

GPC를 사용한 개질 아스팔트 바인더의 레올로지 특성 분석

Evaluation of Rheology of Rubber-modified Asphalt Binder Using GPC

최정순^{*} · 김남호^{**} · 박지용^{***} · 김광우^{****}

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

1. 서론

구조적인 변화의 복잡성 때문에 아스팔트 바인더의 화학분석은 그리 쉽지 않다. 그러므로 주로 물리적 특성을 측정하여 아스팔트를 평가하는 것이 일반적인 방법이다 (Superpave 1994). 겔투과 크로마토그래피 (Gel-permeation chromatography: GPC)는 상대적으로 비교적 쉬운 화학적 분석 방법이다. 이는 바인더의 분자 입자크기 분포의 변화를 측정하는 방법으로 최근의 기술적 발전을 통해 많은 실험실에서도 GPC 시스템을 사용할 수 있도록 저렴해 졌다. 고분자량 분자 또는 대형분자(Large molecular size: LMS)의 증가는 바인더의 점도와 강성의 증가를 야기한다. 따라서 노화로 인한 바인더 점도 변화가 GPC로 잘 추정될 수 있음을 많은 연구들에서 보고하였다(Jennings 1980, Kim and Burati, 1993, Kim et al 2004, Price 1988).

고무는 바인더의 성능을 개선시킬 수 있는 물질 중 하나이다. 고무의 종류, 첨가량, 입자크기 및 혼합시간에 따라 차이는 있지만 아스팔트에 고무의 첨가는 바인더의 고온 PG등급의 향상을 가져온다. 따라서 고무개질 아스팔트 (rubber-modified asphalt: RMA)의 강성 증가는 바인더의 고온성능 향상을 가져온다. 본 연구에서는 crumb rubber modifier(CRM)를 사용하여 제조한 다양한 RMA의 크로마토그래프에서 얻어진 분자입도 변화를 통하여 고무의 첨가에 따른 바인더의 레올로지의 변화를 분석하였다. 본 연구의 목적은 RMA의 조성 변형과 관련된 레올로지 특성을 평가하는 것이다.

2. 재료 및 방법

본 연구의 기본 아스팔트는 한가지 PG64-22를 사용하였다. 두 제조 공정이 다른 CRM을 3가지 입자 크기로 분류하여 사용하였다. 두 제조공정은 상온(Ambient: AMB) 기계적 분쇄와 저온(Cryogenic: CRY) 충격파쇄이며, 입자 크기는 체 눈급 14, 30, 40번체 통과 분포로 구분하였다. RMA의 제조 온도는 180°C이며 아스팔트가 가열된 후 소요 CRM의 양을 서서히 넣으며 stirrer로 약 700rpm으로 휘저으며 소요시간동안 제조하였다.

총 36 RMA를 제조하였는데 이는 2 CRM 제조 공정(AMB, CRY), 3 입자크기(14, 30, 40번체), 2 함량 (10, 15%), 3 혼합시간(15, 30, 45분)으로 구성된다. 각 RMA는 Original과 RTFO를 사용하여 단기노화 처리하여 DSR로 Superpave 고온 성능등급을 측정하였고 GPC 시험에 사용하였다.

GPC 곡선은 아스팔트 분자의 분포도를 나타내는 하나의 곡선이다. 이 곡선이 수평기선과 이루는 전체면적을 분자 크기에 따라 대형분자 입자(Large molecular size: LMS), 중형분자입자(Medium molecular size: MMS), 소형분자입자(Small molecular size: SMS)로 구분한다. 샘플이 주입되면 일정시간 후 LMS가 검출되고 서서히 작은 입자의 분자들이 검출되므로 시간상 앞부분은 LMS를 나타낸다. 다음 구간을 MMS, 마지막을 SMS로 나누며 이를 구분하기 위해서 샘플 검출의 시작점부터 검출이 끝나는 점을 13구간으로 나누어

* 강원대학교 대학원 지역건설공학과 석사과정

** 강원대학교 대학원 지역건설공학과 석사과정

*** 강원대학교 대학원 지역건설공학과 석사과정

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

그중 앞의 5구간(1-5)의 합을 LMS, 중간 4구간(6-9), 마지막 4구간(10-13)의 합을 각각 MMS, SMS로 정의한다(Kim et al. 1995). Fig. 1에서 Aged의 곡선과 같이 노화된 아스팔트는 LMS 부분이 크고 노화 안 되었거나 노화상태가 약하면 Virgin과 같이 작다.

또한 GPC 시험은 바인더뿐만 아니라 혼합물을 THF 용액에 용해해서 바로 측정해도 거의 같은 값을 얻을 수 있다. 즉, 아스팔트 혼합물로부터 바인더를 Absorbance 방법으로 회수하여 GPC 시험으로 LMS를 구하고, 다른 하나는 혼합물 입자로부터 LMS를 바로 구하여 상관관계를 비교하여도 두 방법 간에 차이가 거의 없는 것으로 나타났다(Kim et al. 2006, Kim et al. 2007). 따라서 GPC는 혼합물의 노화상태를 바로 추정할 수 있는 매우 유용한 방법이다.

본 연구에서는 WATERS사의 본체와 듀얼헤드 펌프 및 시차 회절분석기(differential refractive index meter)가 검출기로 사용되었다(Fig. 2). 두 개의 컬럼(HR 4E and HR 3)이 직렬로 배열되어 칼럼오븐에서 35°C를 유지된 상태에서 사용되었다. 유동액은 Tetrahydrofuran(THF)로서 유동 속도는 1ml/min이었다. GPC 시험기에 주입될 아스팔트 샘플의 농도는 0.5 wt%로서 THF에 용해되었으며 주입 전 0.45- μ m syringe filter 로 불순물을 걸러내었고, 1회 주입 샘플 량은 50 μ l이었다.

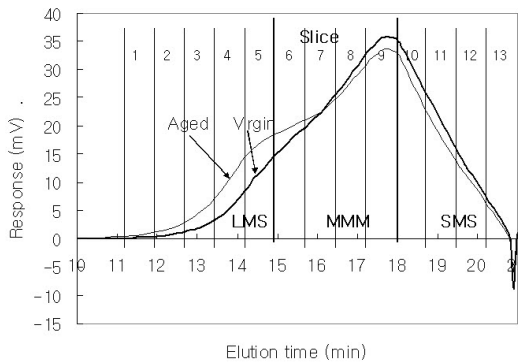


Fig. 1. Typical Chromatograms of two binders.

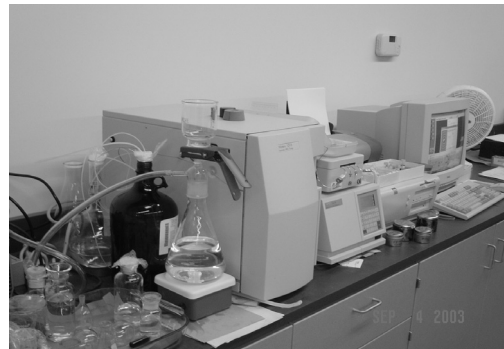


Fig. 2. GPC system used in this study.

3. 결과 및 고찰

표 1은 DSR의 $G^*/\sin d$, PG고온 등급과 GPC 시험의 LMS 데이터를 입자크기, 노화단계, CRM 함량 및 CRM의 제조 공정 별로 보여준다. 모든 CRM 함량 10%인 RMA의 PG 등급은 70이고, 함량 15%인 RMA의 PG등급은 76이었으며 82를 만족하는 것은 없었다. 이를 통해 고무 함량이 강성 증가에 확실한 영향이 있음을 알 수 있었으나 입자 크기별로는 그 차이가 불분명하였다.

Fig. 3은 76°C에서 측정된 stiffness($G^*/\sin d$) 값을 비교한 것이다. CRM 10%에서는 일부 stiffness 값이 RTFO 처리 후에는 합격기준인 2.2kPa를 통과하지만 Original에서는 기준인 1.0kPa를 모두 미달했다. 하지만 AMB CRM의 경우는 Original의 그 값이 14, 30, 40번 체 입자모두 1.0에 매우 근접한 것에 비해 CRY는 그 값들이 0.7~0.8로 상대적으로 낮은 것을 그림을 통해 알 수 있다. 따라서 CRM 함량 10%에서는 모두 PG70 수준에 합격을 했지만 stiffness에 다소 차이가 있어 AMB CRM이 보다 더 강성을 높게 함을 보였다. 한편 CRM 15% 함량에서는 모두 76의 기준을 만족했지만 stiffness 값의 수준은 AMB가 Original은 물론 RTFO에서도 더 높았고 이를 표 2의 AMB와 CRY의 노화 상태별 stiffness의 평균의 차이로 알 수 있다.

이를 통해 상온(AMB) 분쇄한 CRM이 아스팔트의 개질에 보다 효과적임을 상대적으로 알 수 있었다. 이는 초저온에서 충격파쇄 시 탄소덩어리인 페타이어가 유리조각처럼 산산조각으로 깨어진 CRY CRM의 입자 표면이 매끄러운 것에 비해 상온에서 기계적으로 찢어 분쇄한 CRM의 표면이 거칠어 아스팔트와 흡착이 더 잘되어 나타난 현상을 볼 수 있다(Juan et al. 2005).

Table 1. $G^*/\sin \delta$, high temperature PG and LMS values for each binder combination.

| CRM type | Content (%) | Sieve | Aging | $G^*/\sin \delta$ (kPa) | | | PG | LMS (%) |
|----------|-------------|-------|-------|-------------------------|---------|---------|----|---------|
| | | | | at 70°C | at 76°C | at 82°C | | |
| AMB | 10 | 14 | ORIG | 1.667 | 0.968 | | 70 | 14.27 |
| | | | RTFO | 3.8 | 2.161 | | | 17.88 |
| | | 30 | ORIG | 1.681 | 0.911 | | 70 | 14.24 |
| | | | RTFO | 4.434 | 2.399 | | | 17.59 |
| | | 40 | ORIG | 1.745 | 0.984 | | 70 | 13.95 |
| | | | RTFO | 3.065 | 1.7 | | | 16.51 |
| | 15 | 14 | ORIG | | 1.665 | 0.982 | 76 | 14.28 |
| | | | RTFO | | 3.327 | 1.98 | | 18.80 |
| | | 30 | ORIG | | 1.655 | 0.945 | 76 | 14.30 |
| | | | RTFO | | 4.209 | 2.354 | | 19.07 |
| | | 40 | ORIG | | 2.027 | 1.168 | 76 | 13.88 |
| | | | RTFO | | 3.095 | 1.807 | | 16.18 |
| CRY | 10 | 14 | ORIG | 1.427 | 0.759 | | 70 | 13.57 |
| | | | RTFO | 3.863 | 2.154 | | | 16.94 |
| | | 30 | ORIG | 1.544 | 0.821 | | 70 | 14.60 |
| | | | RTFO | 4.159 | 2.278 | | | 18.82 |
| | | 40 | ORIG | 1.408 | 0.747 | | 70 | 13.47 |
| | | | RTFO | 3.194 | 1.687 | | | 16.54 |
| | 15 | 14 | ORIG | | 1.199 | 0.677 | 76 | 13.03 |
| | | | RTFO | | 3.343 | 1.865 | | 17.88 |
| | | 30 | ORIG | | 1.372 | 0.74 | 76 | 14.59 |
| | | | RTFO | | 3.499 | 1.965 | | 24.00 |
| | | 40 | ORIG | | 1.391 | 0.782 | 76 | 13.76 |
| | | | RTFO | | 2.635 | 1.518 | | 18.47 |

AMB=ambient, CRY=cryogenic, RTFO=rolling thin film oven.

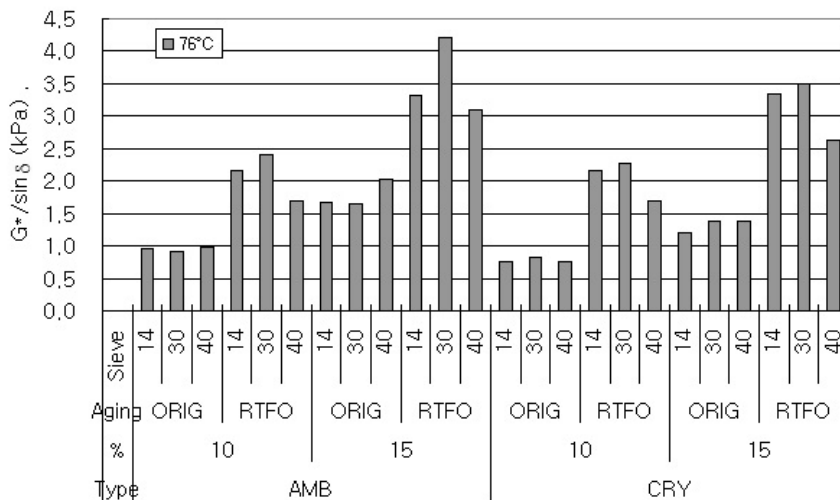


Figure 3. Comparison of binder stiffness by different combination.

Table 2. Comparison of mean values of LMS and stiffness by aging and CRM type

| Aging | CRM type | Mean LMS (%) | G*/sin d (kPa) | | |
|----------|-----------|--------------|----------------|---------|---------|
| | | | at 70°C | at 76°C | at 82°C |
| Original | Ambient | 14.15 | 1.697 | 1.351 | 1.032 |
| | Cryogenic | 13.84 | 1.460 | 1.048 | 0.733 |
| RTFO | Ambient | 17.60 | 3.486 | 2.854 | 2.047 |
| | Cryogenic | 18.00 | 3.723 | 2.583 | 1.782 |

Fig. 4~5는 바인더 stiffness ($G^*/\sin d$)와 LMS의 관계를 나타낸 것이다. CRM 10%의 경우 70°C의 값이나 76°C의 값이 모두 LMS와 R^2 값이 모두 0.93이상으로 나타나 매우 상관관계가 높음을 보여 준다. 하지만 CRM 15%의 경우는 R^2 의 값이 0.7 수준으로 상대적으로 낮다. 그러나 이는 CRY 15% RTFO의 LMS 값 하나가 24%로 너무 높게 측정되었기 때문이며 이를 제외한다면 R^2 이 더 높아질 것이다. 하지만 $R^2 \approx 0.72$ 그 정도로도 두 변수 간에 상당히 높은 상관관계를 의미한다.

Fig. 6-7은 바인더 $G^*/\sin d$ 와 LMS의 관계를 CRM type 별로 나타낸 것이다. CRM 별, 온도별 다소 차이는 있지만 stiffness와 LMS 간에는 R^2 의 범위가 0.7~0.96의 높은 상관관계가 나타났다. 이를 통해 바인더의 stiffness와 LMS 간에는 상당한 상관관계가 있다는 것을 알 수 있었으며 이는 기존 연구 및 점도와 LMS의 관계 연구들과도 유사한 것이다(김광우 등 2005, Baek et al. 2009, Wahhab et al. 1999).

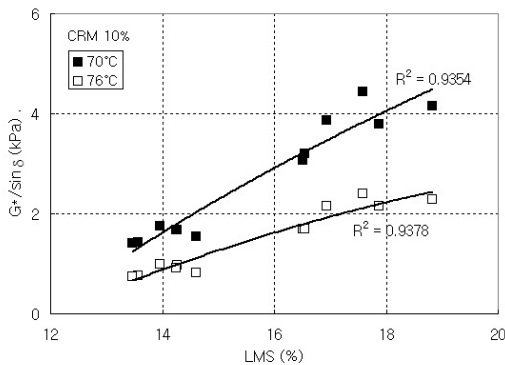


Fig. 4. Relationship of stiffness vs. LMS (CRM 10%)

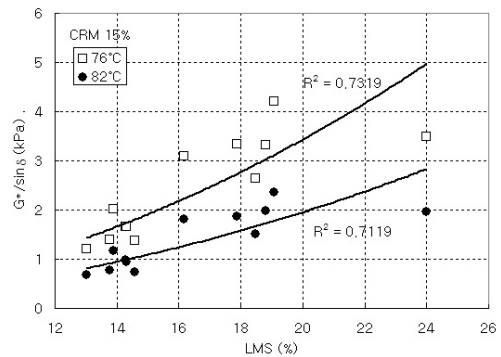


Fig. 5. Relationship of stiffness vs. LMS (CRM 15%)

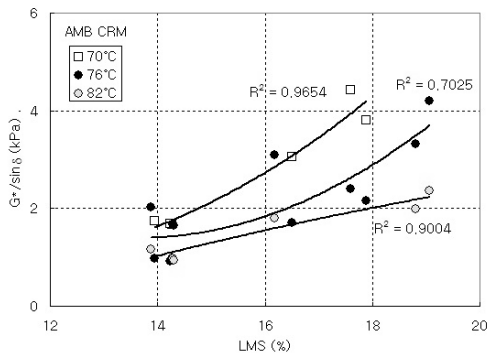


Fig. 6. Relationship of stiffness vs. LMS (AMB CRM)

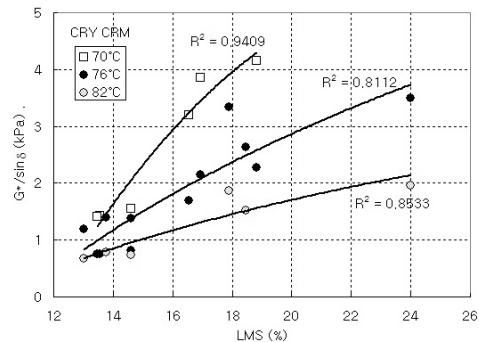


Fig. 7. Relationship of stiffness vs. LMS (CRY CRM)

LMS는 GPC로 측정되는 화학적 특성치이며 $G^*/\sin d$ 는 DSR로 측정되는 레올러지 특성치이다. 그리고 둘 다 일반적으로 쉽게 측정될 수 있는 아스팔트의 특성은 아니지만 본 연구를 통해 한 가지로 다른 한 가지를 비교적 높은 신뢰도로 추정할 수 있음을 알 수 있었다.

앞서 언급하였듯이 GPC는 혼합물 입자를 가지고도 그 바인더의 LMS를 측정할 수 있다. 즉, 이미 도로에 포설되어있는 혼합물의 입자 몇 개로도 LMS를 측정할 수 있고 이를 통해 그 바인더의 stiffness 수준을 추정할 수 있을 것이다. 따라서 앞에서 보여주었듯이 보다 많은 자료가 확보된다면 $G^*/\sin d$ 와 LMS 간의 Master curve를 얻을 수 있고, 이를 통해 LMS로부터 stiffness를 절대 점도와 같이 추정할 수 있을 것이다. 이렇게 되면 이는 현재 도로포장의 바인더 상태를 GPC 측정을 통해 노화수준과 강성 수준 등으로 분류할 수 있게 될 것이다.

4. 결론

아스팔트의 고온등급을 높이기 위하여 CRM을 사용하여 강성을 높이는 것은 새로운 아이디어가 아니나, 이러한 레올러지의 변화가 분자입자크기의 변화와 관계가 있다는 것은 잘 알려진 사실이 아니다. 하지만 본 연구에서는 CRM 개질 아스팔트의 대형분자(LMS) 비율변화가 바인더의 소성변형 특성치인 stiffness ($G^*/\sin d$)와 상당히 밀접한 관계가 있음을 확인하였다. 그러므로 CRM 개질 아스팔트의 $G^*/\sin d$ 로 나타낸 레올러지의 변화를 LMS를 통해 추정할 수 있다는 결론을 얻었다.

또한 CRM의 함량과 CRM의 종류(제조 방식)가 바인더의 레올러지에 영향을 미치는 인자임을 알 수 있었다. 특히 상온(AMB: ambient)에서 기계식으로 찢어 제조하여 입자표면이 거칠은 CRM이 저온(CRY: cryogenic)에서 충격과쇄로 제조한 CRM보다 stiffness 향상에 더 효과적임을 알 수 있었다.

그리고 향후 보다 많은 연구를 통해 CRM 함량, 종류 등이 고려된 많은 데이터가 확보되면 마스터커브를 통해 LMS로부터 stiffness 값을 바로 추정할 수 있을 것이며, 이는 또한 여타 종류의 개질 아스팔트로도 확대 적용이 가능할 것이다. 또한 GPC 기술은 이미 도로에 포설되어있는 혼합물의 LMS를 측정할 수 있으므로 이를 통해 그 바인더의 레올러지를 추정할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 석재복합 건설신소재 연구소의 지원과 미국 Clemson University의 Asphalt Rubber Technology Service의 지원으로 이루어진 것입니다.

참고 문헌

김광우, 홍상기, 조문진, 도영수 (2005), “재생혼합물의 바인더 GPC특성과 역학적 특성과의 상관성 연구,” 한국도로학회 논문집 7(1), 11-20

“Superpave: Performance graded asphalt binder specification and testing,” (1994). Asphalt Institute, SP-1.

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.

Juan, S., Amirkhanian, S. N. and Kim, K. W. (2005), “The influence of crumb rubber modifier (CRM) micro-structure on rheological property of CRM modified binder,” Proceedings of 5th ICPT, Ed. by Kim, May, 481-487.

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 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 Amirkhanian, 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.
- Kim, K. W., Amirkhanian, S. N., Doh, Y. S. and Jung, J. H. (2008), "Reducing Stiffness of Oxidized Binder in Recycled Asphalt Mixture by Stage Mixing," *Journal of AAPT*, Vol. 78.
- Kim, K. W., Doh, Y. S. and Amerkhanian, S. N. (2004). "Effect of polymers on aging of asphalt binder." *Journal of Korean Society of Pavement Engineers*, 6(2).
- 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, USA.
- 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).