

The Synthesis and characterization of asphalt anti-stripping agents, amides synthesized from waste oils

Sang Ah Lee, Jiwung Kim and Namjun Cho[★]

School of Energy, Materials & Chemical Engineering, Korea Univ. of Tech. & Edu., Chonan, Chungnam 330-708 Korea

(Received December 13, 2016; Revised December 16, 2016; Accepted December 21, 2016)

폐오일을 이용한 아마이드계 아스팔트 박리방지제의 합성 및 특성 분석

이상아 · 김지웅 · 조남준[★]

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부

(2016. 12. 13. 접수, 2016. 12. 16. 수정, 2016. 12. 21. 승인)

Abstract: The asphalt antistripping agents were synthesized from ethylenediamine (ED) or N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (HEED) with three different fatty acids. The formation of amide bonds were successfully performed and confirmed by FT-IR and ¹H-NMR data. The adhesive properties of antistripping agents were compared in terms of contact angle and BBS test. The reaction product of ED with waste animal fat exhibited the most hydrophobic by the contact angle measurement, and the strongest water resistance of 94 % by BBS test. However, the reaction product of ED with waste vegetable oil showed the strongest absolute bond strength of ca. 3610 and 3227 kPa for before and after water conditioning, respectively. For the bond strength in general, the reaction products of ED were superior to HEED reaction products, and the reaction products of animal fat and waste vegetable oil were superior to those of pure soybean oil.

요 약: 폐지방산과 ethylenediamine 또는 N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine으로부터 아스팔트 박리방지제를 합성하였다. FT-IR과 NMR을 이용하여 분석한 결과 아마이드결합의 생성 및 박리방지제의 합성이 성공적으로 수행되었음이 확인하였다. 합성된 여러 종류의 박리방지제의 접착특성은 접촉각과 BBS 시험을 통해 비교하였다. 접촉각 측정으로부터 에틸렌다이아민과 동물유지로부터 제조된 시료가 가장 소수성이 컸으며, BBS 시험으로부터 수분저항성도 94%로 가장 우수한 것으로 나타났다. 그러나 에틸렌다이아민과 폐식용유의 반응생성물이 수분처리 전과 후의 절대적인 접착력은 각각 약 3610 및 3227 kPa로 가장 우수하였다. 전반적으로 접착력은 ED의 반응생성물이 HEED의 반응생성물보다 우수하였으며, 폐식용유나 동물유지의 반응생성물들이 순수한 콩기름의 반응생성물들보다 우수하였다.

Key words: antistripping agents, amide, fatty acid, ethylenediamine, asphalt

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)41-560-1342 Fax : +82-(0)41-560-1224

E-mail : njuncho@koreatech.ac.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

국내 아스팔트 포장은 1990년대 이후 물동량의 급증과 차량하중의 중량화 및 대형화, 여름철 이상 고온과 집중호우 등의 대기환경의 변화 등으로 소성변형과 균열, 포트홀(Pothole) 및 라벨링(raveling) 등 다양한 형태의 도로 파손이 급격히 증가하고 있다.^{1,2} 이러한 물성변화는 교통하중 및 환경하중에 의해 발생하는 응력작용으로 인하여, 골재를 둘러싸고 있는 아스팔트의 피막이 골재로부터 벗겨지게 되는 박리(Stripping) 현상이 발생하게 된다.³ 박리현상이 위에서 아래로 진행될 때는 라벨링 현상이 발생되고, 아래에서 위로 진행될 때에 포트홀 파손이 일어나게 된다.⁴ 따라서 박리현상을 줄여 도로 손상을 예방하는 것이 필요하다.

아스팔트 바인더와 골재사이의 계면에서 박리현상이 일어나는 이유는 골재가 아스팔트 바인더 보다 수분에 대한 친화력이 더 좋기 때문에 아스팔트의 표면에 생긴 크랙 등의 손상으로 수분이 침투하여 아스팔트 바인더와 골재를 떨어뜨려 놓기 때문이다.⁵ 현재 도로포장을 포함한 건축 산업에서는 화강암, 현무암, 석영, 사암과 함께 지각에서 가장 풍부한 광물인 규산염이 사용되고 있다. 표면이 음전하를 띠며, 이는 아스팔트 포장 시공 중 높은 온도로 인하여 공기 중 수분과 반응해 OH의 형태로 존재한다. 이 밖에 골재 표면에는 Ca, Na, Fe, Mg 그리고 K와 같은 양이온 광물들이 존재하고 있어, Ca²⁺와 같은 양전하를 띤다.⁶ 한편, 아스팔트 바인더는 무시할 수 있을 정도의 금속 물질과 산소, 질소 그리고 황에 의한 적은양의 작용기를 함유하고 있으며 전체적으로 소수성인 탄화수소 화합물이 지배적이다.

박리방지제(anti-stripping agents)로 사용되는 계면활성제는 친수성인 극성기와 소수성인 비극성기 모두가 가지고 있는 화합물이며 저렴한 비용과 간단한 사용법 뿐 아니라 골재와 아스팔트 모두에게 물리화학적 성질이 작용한다는 점에서 박리현상을 극복하는 일반적인 방법으로 사용되고 있다. 계면활성제의 극성기는 골재표면의 전하와 만나 결합을 형성하고 비극성기는 아스팔트 바인더의 비극성기와 결합한다.^{7,8}

박리방지제로서 가장 보편적으로 사용되고 있는 계면활성제는 효율, 사용성, 그리고 가격을 고려했을 때 가장 뛰어난 화합물인 유기 아민계 화합물이다. 특히 탄화수소 사슬과 알데히드기를 모두 포함하고 있는 화합물인 지방산과 폴리아민 화합물을 결합시켜 알데히드기와 아민기가 아마이드 결합을 생성하는 amidoamine 화합

물이 널리 사용되고 있다. 아마이드아민 화합물은 탄화수소 사슬을 원하는 만큼 합성할 수 있어 열적 성질 등 물성을 조절할 수 있다는 이점이 있고, 낮은 점도와 코팅 성능을 포함한 여러 종류의 물성이 일반 아민을 사용한 것 보다 더 뛰어나다.^{9,10}

본 연구에서는 2002년에 환경관련법에서 ‘기타 재활용가능자원’으로 분류한 폐식용유와, 발생량에 비해 수거량이 적은 폐동물성 유지에¹¹ 대하여 친환경 박리방지제로서의 가능성을 평가하였다. 그리고 작용기에 따라 총 네 종류의 아민화합물을 준비하여 각각 콩기름과 폐식용유 그리고 동물성 유지와 합성하여 작용기에 따른 물성의 변화를 관찰하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 지방산의 원료로 마트에서 구입한 콩기름(SO, soybean oil)과 폐식용유(WVO, waste vegetable oil) 및 정육점에서 폐기하는 돼지지방(AF, animal fat)을 사용하였고, 아민계 원료로는 KANTO 사의 ethylenediamine anhydrous (ED), TCI 사의 N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (HEED)을 사용하였다. 지방산 에스테르와 아민을 활용한 아마이드 합성은 80 °C~140 °C의 온도로 24시간동안 반응시켰다. 원료의 반응 몰비는 지방산 원료 1몰 대비 아민화합물은 1.5몰을 사용하였다. FT-IR (Spectrum100, Perkinelmer)과 ¹H NMR (Jeol, 400M Hz)을 사용하여 반응에 따른 작용기의 변화를 확인하였다.

합성된 박리방지제에 대하여 수분과의 친화력을 확인하기 위하여 접촉각측정기를 이용하였다. 유리 기판을 H₂SO₄에 담근 후 증류수로 씻어 불순물을 제거한 후, 100 °C에서 각 시료를 도포하였고, 그 위에 증류수를 약 0.5 μL 씩 떨어뜨려 접촉각을 측정했다.

합성된 박리방지제의 골재와의 접착력 시험은 침입도 60-80, PG Grade 64-22인 아스팔트 바인더에 박리방지제 0.5 %를 첨가한 후 150 °C로 약 10분간 혼합하여 사용하였으며, Pneumatic Adhesion Tensile Testing

Table 1. Abbreviation of synthesis products

| | Fatty acid | Soybean | Waste | Animal |
|-------------------------------------|------------|---------|---------------|--------|
| Amine | | Oil | Vegetable Oil | Fat |
| bis(2-hydroxyethyl) ethylenediamine | SO | HEED | VO | HEED |
| Ethylenediamine (anhydrous) | SO | ED | VO | ED |

Instrument (PATTE, National Institute of Standards and Technology)를 이용하여 아스팔트 접착력(BBS) 시험을 시행하였다.¹² 아스팔트 바인더의 수분저항성은 동일한 시료 2세트를 제작하여 수분처리 전(unconditioned)과 후(conditioned)의 BBS Test 결과를 비교하여 결정하였으며, 아래와 같이 수분처리 전 대비 수분처리 후의 접착력 비로 나타낸다;

$$\text{Ratio}(\%) = \frac{\text{Conditioned}}{\text{Unconditioned}} \times 100$$

수분처리는 수조에 채운 물에 25 °C에서 48시간 동안 넣어 수분이 충분히 침투하도록 하였다. 모든 과정은 시료 당 두 번씩 측정하여 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

박리방지제 합성 후 작용기의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 1은 ED와 세 종류의 지방산에 대한 반응생성물의 FT-IR 스펙트럼이다. (a)는 ED의 IR 스펙트럼으로 -NH₂ 작용기의 N-H 비대칭 및 대칭 신축진동 peak가 3358 및 3282 cm⁻¹에서 나타나고, 1594 cm⁻¹ 피크는 N-H 굽힘진동에 해당한다. (b)~(d)는 ED와 지방산에스테르의 반응생성물인 아마이드 결합의 amide I 및 amide II 진동에 해당하는 각각 1638 및 1549 cm⁻¹의 두 peak가 나타남을 보여준다. 이 피크들의 존재로 amide 반응이 진행되었음을 알 수 있으며, 약 3304 cm⁻¹의 단일

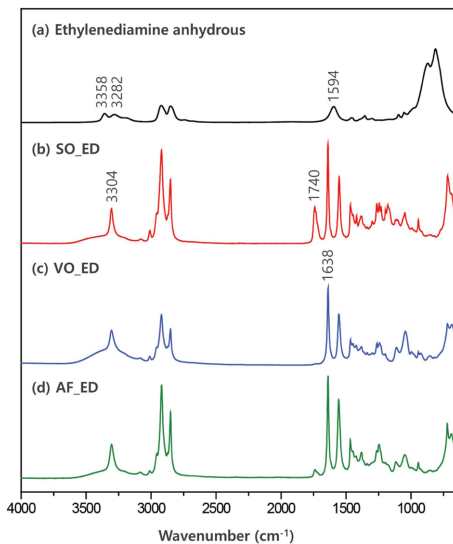


Fig. 1. FT-IR spectra of ethylenediamine and its amide products.

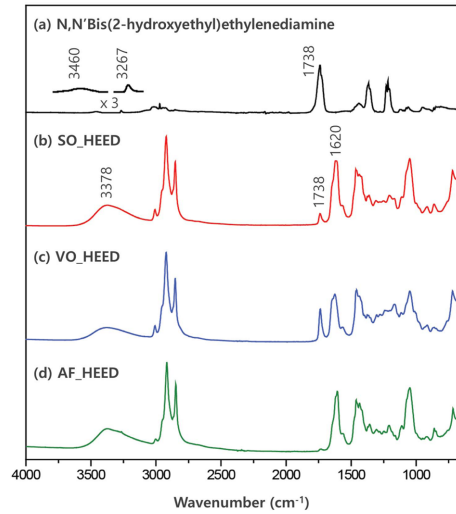


Fig. 2. FT-IR spectra of N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and its amide products.

peak는 -NH₂ 아민기의 수소 하나가 반응에 의해 아마이드의 카르보닐(C=O)기로 치환되어 N-H 기로 되었음을 나타낸다. 스펙트럼 (b)와 (c)에서 나타나는 1740 cm⁻¹의 peak는 지방산에스테르의 카르보닐 신축진동으로 미량의 SO 및 VO가 미반응 상태로 남아 있음을 의미하며, 대부분 충분한 반응시간이 지나면 사라지거나, 식용유의 분자량이 다양해 반응 몰비 계산 시 과량이 투입된 것으로 생각된다.

Fig. 2는 HEED와 3종의 지방산의 반응생성물에 대한 FT-IR 스펙트럼이다. (b)~(d)의 스펙트럼에서 지방산에스테르의 C=O 신축진동에 해당하는 1743 cm⁻¹ peak가 사라지고 amide I band에 해당하는 1620 cm⁻¹ 피크가 나타남을 보아 아마이드결합이 생성되었음을 알 수 있다. 2차 아민인 HEED의 경우 N-H 작용기가 아마이드 결합을 형성하여 3차 아마이드가 형성된다. 따라서 주로 아마이드 N-H 작용기의 굽힘진동에 기인하는 약 1549 cm⁻¹의 amide II 밴드와 약 3300 cm⁻¹의 N-H 신축진동 피크는 나타나지 않는다. 약 3378 cm⁻¹의 넓은 띠는 아마이드 반응결과 생성된 glycerol의 O-H 신축진동 피크이다.

Fig. 3은 콩기름과 각 아민화합물의 반응 생성물에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼을 보여주며 그림 속에 아마이드결합과 인접한 수소를 표시하였다. 용매는 CDCl₃를 사용하였다. 2.35 ppm과 2.77 ppm는 각각에서 1번과 2번 수소를 나타내며, 두 종류의 시료 모두에서 해당 피크가 나타났다. 3번 수소에 대해서는 (a)의 SO_ED

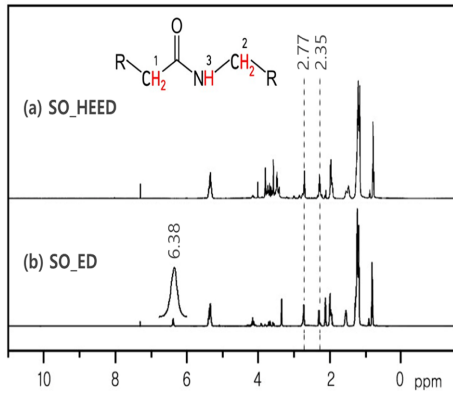


Fig. 3. ¹H-NMR spectra of reaction products of soybean oil (SO) with 2 different amines.

Table 2. Contact angles and wetting energies of samples and glass

| No | Sample | Contact Angle | Wetting Energy (mN) |
|----|---------|---------------|---------------------|
| 1 | SO_ED | 98.79 | -11.12 |
| 2 | VO_ED | 99.22 | -11.67 |
| 3 | AF_ED | 110.13 | -25.05 |
| 4 | SO_HEED | 29.35 | 63.46 |
| 5 | VO_HEED | 33.84 | 60.47 |
| 6 | AF_HEED | 43.31 | 52.97 |
| 7 | Glass | 36.52 | 58.51 |

에서 나타나는 6.09 ppm 피크는 (b)의 SO_HEED에서는 보이지 않는 것으로 보아 amide의 N-H 피크에 해당하는 3번 수소에 해당하는 것으로 해석된다. SO_HEED에서는 N-H의 수소가 아마이드 반응에 의해 사라져서 모두 3차 질소가 되었음을 의미한다. 이와 같은 결과는 FT-IR의 스펙트럼의 해석과 일치한다.

Table 2는 각 샘플의 접촉각 측정결과를 나타낸다. 7번의 Glass는 유리기판 위에 증류수를 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였고, 이를 이용하여 Wetting Energy를 계산하였다. 접촉각이 크고 에너지가 낮을수록 친수성이 작은 것을 의미한다. ED의 반응생성물들은 모두 접촉각이 90°를 넘어 Wetting Energy는 음의 값을 가졌다. 이는 접촉각이 커 수분과의 친화력이 작은 것을 알 수 있으며, 따라서 소수성인 아스팔트 바인더와 큰 친화력을 갖는다는 것을 의미한다. HEED의 반응생성물들은 모두 접촉각이 50° 이하로 유리기판과 유사하거나 작은 값을 나타냈으며 이는 HEED의 hydroxyl 작용기 때문에 친수성이 커진 것으로 생각된다. 지방산

Table 3. BBS test result of samples

| Sample | Bond Strength(kPa) | | Ratio (%) |
|---------|--------------------|--------|-----------|
| | Uncond. | Cond. | |
| SO_ED | 2502.4 | 2195.0 | 87.7 |
| VO_ED | 3609.7 | 3226.6 | 89.4 |
| AF_ED | 3172.9 | 2981.3 | 94.0 |
| SO_HEED | 2131.1 | 1623.7 | 76.2 |
| VO_HEED | 2369.7 | 2201.7 | 92.9 |
| AF_HEED | 2591.5 | 2352.9 | 90.8 |

중심으로 비교할 경우 모두 콩기름, 폐식용유, 동물유지 순으로 접촉각이 증가하였다. 이들 중 AF-ED는 접촉각이 110.13°, wetting energy는 -25.05로 가장 소수성이 큰 것으로 나타났다.

Table 3에는 BBS test 결과인 박리방지제의 접착력(Bond Strength)과 수분저항성을 나타내었다. 박리방지제를 첨가한 아스팔트 바인더의 골재표면과의 접착력을 수분처리 전(unconditioned)과 후(conditioned)에 측정하고, 수분저항성은 수분처리 전 대비 후의 접착력비(ratio)를 백분율(%)로 표시하였다. 이 비가 클수록 초기 접착력에 비해 수분 처리 후 접착력이 크게 변하지 않으므로 수분 저항성이 큰 것을 의미한다.

ED 반응생성물 시료들은 모두 HEED 반응생성물 시료들에 비해 평균 약 31% 정도 더 높은 초기 부착력을 보였고 이는 접촉각 측정기의 측정 결과와 일치한다. 수분처리 후의 접착력은 ED 반응생성물들이 HEED 반응생성물들보다 평균 36% 정도 우수하였다. 일반적으로 초기접착력이 클수록 수분처리 후의 접착력도 우수한 경향을 보였다. 그러나 수분처리 전후의 접착력의 상대적인 비는 초기접착력과 반드시 비례하지는 않았으나, 대체로 초기 접착력에 비례하는 경향을 보였다. 지방산 원료를 중심으로 보았을 때, 초기 접착력과 수분 저항성 모두 돼지기름과 폐식용유가 순수한 콩기름보다 우수하게 나타났다. 돼지기름은 포화지방산 약 41%, 단일불포화 지방산이 약 47%, 다가불포화 지방산이 약 12%의 조성을 갖고 있어, 각각 15%, 24% 및 61%의 조성을 갖는 콩기름에 비해 포화지방산 함량이 매우 높아 아스팔트바인더의 다양한 포화탄화수소 성분들과의 혼합 및 치밀한 채움이 용이하여 이러한 결과가 초래된 것으로 생각된다. 폐식용유의 경우도 반복된 열화과정을 통해 이중결합이 파괴되어 돼지기름과 유사한 특성을 지니게 된 것으로 예측된다.

합성된 박리방지제는 시료별 차이는 있지만 박리방지제를 첨가하지 않은 아스팔트바인더의 평균 접착력 400 kPa 보다 약 5 배에서 9 배의 높은 초기 접착력을 나타내어 우수한 박리방지제로서의 가능성이 확인되었다.

4. 결 론

아스팔트 포장의 손상을 줄이기 위한 첨가제로 본 연구에서 지방산과 아민화합물을 이용하여 아미이드계 박리방지제를 합성하였으며 BBS 시험을 통해 접착특성을 조사하였다. FT-IR과 NMR 측정 결과 반응생성물들은 모두 성공적으로 아미이드 결합이 형성되었음이 확인되었다. BBS test 결과 반응생성물들은 모두 박리방지제로서의 우수한 성능을 나타내었다. 특히 폐기물을 친환경 재료로의 사용 가능성을 확인하기 위하여 사용한 폐식용유, 동물유지를 사용하여 제조한 박리방지제들은 모두 순수한 콩기름보다 우수한 접착특성을 나타내었다.

반응에 사용된 2가지 아민원료 중에서는 ED가 더 우수한 초기접착력과 수분저항성을 보였으며, 초기접착력은 VO_ED가 가장 우수하여 약 3610 kPa를 보였으며 수분처리 후에도 약 3227 kPa 정도로 우수하였다. 수분처리 전후의 접착력 변화 즉 수분저항성에서는 AF_ED가 가장 우수하여 94%를 나타내었다. 절대적인 접착력과 수분저항성을 모두 고려했을 때 VO_ED 및 AF_ED가 매우 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부와 국토교통과학기술진흥원의

교통물류연구사업(과제번호 15TLRP-B079261-02)인 “온실가스 배출 최소화를 위한 친환경 포장도로 연구”의 연구지원으로 수행되었으며, 관계자 분들께 감사드립니다.

References

1. J. M. Jeon, S. K. Rhee, S. D. Hwang, and S. L. Yang, *Korean Soc. Civ. Eng.*, **10**, 3951-3954 (2006).
2. T. S. Park and Y. J. Kim, *Korean Soc. Pavement Eng.*, **3**(1), 115-122 (2001).
3. E. K. Lee and S. Y. Choi, *J. Adhes. Interface*, **10**(4), 182-183 (2009).
4. K. H. Lee, K. H. Lee, S. K. Rhee, and E. Y. Park, *Korean Soc. Civ. Eng.*, **10**, 3903-3906 (2005).
5. M. Nazirizad, A. Kavussi, and A. Abdi, *Constr. Build. Mater.*, **84**, 348-353 (2015).
6. L. Zuyu, *Road Transp. Res.*, **9**(2), 44-49 (2000).
7. A. Aksoy, K. Samlioglu, S. Tayfur, and H. Ozen, *Constr. Build. Mater.*, **19**, 11-12 (2005).
8. N. Castaño, P. Ferré, F. Fossas, and A. Puñet, *Proc. 8th Conf. on Asphalt Pavements for Southern Africa*, Sun City, South Africa 12-16 September (2004).
9. M. Jelling, *US Patent 2,663,648*, Dec. 22, 1953.
10. P. Schilling and H. G. S., *US Patent 4,806,166*, Feb. 21, 1989.
11. C. H. Won, ‘A study on the Generation of Waist Vegetable Oil & the Reduction Effect of Green Gas (Final Report)’, Jeonbuk Green Environment Center, 2012.
12. *American Association of State and Highway Transportation Officials (AASHTO)*, AASHTO TP:91-11. 2013.