

# 국내외 아스팔트 바인더의 DSR과 GPC 분석을 통한 다양성 연구

Analysis of Variability of Foreign and Domestic Asphalt binders using DSR and GPC

김남호\* · 박지용\*\* · 최정순\*\*\* · 김광우\*\*\*\*

Namho Kim · Jiyong Park · Jung S. Choi · Kwang W. Kim

## 1. 서론

아스팔트 바인더의 특성은 여러 가지가 있으며 그 측정방법도 다양하며 기법도 매우 다양하다. 최근에 아스팔트의 등급은 미국을 중심으로 성능등급(PG)이 사용되며 이의 고온등급을 위해서는 Dynamic shear rheometer (DSR)에 의한  $G^*/\sin \delta$ 이 측정된다. 하지만 PG 이전에는 점도등급으로 절대점도(Absolute viscosity)가 사용되었으며 이는 지금도 바인더의 노화특성의 기준으로 재활용시에 사용된다. 이들의 측정과는 별도로 아스팔트 분자입도 분석 기법중 하나인 Chromatogram 분석이 화학자들로부터 도입되어 여러 가지 용도로 적용가능성을 보여주고 있다.

Chromatography는 분석화학적으로 물질의 분자를 크기별로 분류하여 그 분포를 분석하는 기법으로 화학자인 Jennings (Jennings 1980)에 의하여 아스팔트에 적용되어 도로포장에 사용된 아스팔트의 특정 성능과의 상관성이 있음을 보여주었다. 그는 Gel-permeation chromatogram(GPC) 분석을 통해 아스팔트의 대형분자(Large molecular size: LMS)의 비율이 아스팔트의 장기성능과 균열 등에 상관성이 있음을 제시하였다. 그 이후 여러 학자들이 연구를 통하여 아스팔트의 점도, 고온특성, 역학적 특성 등과 상관성이 높음을 보여주었으며 이를 응용한 각종 기법도 제시하였다(Jennings and Prabanic 1985, Price 1988, Kim and Burati, 1993, Kim et al. 1993, Kim et al. 2007).

아스팔트 바인더는 PG 등급이 같더라도 원유산지 및 아스팔트 정류 기법에 따라 PG 등급 통과 온도(Failure temperature)가 큰 차이가 난다(김현환 등 2010, Doh et al 2010). 하지만 이러한 차이에도 불구하고 등급 간의 온도범위가  $6^{\circ}\text{C}$ 이므로 모두 같은 등급으로 취급된다. 하지만 이를 점도나 GPC상으로 보면 더 큰 차이가 나는 것을 알 수 있다. 또한 바인더의 제조 공정이나 국가별 특성과 요구사항의 차이에 따라 노화처리후의 바인더에는 더 큰 차이가 난다. 따라서 본 연구에서는 국내외산 PG64-22 4가지 아스팔트의 PG 고온등급, 절대점도와 GPC 분석을 통해 바인더의 다양성을 구명하고자 한다. 저온 등급의 경우 -22를 모두 비슷한 수준으로 만족하고 있어 제외했다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

본 연구에서 사용된 바인더는 모두 PG 등급 64-22로 판매되는 일반 아스팔트로서 국내산 바인더 1종(AP)과 일본산 1종(JP), 미국산 2종(North Carolina 정류사 제품: NC, Texas 정류사 제품: TX)이다. 각 아스팔트를 비노화(Original), 단기노화(RTFO) 및 장기노화(PAV)시켜 각 특성을 측정하여 바인더간의 차이를 보도록 하였다.

\* 강원대학교 대학원 지역건설공학과 석사과정  
\*\* 강원대학교 대학원 지역건설공학과 석사과정  
\*\*\* 강원대학교 대학원 지역건설공학과 석사과정  
\*\*\*\* 강원대학교 지역건설공학과 교수 · 교신저자(E-mail:asphaltech@hanmail.net)

## 2.2 DSR (Dynamic Shear Rheometer) 및 GPC 시험

DSR은 아스팔트 바인더의 복합전단계수(Complex shear modulus:  $G^*$ ) 및 위상각(Phase angle:  $\delta$ )를 측정함으로써 점성 및 탄성거동 특성을 분석하여 고온 공용등급 (Performance grade: PG)을 평가한다. 본 연구에서는 노화처리하지 않은 Original 상태와 단기노화(Rolling thin film oven: RTFO)후의 DSR 시험을 수행하였다.

본 연구에서 사용된 Gel-permeation chromatogram (GPC)는 아스팔트의 분자입자분포를 측정하는 기법이다. GPC 곡선은 아스팔트 분자의 분포도를 나타내며 Fig 1은 GPC를 통해 샘플이 검출되어 나타난 크로마토그램의 모식도를 보여주고 있다. 크로마토그램은 분자입자의 분포를 보여주는 하나의 곡선이며, 이 곡선이 수평기선(Base line)과 이루는 전체면적을 100%로 하여 필요한 구간의 면적 비를 구한다. 하나의 GPC 곡선하의 면적은 분자 크기에 따라 대형분자 입자(Large molecular size: LMS)가 검출되고 서서히 작은 입자의 분자들이 검출되므로 시간상 앞부분은 LMS를 나타낸다. 다음 구간을 중형분자입자 (Medium molecular size :MMS), 마지막 구간을 소형분자입자 (Small molecular size: SMS)로 구분한다. 이를 구분하기 위해서 샘플 검출의 시작 점부터 검출이 끝나는 점을 13구간으로 나누어 그중 앞의 5구간의 합을 LMS, 중간 4구간, 마지막 4구간의 합을 각각 MMS, SMS로 정의 한다(Kim et al. 1995).

LMS가 아스팔트의 노화특성과 관계가 높다는 것은 여러 연구를 통해 증명되었다(Jennings 1980, Kim and Burati 1993, Kim et al 2006, Asi et al. 1997, Bynum and Traxler 1970, Wahhab 1999). Fig 1에서 AP after PAV 곡선과 같이 노화된 아스팔트는 LMS 부분이 크고 노화 안 되었거나 노화상태가 약하면 적다. 이는 아스팔텐(asphaltene) 량과 관계가 있으며 또한 절대 점도는 물론  $G^*/\sin \delta$  등과 상관성이 높은 것으로 알려져 있다(Fig 2, Beak et al. 2009). 따라서 본 연구에서는 LMS 값을 각 시료마다 구하고 이 값을 바인더의 노화 상태와 연관지어 분석에 사용하였다.

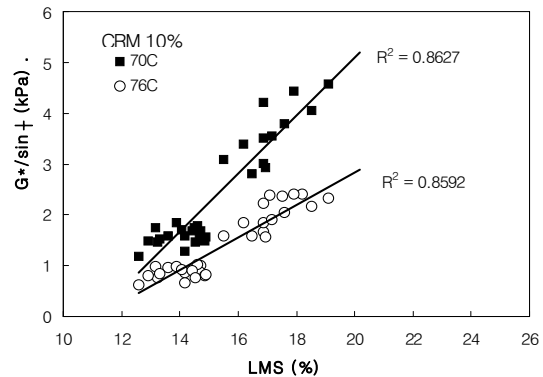
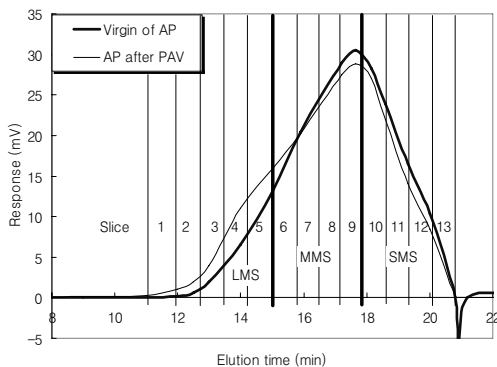


Fig. 1. Typical chromatogram of two binders. Fig. 2. Relationship of  $G^*/\sin \delta$  with LMS (Beak et al. 2009).

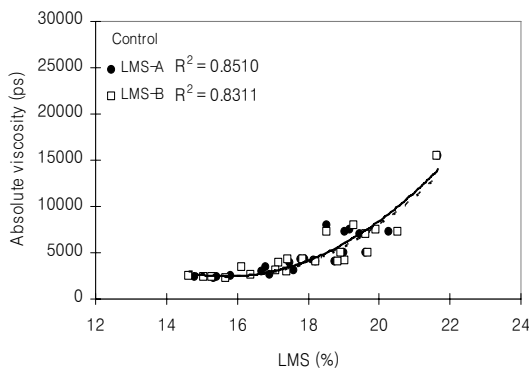


Fig. 3. Relationship of absolute viscosity of normal binders with LMS of GPC samples from recovered asphalt (LMS-A) and mixture (LMS-B) (Kim et al. 2006)



Fig. 4. GPC system used in this study

또한 GPC 시험은 바인더뿐만 아니라 혼합물을 THF 용액에 용해해서 바로 측정해도 거의 같은 값을 얻을 수 있다. Fig 3은 다양한 무게질 아스팔트 혼합물로부터 바인더를 Abson 방법으로 회수하여 절대점도 (Absolute viscosity)를 측정하고 이어서 GPC 시험으로 LMS를 구하고, 다른 하나는 혼합물 입자로부터 LMS를 구하여 절대점도와 상관관계를 비교한 것이다. 여기서 전자는 LMS-A, 후자는 LMS-B라 하였는데 두 방법 간에 차이가 거의 없는 것으로 나타났다 (Kim et al. 2006).

본 연구에서는 WATERS사의 GPC 장비에 시차 회절분석기(differential refractive index meter)가 검출기로 사용되었다(Fig 4). 두 개의 컬럼(HR 4E and HR 3)이 아스팔트의 분자를 입자 크기별로 분류하기 위하여 직렬로 사용되었다. 유동액은 tetrahydrofuran (THF)로서 유동 속도는 1ml/min이 었다. GPC 시험기에 주입될 아스팔트 샘플의 농도는 0.5 wt%로서 THF에 용해되었으며 injection module에 주입 전 0.45- $\mu$ m syringe filter로 불순물을 걸러내었고, 1회 주입 샘플량은 50 $\mu$ l 이었다. 약 11분 전 후에 샘플이 검출되기 시작하여 약 21분경에 검출이 끝나고 안정화를 거쳐 30분에 시험이 끝났다. 각 시료별로 3회의 GPC 시험이 수행되었으며 그 평균값을 분석에 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1은 4가지 바인더에 대한 GPC, 절대점도, DSR 시험 결과를 보여준다. 각 바인더의 GPC 시험에서 LMS를 구하였으며, 절대점도는 Kim et al (2006)이 제시한 방법으로 LMS로부터 추정하였다. 또한 Failure temperature는 각 condition별 G\*/sind의 기준치를 하회하는 온도를 측정된 것이다. 즉, DSR에서 샘플의 온도를 점차 올리면서 Original의 경우 1.0 kPa, RTFO의 경우 2.2kPa을 이하로 내려가는 온도를 말한다. 그리고 G\*/sind는 비교를 위하여 64°C일 때의 값을 측정하여 사용하였다.

**Table 1. LMS by GPC, estimated absolute viscosity, failure temperature and G\*/sin d at 64°C by DSR for each aging condition for four binders.**

Condition	Binder*	Mean LMS (%)	Absolute visco. (ps)	Failure temp. (°C)	G*/sin d (kPa, 64°C)	PG
Original	AP	18.76	5,335	69.0	2,389	64
	JP	12.34	682	67.1	1,415	64
	NC	22.26	16,355	74.7	3,139	70
	TX	18.03	4,217	69.9	2,039	64
RTFO	AP	22.44	17,326	65.8	3,375	64
	JP	17.38	3,425	64.8	2,417	64
	NC	26.35	60,640	73.6	6,337	70
	TX	22.84	19,716	68.3	3,552	64
PAV	AP	23.84	27,133	-	-	
	JP	18.73	5,289	-	-	
	NC	27.71	93,856	-	-	
	TX	24.69	35,665	-	-	

\*PG64-22 binder, AP: Korea, JP: Japan, NC: North Carolina, USA. TX: Texas, USA.

Fig 5부터 8은 각 특성치들의 노화상태 별 값들을 그림으로 나타낸 것이다. Fig 4에서 보듯이 일본(JP) 아스팔트가 가장 낮은 LMS 수준을 보이며 미국 NC가 가장 높게 나타났고 한국산과 미국 TX는 유사한 수준을 보였다. 모든 바인더에서 LMS는 노화상태가 심화됨에 따라 증가되는 경향을 보였다.

Fig 6의 절대점도를 보면 JP는 original이 680ps로 매우 낮는데 비해 국산과 TX는 4,220~5,330ps 수준, NC는 무려 16,350ps로 같은 PG등급의 바인더라도 매우 큰 차이를 보이고 있다. 그리고 이를 노화시키면 급격히 점도가 증가되는데 JP의 경우는 RTFO 처리 후 3,420으로 5배 증가가, TX의 경우는 original보다 PAV가 8.5배나 증가되었다. 이렇게 LMS에서의 약간의 증가는 절대점도 상으로 큰 차이를 보이는데 이는 그만큼 LMS의 증가가 Fig 9에서와 같이 지수함수적으로 증가되고 있기 때문이다.

Fig 7의  $G^*/\sin d$  값은 Original의 경우 1kPa이 통과 기준인데 JP의 1.4를 제외하고는 모두 2kPa 이상으로 높았으며, RTFO의 경우 JP가 2.42kPa로 2.2를 간신히 통과한데 비해 타 제품들은 모두 3 이상, 그리고 NC는 6 이상으로 과다하게 높았다. 이 결과와 Failure temperature를 기준으로 PG 등급을 보면 고온 등급상 모두 64를 만족하나 국산이나 TX는 거의 70에 인접하고 있으며, NC는 70을 훨씬 넘고 있어 같은 등급으로 생산된 제품들이 PG등급은 물론 점도 상으로 큰 차이를 보이고 있다. 같은 등급의 바인더라도 사전 시험을 통한 평가가 품질관리를 위해서는 중요하다는 것을 알 수 있었다.

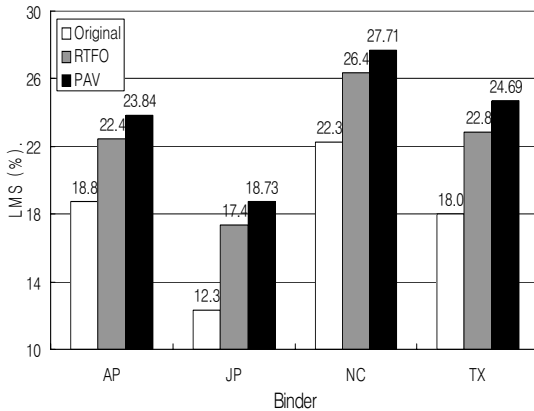


Fig. 5. LMS of four binders by aging condition

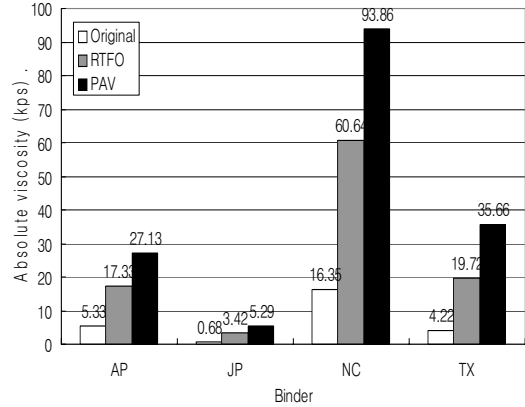


Fig. 6. Absolute viscosity by aging condition

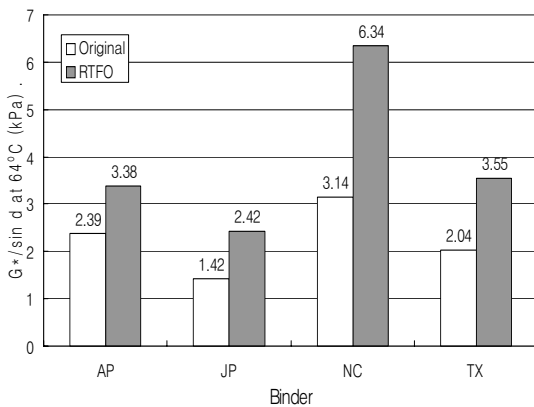


Fig. 7.  $G^*/\sin d$  by aging condition

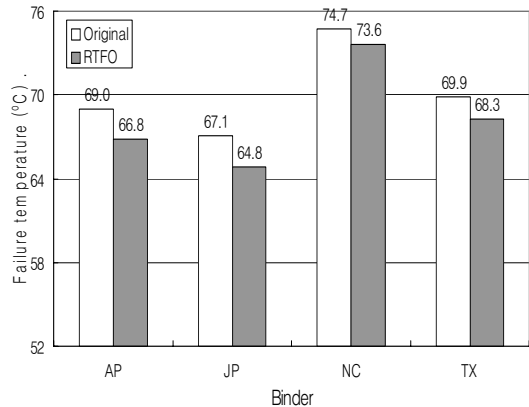


Fig. 8. Failure temperatures by aging condition

Fig 9~11은 각 특성별 LMS와의 상관관계를 분석한 것이다. 앞서 언급하였듯이 절대 점도는 LMS와 지수 함수 적으로 밀접한 관계를 보인다. Rutting factor인  $G^*/\sin d$  값과 LMS의 관계를 Fig 3에서 암시하였듯이 본 연구에서도 Fig 10을 통해 그 관계가 밀접함을 알 수 있었다. 또한 Failure temperature 역시 Fig 11에서 상당히 높은  $R^2$ 을 보여 LMS가 아스팔트의 중요 특성들과 매우 밀접한 관계가 있는 것임을 알 수 있다.

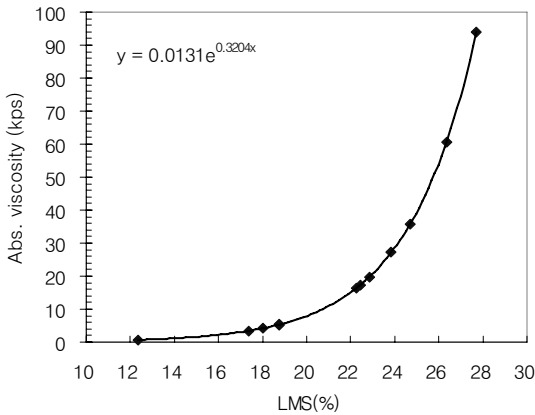


Fig. 9. Relationship of Absolute viscosity and LMS.

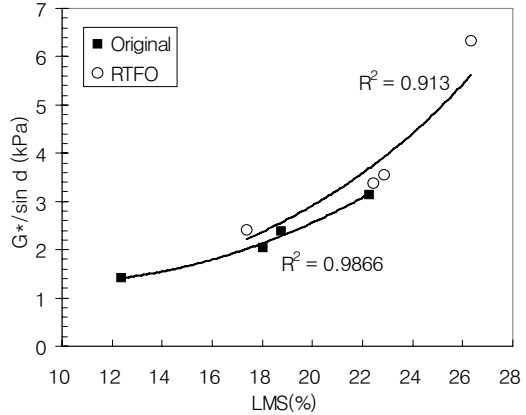


Fig. 10. Relationship of  $G^*/\sin d$  and LMS.

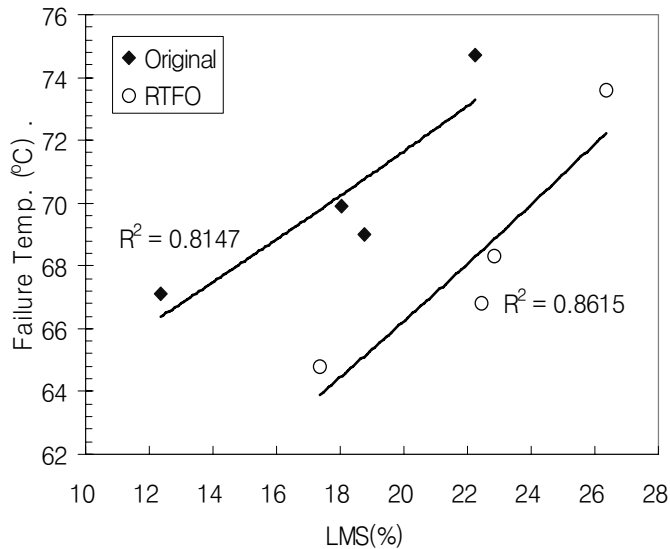


Fig. 11. Relation of failure temperature and LMS.

#### 4. 결론

본 연구에서는 국산 1종과 외국산 3종(일본 1종, 미국 2종)의 아스팔트 바인더의 특성을 젤 크로마토그램 (Gel-permeation chromatogram: GPC) 분석으로부터 얻어지는 대형분자의 비율(Large molecular size: LMS(%))과 DSR data를 근거로 분석해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GPC를 통해 얻어진 LMS상 다양한 차이를 보임을 알 수 있었다. 이를 근거로 추정할 절대 점도는 더 큰 차이를 보이고 있어 선진국 아스팔트라도 아스팔트의 점도 특성이 매우 큰 차이를 보임을 알 수 있었다. 이는 미국의 경우 등급체계가 점도등급에서 PG로 바뀌면서 나타나는 현상으로 판단된다.
2. DSR 시험 결과를 근거로 보면 같은 PG64 바인더라도 64°C에서  $G^*/\sin d$  값에 차이가 매우 크며 기준 통과온도 (Failure temperature)도 6°C의 범위를 벗어나는 큰 차이를 보여 바인더가 매우 다양함을 알 수 있었다.
3. 한 바인더는 64등급 임에도 70등급에 해당하였으며, 2 바인더는 60등급이긴 하지만 합격온도가 70°C에 근접한 특성으로 보여 소성변형에 강하도록 제조된 인상을 주었다. 따라서 같은 등급의 바인더라도 사전 시



험을 통해 평가를 하는 것이 품질관리를 원활히 하기 위해 필요할 것으로 판단되었다.

### 감사의 글

본 연구는 강원대학교 석재복합 건설신소재 연구소의 장비와 LG화학의 지원으로 이루어진 것입니다.

### 참고 문헌

- 김현환, 박지용, 최정순, 김광우 (2010), “국내외산 바인더의 SBS 개질에 따른 고온특성 분석,” 한국도로학회 봄 학술발표회 논문집, 한국과학기술회관, 서울, 281-286.
- Asi. I. M., H. I. A. A. Wahhab, I.A. Dubabiand M.F. Ali (1997), “Performance modeling of Arabian asphalt using HP-GPC,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, 6(4).
- Baek, S. H., Kim, H. H., Doh, Y. S. and Kim, K. W. (2009), “Estimation of high-temperature properties of rubberized asphalt using chromatograph,” *KSCE Journal of Civil Engineers*, 13(3), 161-167
- Bynum, D. and R. N. Traxler (1970), “Gel Permeation Chromatography data on asphalt before and after service in pavement,” *Proc., AAPT*, Vol. 39.
- Doh, Y. S., Amirkhani, S. N., Thodesen, C., Bridges, W., Kim, K. W. (2010), “Evaluation of statistical validity of some asphalt binder grade systems,” In-press, *Journal of Testing and Evaluation*.
- Jennings, P. W. (1980), “High Pressure liquid chromatography as a method of measuring asphalt composition,” Report No. FHWA-MT-7930, Dept. of Chemistry, Montana St. Univ., Bozeman, Mt.
- Jennings, P. W. and Prabanic, J. A. S. (1985), “The expanded Montana asphalt quality study using high-pressure liquid chromatography,” Report no. FHWA-MT-85-001, Montana St. Univ., Bozeman, MT.
- Kim, K. W., Amirkhani, S. N., Doh, Y. S. and Jung, J. H. (2007), “Reducing Stiffness of Oxidized Binder in Recycled Asphalt Mixture by Stage Mixing,” *Journal of AAPT*, Vol. 78.
- Kim, K. W. and Burati, J. L. (1993). “Use of GPC chromatogram to characterize aged asphalt cements.” *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE, 5(1), 41-52.
- Kim, K. W., Burati, J. L. and Amirkhani, S. N. (1993). “Relation of HP-GPC profile with mechanical properties of AC mixtures.” *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE, 5(4), 447-459.
- Kim, K. W., Burati, J. L. and J. S. Park. (1995). “Methodology for defining LMS portion in asphalt chromatogram.” *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE, 7(1), 31-40.
- Kim, K. W., Kim, K. A., Doh, Y. S. and Amirkhani, S. N. (2006), “Estimation of RAP’s binder viscosity using GPC without binder recovery,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE, 18(4), July/August, 561 - 567.
- Price, R. P. A. (1988). “Quantitative method to characterize asphalt using HP- GPC.” Dissertation in partial fulfillment of the requirements for Ph.D. in Civil Eng.,Clemson University, Clemson, SC.
- Wahhab. H. I. A. A., Asi, I.M., Ali, F.M. and Dubabi, I. A. A. (1999). “Prediction of asphalt rheological properties using HP-GPC.” *Journal of Materials in Civil Eng.*, ASCE, 11(1).