

SIS-SBS 개질아스팔트 방수시트재 물성 최적화

임광희[†]

대구대학교 화학공학과
38453 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201
(2017년 9월 10일 접수, 2017년 9월 22일 채택)

Optimization to Prepare SIS-SBS Modified Asphalt for Waterproof-sheet

Kwang-Hee Lim[†]

Department of Chemical Engineering, Daegu University, 201, Daegudae-ro, Jylayng-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk, 38453, Korea
(Received 10 September 2017; accepted 22 September 2017)

요 약

본 연구에서는 방수시트재를 위한 아스팔트의 styrene-butadiene-styrene (SBS)와 styrene-isoprene-styrene (SIS)에 의한 개질에 있어서 자가치유성을 가지는 개질아스팔트 방수시트재의 연화점(softening point), 침입도(penetration), 저온굴곡저항성능(low temperature flexibility), 점도(viscosity) 및 부착성능(adhesion) 등의 물성을 관찰하고, 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 활용하여 아스팔트 질량 대비 SBS와 SIS의 적정조성을 도출하고 자가치유성을 가지는 개질아스팔트 방수시트재의 물성을 최적화하였다. 고온에서 측정이 수행되는 연화점과 점도는 SBS 또는 SIS의 함량이 증가함에 따라서 유의하게 값이 증가하였다. 그러나 함량 대비 연화점과 점도 증가분은 SBS 경우가 SIS 보다 커짐이 관찰되었다. 이러한 원인은 SBS와 SIS의 열적거동의 차이 때문인데, SBS는 고온에서 점도 상승을 동반하는 겔화(gelation)가 되어 가교도가 커지나 SIS는 점도감소를 초래하는 폴리이소프렌 블록의 사슬분리(chain scission) 때문에 사슬꼬임(chain entanglement)이 상대적으로 적어지기 때문이다. 반면에 SIS-SBS 개질아스팔트는 상온에서 측정되는 침입도, 부착성능 및 저온굴곡성능에 대하여, 아스팔트 63 g을 기본으로 SIS 4-5 g과 SBS 8.5 g의 조성에서 최소 탄성거동을 나타내어 최대 침입도 및 최대 부착성능과 최저 저온굴곡성능 값을 보였다.

Abstract – In this study, styrene-isoprene-styrene (SIS)-styrene-butadiene-styrene (SBS) modified asphalt was prepared for waterproof-sheet to measure its properties including softening point, penetration, low temperature flexibility, viscosity and adhesion. Then the properties of SIS-SBS modified asphalt imparted with self-healing were optimized to seek for optimal compositions of SIS and SBS versus asphalt according to response surface methodology (RSM). As the content of SBS or SIS was increased, both properties of softening point and viscosity, measured at high temperature, were increased with a statistical significance. However, the increments of softening point and viscosity per unit content of SBS added, were observed to be greater than those per unit content of SIS added, respectively. It was due to the difference of thermal properties of SBS and SIS at high temperature that the cross-linking degree of SBS was increased by gelation accompanied with the increase of viscosity, while chain-entanglement of SIS was relatively reduced owing to a chain scission of poly(isoprene) blocks causing the decrease of viscosity. To the contrary, SIS-SBS modified asphalt showed a behavior of the least elasticity resulting in both the maximum of penetration and adhesion, measured at room temperature, as well as the lowest low temperature flexibility at the composition of SIS, 4 g and SBS, 8.5 g based on asphalt, 63 g.

Key words: SIS-SBS modified asphalt, Optimization, Softening point, Penetration, Low temperature flexibility, Viscosity, Adhesion

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khlim@daegu.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

최근 방수분야에 아스팔트 응용범위가 점차 넓어지고 있으나, 아스팔트계 방수시트는 고온에서 소성 변형(rutting), 저온에서 크랙(crack) 발생, 콘크리트 면에 대한 부착성 미비로 여전히 방수 하자 문제를 발생시키며 결과적으로 구조물의 내구성을 저하시키는 원인이 되고 있다[1].

아스팔트는 bitumen이라고도 알려져 있으며, 석유를 구성하고 있는 성분 중에서 경질유분이 제거되고 남은 최종 잔사물로서 천연으로 얻어지는 천연아스팔트와 원유 정제 후 얻어지는 석유아스팔트로 구분된다. 아스팔트는 상온에서 흑갈색의 반고체 성질을 가진 점탄성이 우수하며 접착력 및 방수성능이 탁월한 물질이다. 또한 아스팔트는 평균분자량이 500~2000 정도의 각종 탄화수소가 주성분이고 그밖에 유황, 질소, 산소와 미량의 금속화합물로 이루어진 화학적으로 매우 복잡한 구조를 가진다[2,3]. 아스팔트의 주요성분은 포화탄화수소(saturated hydrocarbon, [S]), 방향족화합물(aromatics, [A]), 수지(resin, [R]) 및 아스팔텐(asphaltene, [As])으로서, 아스팔텐([As])을 제외한 세 가지 성분([SAR])을 말텐(maltene)으로 분류한다. 구조적으로 아스팔트는, 극성수지(polar resin)가 둘러싼 아스팔텐(asphaltene)이 복합 마이셀(micelles)을 형성하고 오일상의 말텐(maltene)에 분산되어 있는 콜로이드 특성을 가진다[4]. 네 가지 성분([SARAs])은 [S]<[A]<[R]<[As]의 순서로 분자량, 방향성 및 헤테로(hetero) 원자의 양이 커진다[5]. 순수 아스팔트 자체의 물성은 저온에서 유리화되어 쉽게 깨지며, 고온에는 흘러내림이 커서 사용상에 문제가 많다. 이로 인해 1980년대 이후 합성고분자를 활용한 개질아스팔트(polymer modified asphalt)에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다. 개질아스팔트에 가장 많이 사용되는 고분자는 styrene-butadiene-styrene (SBS)이고, styrene-butadiene rubber (SBR), ethylene vinyl acetate (EVA)와 폴리에틸렌도 자주 쓰이고 있다[6]. 이러한 고분자에 의해서 개질아스팔트의 저온유연성이 증가되고, 더 높은 온도에서 개질아스팔트의 강도감소 및 침입도에 대한 저항이 관찰되었다[7]. SBS는 Fig. 1a와 같이 3-블록공중합체로 양 끝단에 폴리스타이렌(polystyrene) 블록과 중심에 폴리부타디엔(polybutadiene) 블록으로 구성된 고분자이며, 폴리스타이렌 블록이 폴리부타디엔 블록의 사슬 엉킴에 분산된 구조를 이루고 있다. SBS-개질아스팔트에서 SBS의 폴리부타디엔 블록이 아스팔트 올리고머(oligomer) 또는 말텐(maltene)에 의해 용해 및 팽윤되고 SBS의 폴리스타이렌 블록은 구형의 마이셀이 되는데, 이 때 투입된 SBS의 분자량 및 분자구조, SBS의 함량에 따라 개질아스팔트의 물성은 달라진다[8]. 한편 SBS의 폴리부타디엔 블록이 폴리스타이렌 블록과 다르게 아스팔트와 우수한 상호작용을 보인다고 보고되고 있다[5]. Dong *et al.*[9]는 개질아스팔트 내에서 SBR이 팽윤되는 공정을 조사하였는데, 팽윤은 빠르게 증가하여 평형에 도달하였고 아스팔트의 분자량이 작은 경성분(light components)만이 SBR에 흡수되었다고 보고하였다. 또한 팽윤공정에서 개질아스팔트의 경성분이 감소하면 연화점(softening point)이 상승하고 연성(ductility) 및 침입도(penetration)가 감소되었다고 보고하였다. Sengoz와 Isikyakar [10]는 SBS-개질 bitumen을 함유하는 아스팔트가 기본 bitumen만 함유하는 아스팔트에 비하여 침입도와 연화점 등의 전통적 특성과 기계적 특성이 개선되었고, 또한 적은 고분자량에서는 연속상인 bitumen 내에 고분자입자가 분산되어 있으나, 큰 고분자량에서는

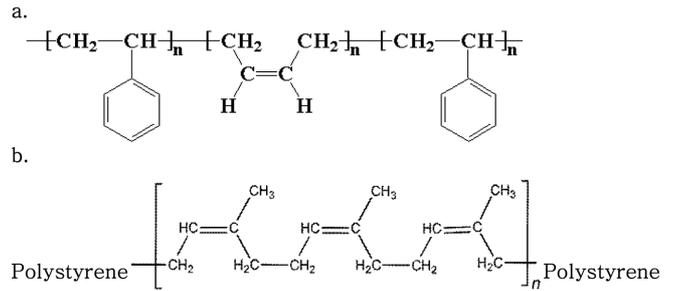


Fig. 1. Chemical formula: a. SBS; b. SIS.

고분자상이 연속상으로 관찰되었다고 보고하였다. 또한 SBS-개질 아스팔트에서 아스팔트 함량이 10~90%인 경우에 SBS-rich 부분이 연속상을 형성한 반면에, 아스팔트 함량이 92, 94 및 94%인 경우에는 SBS-rich 부분이 분산상의 마이크로 겔을 형성하였다[11].

한편 천연고무와 유사한 이소프렌이 발견되면서 각종 합성고무에 대한 개발이 상당히 진행되어왔다. 최근 합성고무 중합기술의 발달로 styrene isoprene rubber (SIR)과 styrene isoprene styrene (SIS) 등에 대한 다양한 제품군이 생산되고 있다. SIS는 Fig. 1b와 같이 SBS와 마찬가지로 열가소성 3-블록공중합체이며 폴리스타이렌 블록이 폴리이소프렌 블록의 사슬 엉킴에 분산된 구조를 이루며, 모든 폴리스타이렌 블록 고분자 중에서 매우 우수한 열가소성 공정성을 가지고 HMA (hot melt adhesives)에 쓰일 정도로 부착성능이 우수하다. 따라서 SIS가 개질아스팔트 물성으로서 추가적으로 요구되는 자가치유(self-healing)성 및 우수한 부착성을 개질아스팔트에 부여할 수 있다.

이와 같이 SIS는 개질제로서 개질아스팔트의 물성을 제고하리라 예상되나, SBS와 SIS를 아스팔트 개질제로서 함께 적용한 국내외 연구는 거의 없다. 본 연구에서는 방수시트재를 위한 아스팔트의 SBS와 SIS에 의한 개질에 있어서 자가치유성을 가지는 개질아스팔트 방수시트재의 연화점(softening point), 침입도(penetration), 저온 굴곡저항성능(low temperature flexibility), 점도(viscosity) 및 부착성능(adhesive force) 등의 물성을 관찰하고 반응표면분석법(response surface methodology, RSM)을 활용하여 아스팔트 질량 대비 SBS와 SIS의 적정조성을 도출하고 자가치유성을 가지는 개질아스팔트 방수시트재의 물성을 최적화하였다.

2. 실험

2-1. 재료

아스팔트(AP-3[12])를 SK 에너지에서 공급받았다. 아스팔트 개질제로 선형 SBS (LG Chemical., LG501; 0.94 g/ml, 13.4 cP (5% Toluene, ASTM D445), 31% Styrene content)와 SIS (Zeon Chemical, Quintac 3421; 200,000 g/mol, 10 g/10 min (Melt flow), 14% Styrene content)를 적용하였으며, 가소제로서는 파라핀계 가소제(S-oil, P-31; 0.8666 g/ml, 101 (Viscosity index (ASTM D 2270)))를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. Glass transition temperature (T_g) 분석

아스팔트, 아스팔트 대비 SBS와 SIS 개질제 함량의 합이 각각 7% (SBS, 3.5%; SIS, 3.5%), 14% (SBS, 7%; SIS, 7%), 20% (SBS,

Table 1. (a) Uncoded values of explanatory variables (X_1 and X_2) corresponding to their coded values

Code	Explanatory variables	
	X_1 (g)	X_2 (g)
+2	8	10.5
+1	6	9.5
0	4	8.5
-1	2	7.5
-2	0	6.5

(b) Experimental matrices for central composite design: X_1 (g) (SIS) and X_2 (g) (SBS) added to the mixture of 63 g of asphalt and 4 g of plasticizer

Experiment number	X_1		X_2	
	coded	uncoded(g)	coded	uncoded(g)
1	-2	0	0	8.5
2	+2	8	0	8.5
3	0	4	+2	10.5
4	0	4	-2	6.5
5	-1	2	+1	9.5
6	+1	6	+1	9.5
7	-1	2	-1	7.5
8	+1	6	-1	7.5
9	0	4	0	8.5
10	0	4	0	8.5

10%; SIS, 10%) 및 30% (SBS, 15%; SIS, 15%)인 개질아스팔트, SIS 및 SBS의 시료들을 열분석기(Perkin Elmer DSC-8500)를 사용하여 유리전이온도(T_g)를 분석하였다. 측정할 시료들을 $-120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온조건으로 가열하고, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $-120\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $150\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각조건으로 급냉(quenching)시키는 과정을 거친 후에, 급냉된 시료들을 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온조건으로 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 2차 가열하면서 질소분위기에서 DSC (Differential Scanning Calorimeter)분석을 수행하였다.

2-2-2. 개질아스팔트의 물성시험

Table 1의 배합조건에 따라서 일정량의 파라핀계 가소제가 첨가된 아스팔트에 SBS와 SIS를 투입하고 약 $180\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ 를 유지하며 $800\text{--}1200\text{ rpm}$ 의 교반속도로 혼합하여 혼합물인 개질아스팔트를 제조하고 각 물성시험방법에 따라서 시편을 제조하고 물성시험을 수행하였다. 연화점(softening point)은 KS M2250의 역청재료의 연화점 시험방법(환구법)[13]에 따라서 각 시편이 연화되어 강구가 바닥에 닿을 때의 온도를 측정하였다. 침입도(penetration)는 KS M2252의 역청재료의 침입도 시험방법[14]에 따라서 각 시편에 대한 침(2.5(± 0.2) g)의 침입도 결과를 측정하였다. 한편, 저온 굴곡저항성능(low temperature flexibility)는 KS F4934의 자착식형 고무화 아스팔트 방수 시트의 굴곡저항성능 평가방법[15]에 따라서 $0\text{ }^\circ\text{C}$, $-5\text{ }^\circ\text{C}$, $-10\text{ }^\circ\text{C}$, $-15\text{ }^\circ\text{C}$, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 및 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도조건에서 각 시편을 180° 로 굽혔을 때 시편 표면에 잔금 및 박리현상의 발생 유무를 관찰하였다. 또한 부착성능(adhesion)은 KS F4934 자착식형 고무화 아스팔트 방수 시트의 부착성능 평가방법[15]에 따라서 측정된 부착력들의 평균값을 너비로 나눈 값을 부착성능 값으로 사용하였다. 마지막으로, 점도(viscosity)는 혼합물을 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 로 설정된 가열 건조시험기에 2 h 동안 정치 후에 점도계(Brookfield, DV-I prime)로 6 및 7번 스펀들을 사용하여 측정하였다.

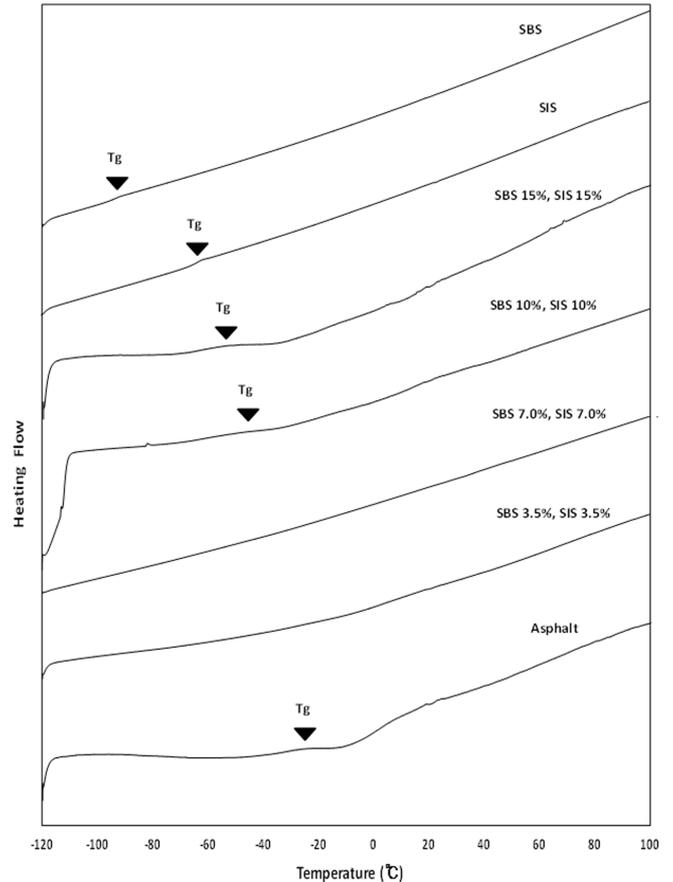


Fig. 2. DSC analyses in an ascending order of height: Asphalt; 7% reformed-asphalt (SBS, 3.5%; SIS, 3.5%); 14% reformed-asphalt (SBS, 7%; SIS, 7%); 20% reformed-asphalt (SBS, 10%; SIS, 10%); 30% reformed-asphalt (SBS, 15%; SIS, 15%); SIS; SBS.

2-2-3. 반응표면분석법(Response Surface Methodology)

독립변수(X_n)는, 아스팔트 63 g에 가소제 4 g이 첨가된 혼합물에 대한 SIS의 함량(g)(X_1)와 SBS의 함량(g)(X_2)이며, $-2, -1, 0, 1, 2$ 의 다섯 단계로 Table 1a와 같이 부호화(code)하고, 중심합성계획에서 중심점의 수는 두 개의 중심점(0, 0)으로 설정하여 Table 1b와 같이 설계하였다. 축점의 수는 독립변수(X_n)가 2개이므로 4개로 했으며, 축점에서 α 및 $-\alpha$ 값은 각각 2 및 -2 로 하고 축점은 $(\alpha, 0)$, $(-\alpha, 0)$, $(0, \alpha)$, $(0, -\alpha)$ 로 설정하였다. 반응표면분석법에서 반응표면의 최적화를 위한 중심합성계획(central composite design)에 따라 10개 실험구로 설정했고, 개질아스팔트의 물성에 대한 종속변수(Y_n)는 연화점(Y_1), 침입도(Y_2), 저온굴곡성(Y_3) 및 점도(Y_4), 부착성능(Y_5)으로 나타내고 3회 이상 반복측정의 평균값을 회귀분석에 사용하였다. 이때 회귀분석을 위한 독립변수들의 선형 항(linear term), 자승 항(quadratic term) 및 교차 항(interactive term)이 기여하는 각각의 주 효과(main effect), 자승효과(quadratic effect) 및 교차효과(interactive effect)에 대한 2차 회귀모델은 다음과 같다.

$$Y_n = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{22} X_2^2 \quad (1)$$

여기서 Y 는 종속변수, X_1, X_2 는 독립변수, β_0 는 절편, β_n 는 회귀계수이다. 회귀분석결과, 임계점이 최대점과 최소점이 아니고 안장점일 경우에는 능선분석을 통하여 최적점을 구한다.

식 (1)의 반응표면을 반응표면분석법에 의하여 Statistica (ver. 13.2)를 활용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Glass transition temperature (T_g) 분석

아스팔트의 DSC 분석에서 T_g 가 -40°C 와 -20°C 사이에서 존재하였다. SBS 및 SIS의 DSC 분석에서는 각각 -93.4°C 와 -62.7°C 에서 T_g 가 존재하였는데, 전자는 폴리부타디엔 블록의 T_g 이고 후자는 폴리이소프렌의 T_g 이다. 그러나 SBS 및 SIS의 DSC 분석에서 폴리스타이렌의 T_g 는 두 가지 경우 모두 관찰되지 않았는데, 이것은 SBS 및 SIS 각각의 폴리스타이렌의 상대적으로 적은 함유량에 기인한다. 한편 7% 및 14% 개질아스팔트의 DSC 분석에서는, 아스팔트의 전형적인 T_g 가 개질로 인하여 사라졌음이 관찰되었으나 개질고분자의 적은 함유량으로 아스팔트보다 더 낮은 T_g 는 관찰되지 않았다. 그러나 20% 개질아스팔트의 DSC 분석에서는 T_g 가 고분자개질로 인하여 아스팔트의 전형적인 T_g 보다 낮은 -47.9°C 에서 관찰되었다. 한편 30% 개질아스팔트의 DSC 분석에서는 T_g 가 $-75\sim-48.8^\circ\text{C}$ 의 범위에서 관찰되어 20% 개질아스팔트의 T_g 보다 낮아질 뿐 만 아니라, T_g 가 SBS의 영향으로 SIS의 T_g (-62.7°C)보다 더 낮아짐이 확인되었다. 따라서 고분자 함유량이 증가할수록 고분자 개질아스팔트의 T_g 가 아스팔트 고유의 T_g 로부터 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 블록의 T_g 방향으로 낮아짐이 관찰되었다. 또한 아스팔트를 SBS와 SIS로 개질한 고분자 개질아스팔트에서 SBS와 SIS의 상용성이 확인되었다.

3-2. 물성 및 반응표면분석 결과

3-2-1. 연화점(softening point)

연화점(Y_1) 측정결과 값에 대해 반응표면분석법을 적용한 회귀분석(regression)에서 구하여진 2차 회귀모델식은 식 (2)와 같다.

$$Y_1 = 79.627 + 1.4396X_1 + 2.8604X_2 + 0.20260X_1^2 - 0.31250X_1X_2 + 0.047917X_2^2 \quad (2)$$

Fig. 3는 식 (2)에서 구하여진 2차 회귀모델식에 따른 연화점(Y_1)의 반응표면으로서, SBS 또는 SIS의 함량이 증가함에 따라서 연화점은 각각 선형 및 2차함수적으로 증가하였다. 한편, 연화점에 대한 아스팔트(AP-3)에 대한 SIS의 함량비(X_1)와 SBS의 함량비(X_2)들의 주효과(main effect), 자승효과(quadratic effect) 및 교차효과(interactive effect)에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석은 Table 2에서와 같다.

연화점(Y_1) 측정값에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석에서, SBS의 함량비(X_2)의 선형 항(linear term)에 대한 유의확률인 p-value가 0.005로서 지극히 유의한 결과가 도출되었다. 또한 SIS의

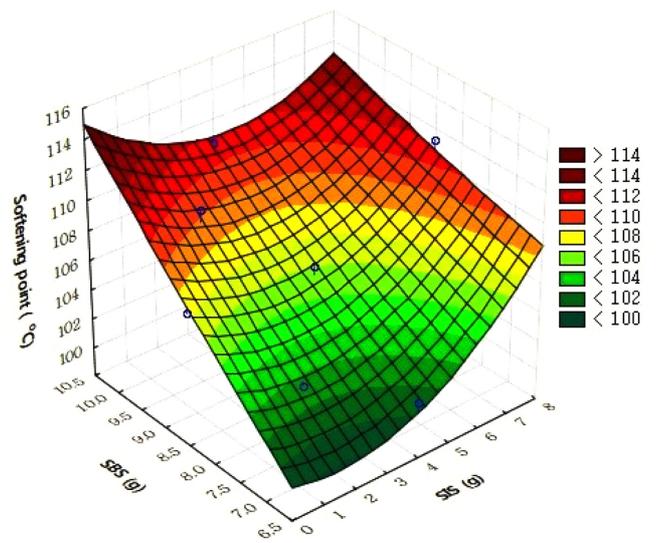


Fig. 3. Response surface plot for the model predicted softening point (Y_1).

함량비(X_1)의 선형 항(linear term) 및 자승 항(quadratic term)들에 대한 유의확률인 p-value가 각각 0.097178과 0.090099로서 유의하였으나 SBS의 함량비(X_2)의 선형 항(linear term)의 경우보다 유의하지 않았다. 따라서 전술한 Fig. 3에서의 연화점 거동으로서, 본 개질아스팔트의 연화점이 SBS의 함량비(X_2)에 선형으로 비례하여 증가함은 지극히 유의하며, SIS의 함량비(X_1)에 선형 및 자승에 비례하여 증가함은 유의하다고 해석되었다.

SBS-개질아스팔트에서 SBS의 폴리스타이렌 블록은 분자 간 인력에 의하여 응집하여 아스팔트 내에서 마이크로 도메인으로서 물리적 가교점을 형성하며, 폴리부타디엔 블록은 아스팔트의 말덴과 상용성이 있어서 Fig. 4와 같이 팽윤된다[11,16]. SBS는 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)로서의 특성인 폴리스타이렌 블록과 폴리부타디엔 블록의 상분리에 의하여 각각 물리적 가교점(physical cross-linking point)과 사슬꼬임(chain entanglement)으로 구성된 네트워크 구조를 형성하여 SBS-개질아스팔트에서 아스팔트 물성을 변화시키는데, 일반적으로 SBS 함량이 증가하면 물리적 가교점이 증가하고 네트워크 구조의 밀도가 높아져서 SBS 투입량이 증가할수록 연화점이 증가한다고 해석된다. 이것은 SIS 경우도 마찬가지로 적용된다. 그러나 반응표면분석법을 적용하여 도출한 회귀분석(regression) 결과는 함량 대비 연화점 증가분은 SBS 경우가 약 2배 정도 큼이 관찰되었다. 이러한 원인은 SBS와 SIS의 열적 거동의 차이 때문인데, SBS는 고온에서 점도 상승을 동반하는 겔화(gelation)가 되어 가교도가 커지나 SIS는 점도감소를 초래하는

Table 2. Analysis of variance for the response surface quadratic model of softening point

Terms	SS	df	MS	F	p-value
X_1	7.84083	1	7.84083	5.68825	0.097178
X_1^2	8.40672	1	8.40672	6.09878	0.090099
X_2	70.56750	1	70.56750	51.19426	0.005622
X_2^2	0.02939	1	0.02939	0.02132	0.893168
X_1X_2	1.56250	1	1.56250	1.13354	0.365113
Error	4.13528	3	1.37843		
Total SS	96.35556	8			

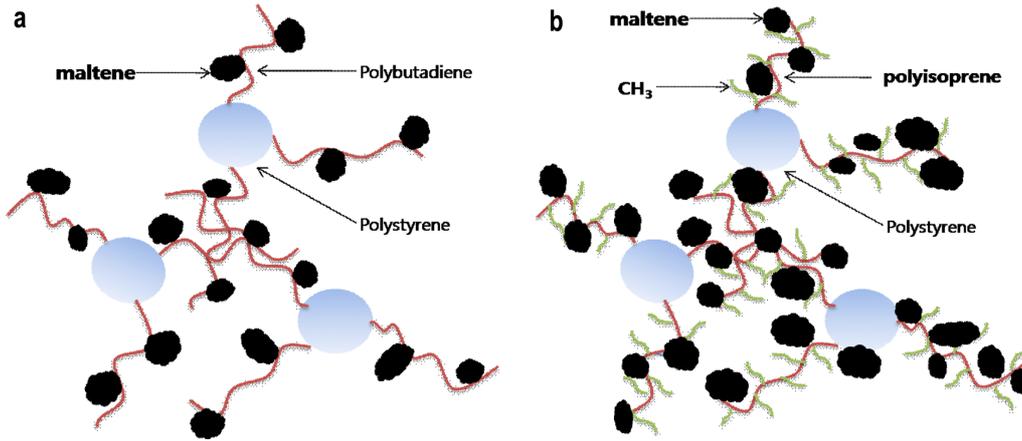


Fig. 4. Swelling of modifying polymers(a, b) in asphalt: a. SBS; b. SIS.

폴리이소프렌 블록의 사슬분리(chain scission) 때문에 사슬꼬임이 상대적으로 적어지기 때문이다. 이것은 폴리이소프렌 블록의 메틸기로 인해 곁가지 구조를 가지기 때문에 발생하는 입체장애에 기인한다고 해석되는데, 곁가지 구조를 가지는 방사형 SBS가 선형 SBS보다 입체장애로 인하여 탄성계수(G)값이 적었다는 보고[17]와 일치한다.

3-2-2. 침입도(penetration)

침입도(Y₂)의 측정결과 값에 대해 반응표면분석법을 적용한 회귀분석(regression)에서 구하여진 2차 회귀모델식은 식 (3)과 같다.

$$Y_2 = -9.3821 + 0.10625X_1 + 17.715X_2 + 0.41302X_1^2 - 0.28750X_1X_2 - 1.2896X_2^2 \quad (3)$$

Fig. 5는 식 (3)에서 구하여진 2차 회귀모델식에 따른 침입도(Y₂)의 반응표면으로서, SBS 함량이 증가할수록 침입도는 감소하였다. 이와 같은 침입도의 감소추세는 Sengoz와 Isikyakar[10] 및 Chen *et al.* [18]의 보고와 일치하였다. 그 이유는 SBS의 함량이 증가함에 따라 분산된 SBS분자에 의해 네트워크 구조의 밀도가 증가하면서 개질 아스팔트의 탄성거동이 향상되기 때문이다, 반면 SIS는 SIS함량이 증가할수록 침입도는 증가하다가 감소하는 양상을 보였다. 이러한 특성은 SIS가 폴리스타이렌 블록 고분자 중에서 가장 경도가 낮아서 우수한 열가소성 공정성을 가지는 바 SIS 함량이 증가할수록 침입도가 증가하다가, SBS와 함께 가교 네트워크 구조의 밀도증가에 공헌하면서 열가소성 탄성체로서 같은 탄성응력에 대한 변형크기가 감소함에 따른 침입도 감소에 기인한다. 이에 따라서 본 회귀분석(regression) 결과에서 SBS와 SIS의 함량이 각각 8.5 g과 5 g인 조성에서 침입도가 최대값인 5.5 mm 이상을 보였고, 반면에 SBS-

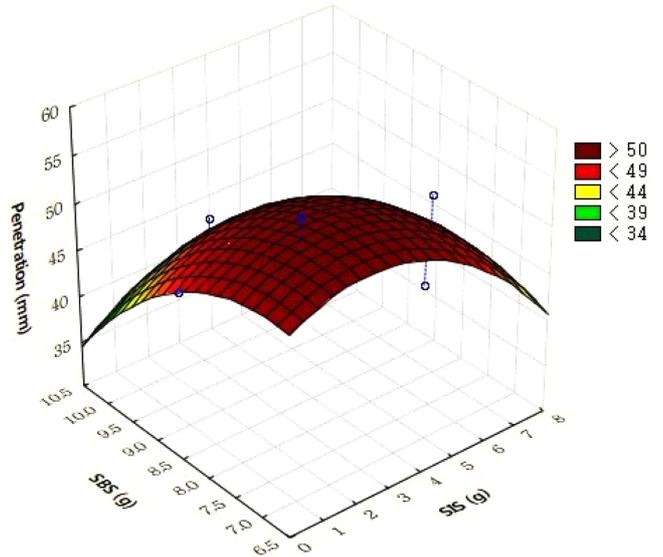


Fig. 5. Response surface plot for the model predicted penetration (×10) (Y₂).

개질아스팔트의 전형적 방수시트 배합비인 SBS만이 9.5 g인 조성에서는 침입도가 4.3 mm 값을 보였다. 따라서 SBS와 SIS의 함량이 각각 8.5 g과 5 g인 조성에서 SBS-SIS 개질아스팔트의 물리적 가교점과 사슬꼬임으로 구성된 가교 네트워크 밀도가 최소화되었다고 해석된다. SBS와 SIS의 함량이 각각 8.5 g과 5 g인 조성에서 SBS-개질아스팔트 방수시트의 전형적 배합비 경우보다 침입도가 28% 증가하였고, 이러한 침입도의 증가는 본 SBS-SIS-개질아스팔트의 자가치유(self-healing) 능력이 개선된 것을 보여주었다.

Table 3. Analysis of variance for the response surface quadratic model of penetration

Terms	SS	df	MS	F	p
X ₁	27.3008	1	27.3008	2.302662	0.226436
X ₁ ²	34.9361	1	34.9361	2.946648	0.184559
X ₂	112.2408	1	112.2408	9.466844	0.054271
X ₂ ²	21.2867	1	21.2867	1.795408	0.272721
X ₁ X ₂	1.3225	1	1.3225	0.111545	0.760376
Error	35.5686	3	11.8562		
Total SS	213.1489	8			

한편, 침입도(Y_2)에 대한 아스팔트(AP-3)에 대한 SIS의 함량비(X_1)와 SBS의 함량비(X_2)들의 주 효과(main effect), 자승효과(quadratic effect) 및 교차효과(interactive effect)에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석은 Table 3과 같다.

침입도(Y_2) 측정값에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석에서, 연화점(Y_1)과 마찬가지로, SBS의 함량비(X_2)의 선형 항(linear term)에 대한 유의확률인 p-value가 0.054271로서 유의한 결과가 도출되었다. 그러나 다른 항의 회귀계수들의 p-value는 0.2 근처로서 비교적 유의도가 적었다.

3-2-3. 저온굴곡저항성능(low temperature flexibility)

저온굴곡저항성능(Y_3)의 측정결과 값에 대해 반응표면분석법을 적용한 회귀분석(regression)에서 구하여진 2차 회귀모델식은 식 (4)와 같다.

$$Y_3 = 51.253 + 1.8292X_1 - 17.708X_2 + 0.31458X_1^2 - 0.57500X_1X_2 + 1.1583X_2^2 \quad (4)$$

Fig. 6은 식 (4)에서 구하여진 2차 회귀모델식에 따른 저온굴곡저항성능(Y_3)의 반응표면으로서, SBS 및 SIS의 투입량이 증가함에 따라 저온 굴곡저항성능이 개선되었다가 투입량이 적정조성보다 커짐에 따라서 저온 굴곡저항성능이 다시 작아짐이 관찰되었다. 이것은 두 가지 아스팔트 개질제인 SBS와 SIS의 상호작용에 기인한 시너지효과로서 적정조성이 나타났다고 해석된다. 이러한 적정조성은 SBS와 SIS의 함량이 각각 8.5 g과 5 g인 조성에서 저온굴곡

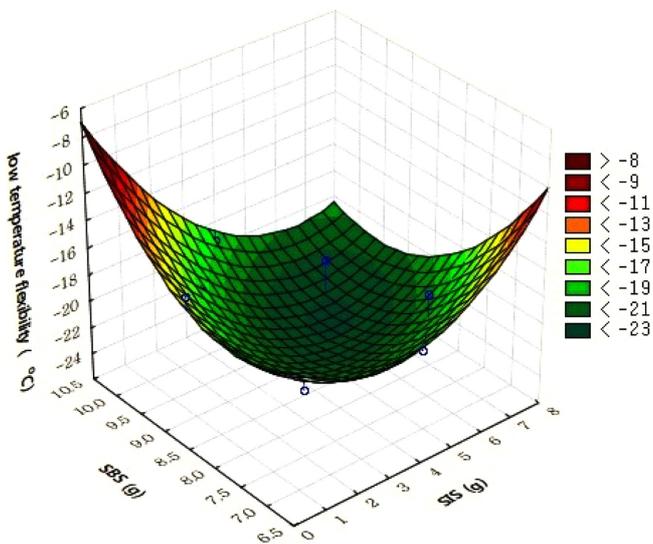


Fig. 6. Response surface plot for the model predicted low temperature flexibility (Y_3).

저항성능이 최저온도인 $-24\text{ }^\circ\text{C}$ 이하를 보였고 상온에서 최대 침입도를 보여준 조성과 일치하였다. 한편 SBS-개질아스팔트 방수시트의 전형적 배합비인 SBS만 9.5 g인 조성에서는 저온굴곡저항성능이 약 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 를 보였다. 따라서 SBS와 SIS의 함량이 각각 8.5 g과 5 g인 조성에서 SBS-개질아스팔트 방수시트의 전형적 배합비 경우보다 저온굴곡저항성능이 $14\text{ }^\circ\text{C}$ 정도까지 낮아졌다. 한편 저온굴곡저항성능 측정결과 값에 대해 반응표면분석법을 적용한 회귀분석(regression) 결과에서 아스팔트 개질제가 SBS만 존재하는 경우에는 SBS가 증가함에 따라서 저온굴곡저항성능이 약간 증가하였다가 다시 감소하였다. 이것은 SBS-개질아스팔트에서 SBS 함량이 0% (아스팔트 100%)에서 20%(아스팔트 80%)까지 커졌을 때에 아스팔트의 T_g 가 $-29\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $-32\text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮아지다가 $-17\text{ }^\circ\text{C}$ 로 다시 높아졌다는 보고[11]와 일치하였다. 그러나 SBS 함량이 30%(아스팔트 70%), 40%(아스팔트 60%), 50%(아스팔트 50%), 60%(아스팔트 40%), 70%(아스팔트 30%) 및 80%(아스팔트 20%)로 증가하였을 때에는 개질아스팔트의 T_g 는 예상하는 바와 같이 각각 $-20, -27, -27, -31, -35\text{ }^\circ\text{C}$ 및 $-42\text{ }^\circ\text{C}$ 로 낮아졌다[11].

한편, 저온굴곡성능(Y_3)에 대한 아스팔트(AP-3)에 대한 SIS의 함량비(X_1)와 SBS의 함량비(X_2)들의 주 효과(main effect), 자승효과(quadratic effect) 및 교차효과(interactive effect)에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석은 Table 4와 같다.

저온굴곡저항성능(Y_3) 측정값에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석에서, SBS의 함량비(X_2)의 선형 항(linear term)보다 자승 항(quadratic term)에 대한 유의확률인 p-value가 상대적으로 더 유의하였다. 또한 SIS의 함량비(X_1)의 경우도 선형 항(linear term)보다 자승 항(quadratic term)에 대한 유의확률인 p-value가 상대적으로 더 유의하였다. 따라서 SIS와 SBS의 적정조성이 존재하는 전술한 Fig. 6에서의 저온굴곡저항성능 거동으로서, SIS의 함량비(X_1) 및 SBS의 함량비(X_2)에 주로 자승(quadratic)에 비례하여 증감함은 유의하다고 해석되었다.

3-2-4. 점도(viscosity)

점도(Y_4) 측정결과 값에 대해 반응표면분석법을 적용한 회귀분석(regression)에서 구하여진 2차 회귀모델식은 식 (5)와 같다.

$$Y_4 = -52464 + 1702.4X_1 + 11749X_2 - 97.573X_1^2 - 16.625X_1X_2 - 465.29X_2^2 \quad (5)$$

Fig. 7은 식 (5)에서 구하여진 2차 회귀모델식에 따른 점도(Y_4)의 반응표면으로서, SBS 또는 SIS의 함량이 증가함에 따라서 점도는 증가하였다. 그러나 함량 대비 점도 증가분은 SBS 경우가 2배 정도 큼이 관찰되었다. 이러한 원인은 SBS와 SIS의 열적거동의 차이 때문인데, SBS는 고온에서 점도 상승을 동반하는 겔화(gelation)가 되

Table 4. Analysis of variance for the response surface quadratic model of low temperature flexibility

Terms	SS	df	MS	F	p
X_1	14.08333	1	14.08333	2.700639	0.198853
X_1^2	20.26756	1	20.26756	3.886534	0.143247
X_2	1.20333	1	1.20333	0.230753	0.663819
X_2^2	17.17422	1	17.17422	3.293352	0.167193
X_1X_2	5.29000	1	5.29000	1.014418	0.388043
Error	15.64444	3	5.21481		
Total SS	59.74222	8			

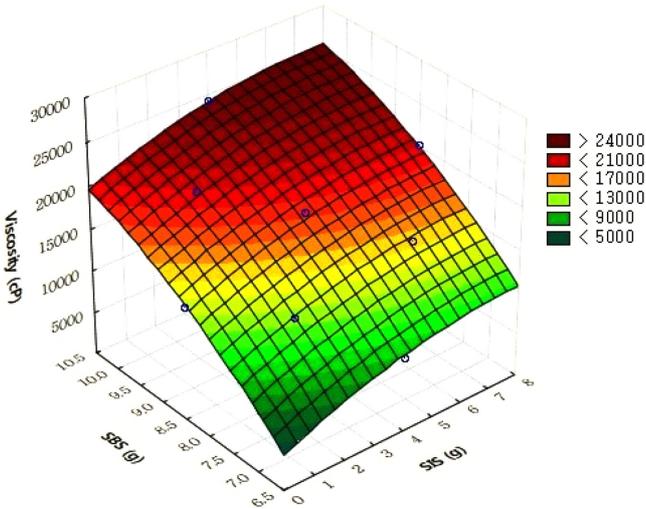


Fig. 7. Response surface plot for the model predicted viscosity (Y4).

어 가교도가 커지나 SIS는 점도감소를 초래하는 폴리이소프렌 블록의 사슬분리(chain scission) 때문에 사슬꼬임이 상대적으로 적어지기 때문이다. 따라서 SBS에 비하여 상대적으로 SIS의 경우가 개질아스팔트의 작업성과 도포성 개선을 위한 점도 감소에 기여하였다.

한편, 점도(Y₄)에 대한 아스팔트(AP-3)에 대한 SIS의 함량비(X₁)와 SBS의 함량비(X₂)들의 주 효과(main effect), 자승효과 (quadratic effect) 및 교차효과(interactive effect)에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석은 Table 5와 같다.

점도(Y₄) 측정값에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석에서, SIS의 함량비(X₁) 및 SBS의 함량비(X₂)의 선형 항(linear term)들에 대한 유의확률인 p-value가 각각 0.002243 및 0.000164로서 지극히 유의하였다. 또한 SIS의 함량비(X₁) 및 SBS의 함량비(X₂)의 자승 항(quadratic term)들에 대한 유의확률인 p-value가 각각 0.084953 및 0.056593으로서 유의하였다. 그러나 SIS의 함량비(X₁)와 SBS의 함량비(X₂)들의 교차효과(interactive effect)에 기여하는 교차 항(interactive term)에 대한 유의확률인 p-value는 0.911494로서 유의

하지 않았다. 따라서 전술한 Fig. 7에서의 점도거동으로서, 본 개질 아스팔트의 점도가 SIS의 함량비(X₁) 및 SBS의 함량비(X₂) 모두에 주로 선형(linear)으로 비례하고, 부분적으로 자승(quadratic)에 비례하여 증가함은 매우 유의하다고 해석되었다.

3-2-5. 부착성능(adhesion)

부착력(Y₅)의 측정결과 값에 대해 반응표면분석법을 적용한 회귀분석(regression)에서 구하여진 2차 회귀모델식은 식 (6)과 같다.

$$Y_5 = -3.7374 + 0.50417X_1 + 1.0463X_2 - 0.028438X_1^2 - 0.030000X_1X_2 - 0.056250X_2^2 \quad (6)$$

Fig. 8은 식 (6)에서 구하여진 2차 회귀모델식에 따른 부착성능(Y₅)의 반응표면으로서, SIS 4 g과 SBS 8.5 g부근에서 가장 높은 부착성능을 보였고, 상온에서 최소 탄성거동을 나타내는 최대 침입

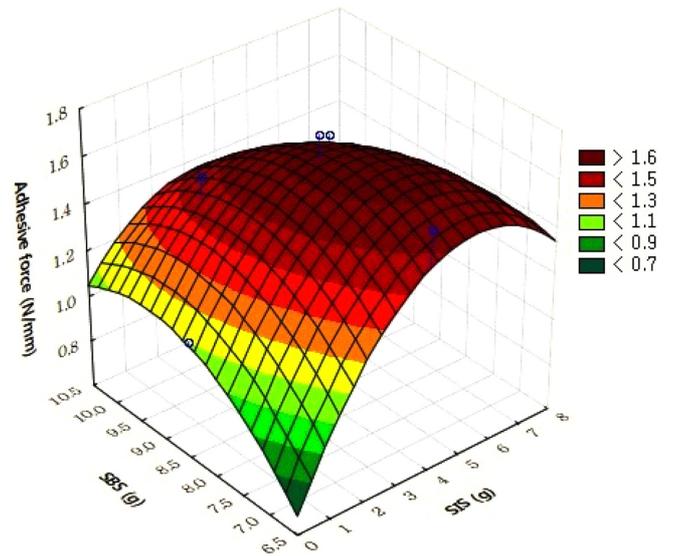


Fig. 8. Response surface plot for the model predicted adhesive force (Y5).

Table 5. Analysis of variance for the response surface quadratic model of viscosity

Terms	SS	df	MS	F	p
X ₁	29243774	1	29243774	96.4828	0.002243
X ₁ ²	1949793	1	1949793	6.4329	0.084953
X ₂	170743352	1	170743352	563.3265	0.000164
X ₂ ²	2771153	1	2771153	9.1428	0.056593
X ₁ X ₂	4422	1	4422	0.0146	0.911494
Error	909295	3	303098		
Total SS	203918935	8			

Table 6. Analysis of variance for the response surface quadratic model of adhesion

Terms	SS	df	MS	F	p
X ₁	0.022533	1	0.022533	0.499384	0.530713
X ₁ ²	0.165620	1	0.165620	3.670475	0.151253
X ₂	0.010800	1	0.010800	0.239350	0.658214
X ₂ ²	0.040500	1	0.040500	0.897562	0.413330
X ₁ X ₂	0.014400	1	0.014400	0.319133	0.611615
Error	0.135367	3	0.045122		
Total SS	0.351600	8			

도 및 최저 저온굴곡성능을 보여준 조성과 일치하였다. 이와 같이 최소 탄성거동을 나타내는 SIS 및 SBS 조성에서 개질아스팔트의 부착력(adhesion)이 최대가 됨에 따라서 가장 높은 부착성능을 보였다고 해석된다. 한편, 부착성능(Y_3)에 대한 아스팔트에 대한 SIS의 함량비(X_1)와 SBS의 함량비(X_2)들의 주 효과(main effect), 자승 효과 (quadratic effect) 및 교차효과(interactive effect)에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석은 Table 6과 같다.

부착성능(Y_3) 측정값에 대한 반응표면 2차 회귀모델 분석에서, SIS의 함량비(X_1)의 자승 항(quadratic term)에 대한 유의확률인 p-value가 비교적 유의한 경우를 제외하고, 다른 항의 경우는 유의하지 않았다. 따라서 전술한 Fig. 8에서의 부착성능거동으로서, SBS의 함량비(X_2)보다는 SIS의 함량비(X_1)의 자승(quadratic)에 비례하여 증감하여 SIS의 적정조성이 존재하는 것은 비교적 유의하다고 해석되었다.

4. 결 론

고온에서 측정이 수행되는 연화점과 점도는 SBS 또는 SIS의 함량이 증가함에 따라서 유의하게 값이 증가하였다. 그러나 함량 대비 연화점 또는 점도 증가는 SBS 경우가 SIS보다 커짐이 관찰되었다. 이러한 원인은 SBS와 SIS의 열적거동의 차이 때문인데, SBS는 고온에서 점도 상승을 동반하는 겔화(gelation)가 되어 가교도가 커지거나 SIS는 점도감소를 초래하는 폴리소프렌 블록의 사슬분리(chain scission) 때문에 사슬꼬임이 상대적으로 적어지기 때문이다. 반면에 SIS-SBS 개질아스팔트는 상온에서 측정되는 침입도, 부착성능 및 저온굴곡성능에 대하여, 아스팔트 63 g을 기본으로 SIS 4~5 g과 SBS 8.5 g의 조성에서 최소 탄성거동을 나타내어 최대 침입도 및 최대 부착성능과 최저 저온굴곡성능 값을 보였다.

감 사

이 논문은 2015년도 대구대학교 학술연구비지원(혹은 일부지원)에 의한 논문임.

References

- Jung, H. S., Kang, H. J., Song, J. Y. and Oh, S. K., "An Experimental Study on the Adhesion Property of Self Adhesive Rubberized Asphalt Waterproofing Sheet," *J. Korea Inst. Build. Constr.*, **8**, 1-4(2005).
- Wen, G., Zhang, Y., Zhang, Y., Sun, K. and Chen, Z., "Vulcanization Characteristics of Asphalt/SBS blend in the Presence of Sulfur," *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**(4), 989-996(2001).
- Takallou, H. B., Hicks, R. G., Vinsen, T. S. and Esch, D. C., "Performance of Rubber-Modified Asphalt Pavement in Cold Region," *Cold Region Engineering*, **99**, 86(1988).
- Polacco, G., Stastna, J., Vlachovicova, Z., Biondi, D. and Zanzotto, L., "Temporary Networks in Polymer-Modified Asphalts," *Polym. Eng. Sci.*, **44**(12), 2185-2193(2004).
- Masson, J. F., Polomark, G., and Collins, P., "Glass Transitions and Amorphous Phases in SBS-bitumen Blends," *Thermochimica Acta*, **436**(1-2), 96-100(2005).
- Airey, G. D., "Styrene Butadiene Styrene Polymer Modification of Road Bitumens," *J. Mater. Sci.*, **39**(3), 951-999(2004).
- Becker, Y., Mendez, M. P. and Rodriguez, Y., "Polymer Modified Asphalt," *Vision Technologica*, **9**(1), 39-50(2001).
- Wen, G., Zhang, Y., San, K. and Fan, Y., "Rheological Characterization of Storage-stable SBS-modified Asphalts," *Polymer Testing*, **21**(3), 295-302(2002).
- Dong, D., Huang, X., Li, X. and Zhang, L., "Swelling Process of Rubber in Asphalt and Its Effect on the Structure and Properties of Rubber and Asphalt," *Construction and Building Materials*, **29**, 316-322(2012).
- Sengoz, B. and Isikyakar, G., "Analysis of Styrene-butadiene-Styrene Polymer Modified Bitumen Using Fluorescent Microscopy and Conventional Test Methods," *J. Hazard. Mater.*, **150**(2), 424-432(2008).
- Adedeji, A., Grunfelder, T., Bates, F. S. and Macosko, C. W., "Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer Structures and Properties," *Polym. Eng. Sci.*, **36**(12), 1707-1723(1996).
- Korean Standards Association, KS M2201 Straight asphalt(2012).
- Korean Standards Association, KS M2250 Testing method for softening point of bituminous materials (Ring and ball method) (2012).
- Korean Standards Association, KS M2252 Testing method for penetrating of bituminous materials (2012).
- Korean Standards Association, KS F4934 Self adhesive rubberized asphalt sheet (2013).
- Jin, H., Gao, G., Zhang, Y., Zhang, Y., Sun, K. and Fan, Y., "Improved Properties of Polystyrene-modified Asphalt Through Dynamic Vulcanization," *Polymer Testing*, **21**(6), 633-640(2002).
- Zhang, Y., Zhao, S., Li, Y., Xie, L. and Sheng, K., "Radiation Effects of Styrene-butadiene-styrene Copolymer," *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **266**(15), 3431-3436(2007).
- Chen, J.-S., Liao, M.-C. and Shiah, M.-S., "Asphalt Modified by Styrene-butadiene-styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model," *JMCE.*, **14**(3), 224-229(2002).