 나타낸 것으로 판단되나 PG 64-22 침입도 규격에 만족하지 못한다. 반면에 0.3 phr 첨가한 C0.3·Cb0.3의 침입도는 오히려 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CaCO₃와 carbon black의 과도한 첨가로 오히려 아스팔트 내의 응집이 일어나 아스팔트 바인더의 침입도를 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 각각 CaCO₃ 0.3 phr, 0.4 phr 첨가한 C0.3·Cb0, C0.4·Cb0과 CaCO₃와 carbon black을 모두 0.2 phr 첨가한 C0.2·Cb0.2를 제외한 아스팔트 바인더는 모두 PG 64-22에 해당하는 침입도 규격인 60~80 mm을 만족함을 확인할 수 있었다.

3.2. 연화점 시험

Table 6은 KS M 2250 규격에 따라 연화점을 시험한 결과

이고 연화점은 특정 온도에서 고분자 사슬이 유동성을 가져 부드러워지는 시점을 의미⁴²한다. 앞선 결과에서 상용성 및 분산성이 우수한 AZ 102에 CaCO₃와 carbon black이 첨가되지 않은 C0·Cb0의 연화점 시험 결과는 40.8°C가 나타났다. 그러므로 PG 64-22에 해당되는 연화점인 44~52°C을 만족하기 위하여 CaCO₃ 및 carbon black을 첨가하여 연화점 시험을 하였다. Table 6에 나타난 바와 같이 CaCO₃를 첨가한 C0.1·Cb0~C0.4·Cb0의 연화점은 CaCO₃를 첨가하지 않은 C0·Cb0 보다 증가하였으며 CaCO₃의 양이 증가할수록 아스팔트 바인더의 연화점 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CaCO₃가 사슬의 이동성을 제한³⁷하여 사슬이 유동성을 갖기 위해 더 높은 온도가 필요하므로 아스팔트 바인더의 연화점이 증가한다고 판단된다. 마찬가지로 carbon black을 첨가한 C0·Cb0.1~C0·Cb0.4의 연화점은 carbon black을 첨가하지 않은 C0·Cb0 보다 증가하였으며 carbon black의 양이 증가할수록 아스팔트 바인더의 연화점이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 carbon black의 미세구조로 인해 넓은 비표면적과 표면에 기능성기가 많이 존재하여 화학적으로 활성화된 표면을 가지므로 다른 분자와의 반응성이 풍부하다.⁴⁴ 이로 인하여 화학적·물리적으로 강한 결합을 형성할 수 있으므로 아스팔트 개질제들과의 결합을 끊어내고 아스팔트 바인더가 유동성 있는 상태로 변화시키기 위하여 더 높은 온도가 필요하므로 연화점이 증가한다고 판단된다. 또한 CaCO₃를 첨가한 C0.1·Cb0~C0.4·Cb0와 carbon black을 첨가한 C0·Cb0.1~C0·Cb0.4는 유사한 연화점 결과를 보이므로 CaCO₃와 carbon black 모두 연화점에 동일한 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 그리고 CaCO₃와 carbon black을 동시에 첨가하였을 경우 CaCO₃와 carbon black의 양이 증가할수록 연화점은 증가하였지만 CaCO₃와 carbon black을 모두 0.3 phr 첨가한 C0.3·Cb0.3의 연화점은 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이는 침입도 시험 결과와 유

Table 6. Softening Point of Asphalt Binder According to CaCO₃ and Carbon Black Amount unit(°C)

Sample	Measurement	Softening Point
C0·Cb0		40.8
C0.1·Cb0		43.4
C0.2·Cb0		43.5
C0.3·Cb0		45.7
C0.4·Cb0		45.6
C0·Cb0.1		40.9
C0·Cb0.2		42.1
C0·Cb0.3		42.7
C0·Cb0.4		43.2
C0.1·Cb0.1		44.9
C0.2·Cb0.2		45.9
C0.3·Cb0.3		41.5

사하게 CaCO₃와 carbon black의 과도한 첨가로 인하여 응집이 일어나 분산력이 감소되어 연화점이 감소한 것으로 사료된다. 그러므로 아스팔트 내에 각각 CaCO₃ 0.3 phr, 0.4 phr 첨가한 C0.3·Cb0, C0.4·Cb0과 CaCO₃와 carbon black을 모두 0.1 phr, 0.2 phr 첨가한 C0.1·Cb0.1, C0.2·Cb0.2는 PG 64-22 연화점 규격인 44~52°C를 만족한 것을 알 수 있었다.

Conclusions

본 연구에서는 SBS와 PVC 그리고 가교제인 ZnO를 사용하여 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제를 제조하였고 저열 첨가제, CaCO₃ 및 carbon black을 아스팔트 내에 분산시켜 아스팔트 바인더를 제조하였다. 그리고 ZnO의 양을 변화시켜 제조한 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제의 표면 자유에너지를 측정된 결과 ZnO의 양이 증가할수록 비극성 요소가 증가하여 ZnO 10 phr을 첨가한 저열 첨가제인 Z 10의 분산력이 가장 우수함을 알 수 있었다. 또한 팽윤도 및 DSC 분석에서 ZnO의 양이 증가할수록 팽윤도와 Tc값이 감소하고 Tg값과 ΔHc값이 증가한 결과를 통하여 가교밀도가 증가함을 확인하였으며 물리적 가교 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다. SEM 분석에서 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제인 Z 10을 3 phr 이상 아스팔트에 첨가시 일부 영역에서 약간의 응집현상을 보였지만 2 phr 이하 첨가시 균일상이 나타나고 응집현상이 관찰되지 않으며 DSC 분석에서 모두 한 개의 Tg값을 나타내었다. 그러므로 물리적 가교구조를 갖는 저열 첨가제와 아스팔트 간의 상용성은 우수함을 알 수 있었다. 또한 CaCO₃와 carbon black의 첨가량에 따라 침입도 및 연화점을 측정된 결과 CaCO₃와 carbon black 모두 0.1 phr 첨가한 C0.1·Cb0.1가 침입도와 연화점 규격인 PG 64-22를 만족하였다. 150°C 이상에서 사용되는 아스팔트와 유사한 기계적 물성을 나타낼 수 있으리라 예상된다. 저열화 첨가제의 개발로 온실가스의 배출량이 감소될 뿐만 아니라 낮은 온도에서도 아스팔트 생산 및 시공 과정이 가능하게 되어 탄소중립 선언에 부합될 수 있을 것으로 예상된다.

Acknowledgements

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 21CTAP-C163646-01).

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

References

- S. J. Jeon and J. H. Jeong, “건설분야 탄소중립(Net-Zero) 정책 동향과 스마트건설기술의 역할”, *Construction Engineering and Management*, **23**, 49 (2022).
- S. I. Kang, K. H. Lee, Y. J. Lee, and J. J. Lee, “A study on Compaction Properties of Foamed Warm-Mix Asphalt”, *Korean Society of Civil Engineers*, **11**, 23 (2019).
- C. H. Graham and D. P. Brian, “Evaluation of Sasobit for use in warm mix asphalt”, *NCAT report*, **5**, 1 (2005).
- S. H. Mun, “Performance Evaluation of SASOBIT with Medium Temperature Asphalt Additives”, *Korean Society of Road Engineers*, **11**, 26 (2009).
- Y. J. Kim, J. J. Lee, C. M. Baek, S. L. Yang, S. A. Kwon, and Y. H. Suh, “Performance Evaluation of Warm-and Hot-Mix Asphalt Mixtures Based on Laboratory and Accelerated Pavement Tests”, *Advances in Materials Science and Engineering*, **20**, 1 (2012).
- B. Ali, “A review of the warm mix asphalt (WMA) technologies: Effects on thermo-mechanical and rheological properties”, *Journal of Cleaner Production*, **259**, 2 (2020).
- W. S. Heo, E. K. Lee, and S. Y. Choi, “A Study on the Stabilization of Asphalt Emulsion with Phase Inversion Emulsification Method”, *Elast. Compos.*, **44**, 143 (2009).
- S. J. Lee and J. S. Lee, “Evaluation of the Mechanical Properties of High -Viscosity Polymer Modified Asphalt Binders via PG and MSCR tests”, *International Journal of Highway Engineering*, **23**, 47 (2021).
- K. C. Song, S. K. Kim, and J. M. Kim, “Miscibility Control of Polyurethane/Polystyrene IPN's (I): Effect of Internetwork Salt Formation on Phase Behavior”, *Polymer (Korea)*, **20**, 96 (1996).
- J. S. Sin, J. H. Cho, and S. W. Cho, “Functional Hydrogel for the Application of Drug Delivery and Tissue Engineering”, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **18**, 2 (2015).
- O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, “Polymer-Polymer Miscibility”, Academic Press, New York, (1979).
- L. H. Sperling, “Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials”, Plenum Press, New York, (1981).
- K. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park, “Stabilization of Chlorosulfonated Polyethylene (CSM) Rubber Emulsion with Surfactant Mixture”, *J. Elastomer.*, **34**, 4 (2001).
- A. W. Adamson, “Physical Chemistry of Surface”, 5th ed., John Wiley, New York, (1990).
- J. N. Israelachvili, “Intermolecular and Surface Force”, 2nd ed., Academic Press, San Diego, (1991).
- F. Hoecker and J. Karger-Kocsism, “Surface energetics of carbon fibers and its effects on the mechanical performance of CF/EP composites”, *J. Appl. Polym.*, **59**, 139 (1996).
- K. Ma, T. S. Chung, and R. J. Good, “Surface energy of thermotropic liquid crystalline polyesters and polyesteramide”, *J Polym. Sci., Part B*, **36**, 2327 (1998).
- F. M. Fowkes, “Determination of interfacial tensions, contact

- angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces”, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
19. D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
 20. S. Wu, “Polymer interface and Adhesion”, 1st ed. Merceel Dekker, New York, (1982).
 21. M. R. Kalaei, M. H. N. Famili, and H. Mahdavi, “Cure kinetic of poly(alkyltetrasulfide) using a rheological method”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **48**, 627 (2009).
 22. S. M. Choi, E. K. Lee, and S. Y. Choi, “Effects of Silane-treated Silica on the Cure Temperature and Mechanical Properties of Elastomeric Epoxy”, *Elastomer*, **43**, 147 (2008).
 23. E. Y. Park, E. H. S, and S. W. Lim, “Effect of Synthetic Hydrotalcite on Salt Water Resistance of Chloroprene rubber Foam”, *Textile Coloration and Finishing*, **31**, 177 (2019).
 24. J. Ricka and T. Toyochi, “Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory”, *Macromolecules*, **17**, 291 (1984).
 25. J. Ricka and T. Tanaka, “Phase transition in ionic gels induced by copper complexation”, *Macromolecules*, **18**, 83, (1985).
 26. J. Grignon and A. M. Scallan, “Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels”, *Journal of Applied Polymer Science*, **25**, 2829 (1980).
 27. E. K. Lee and S. Y. Choi, “Effect of Metal Ionic Crosslinking Agents on the Water Resistance and Mechanical Properties of EVA Emulsion”, *Journal of Adhesion and Interface*, **9**, 24 (2008).
 28. C. Chang, K. Han, and L. Zhang, “Structure and properties of cellulose/poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by IPN strategy”, *Polymers for Advanced Technologies*, **22**, 1329 (2011).
 29. U. Farooq, J. Teuwen, and C. Dransfeld, “Toughening of epoxy systems with interpenetrating polymer network (IPN): A review”, *Polymers*, **12**, 1908 (2020).
 30. N. Park, W. H. Kim, Y. G. Gang, and M. H. Han, “Silica Filled Rubber Compound 에서의 가교 촉진제 특성”, *Rubber Technology*, **17**, 18 (2016).
 31. E. J. Lee, J. H. Lee, and K. H. Lim, “Hybrid Waterproofing Polymer-modified Asphalt Filled with Carbon Fiber and Inorganic Materials”, *Polymer(Korea)*, **44**, 1 (2020).
 32. J. S. Shin, J. H. Cho, and S. W. Cho, “Functional Hydrogel for the Application of Drug Delivery and Tissue Engineering”, *KiC News*, **18**, 2 (2015).
 33. J. S. Kim, J. H. Lee, W. S. Jung, J. W. Bae, H. C. Park, and D. P. Kang, “Effects of Reinforcing Fillers on Far-infrared Vulcanization Characteristics of EPDM”, *Elast. Compos.*, **44**, 47 (2009).
 34. H. K. Lee, D. Y. Kim, G. M. Nam, and K. H. Seo, “Application of Olefin Resin/Paraffin Oil Compounds for Self-lubricative Material”, *Polymer(Korea)*, **40**, 516 (2016).
 35. Wunderlich Bernhard, “Thermal analysis of polymeric materials.”, *Springer Science & Business Media*, **20**, 777 (2005).
 36. P. Dahal and Y. C. Kim., “Effect of irradiation and LDPE content on crystal formation of PP”, *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **15**, 4039 (2014).
 37. G. S. Cho, D. H. Lee, D. S. Kim, H. M. Lim, C. Y. Kim, and S. H. Lee, “Effect of Concentration and Surface Property of Silica Sol on the Determination of Particle Size and Electrophoretic Mobility by Light Scattering Method”, *Korean Chemical Engineering Research*, **51**, 622 (2013).
 38. J. S. Yang, K. Y. Lee, Y. S. Chio, and D. H. Park, “Modulus Properties and Smoothness Measurement of Semiconducting Materials Using the DMA and SEM”, *The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers C*, **54**, 443 (2005).
 39. K. Y. Lee, J. S. Yang, J. C. Nam, Y. S. Choi, and D. H. Park, “Formation and Dispersion Measurement in Semiconducting Materials Using the SEM and AFM. In: Proceedings of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers Conference”, *The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **20**, 236 (2005).
 40. J. Y. Lee and J. Y. Han, “DSC and FTIR Studies of Miscible Poly(butylene 2,6-naphthalate)/Poly(4-vinylphenol) Blends”, *Polymer(Korea)*, **26**, 737 (2002).
 41. J. H. Kim, H. J. Choi, D. C. Lee, J. S. Yoon, I. J. Chin, and K. H. Lee, “Miscibility and Thermal Behavior of Biodegradable Synthetic Aliphatic Polyester (Bionolle) and Poly(epichlorohydrin) Blends”, *Pollimo*, **24**, 358 (2000).
 42. S. S. Choe, “시차주사열량법 (DSC)을 이용한 고무 소재의 분석 기법”, *Rubber Technology*, **22**, 15 (2021).
 43. E. S. Chae and S. S. Choi, “Analytical techniques for measurement of crosslink densities of rubber vulcanizates”, *Elast. Compos.*, **54**, 209 (2019).
 44. Y. Liu, Y. C. G. Yin, and H. Ma, “Synthesis, Characterization, and Drug Release Behaviour of Novel Soy Protein/Poly(acrylic acid) IPN Hydrogels”, *Iranian Polymer Journal*, **18**, 339 (2009).
 45. J. S. Kim, J. E. Song, M. J. Im, J. H. Park, H. C. Kim, and H. I. Kim, “Preparation of Acrylic Acid-modified Polyethylene Wax by Sequential Reaction of Pyrolysis and Grafting”, *Polymer(Korea)*, **42**, 466 (2018).
 46. E. K. Lee, “Phase Inversion Emulsification and Enhancement of Physical Properties for Cationic Emulsified Asphalt”, *Elast. Compos.*, **4**, 265 (2015).
- 출판자 공지사항:** 한국고무학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.