

# 크로마토그램을 이용한 아스팔트시멘트의 老化形質 分析

Analysis of Asphalt Cement Aging Characteristics Using Chromatogram

金光宇\*, 延圭錫\*, 朴濟善\*\*

## Abstract

Relationship between ageing and characteristic change of asphalt is not well known through asphalt rheology. Therefore, this study was conducted to evaluate characteristic change of asphalt cement due to ageing based on experimental results of chromatogram and selected physical properties. Currently, three virgin asphalt cements were tested for physical properties and chromatograms before and after artificially conditioning for ageing. Results in the current study showed that ageing caused significant changes of physical properties and increase of larger size molecules and approximately corresponding reduction of smaller size molecule in asphalt cement molecular size distribution.

## 1. 서론

본 연구는 道路나 飛行場 滑走路의 鋪裝에서 가장 많이 쓰이고 있는 아스팔트시멘트(Asphalt Cement: AC)의 形質을 流性學的으로 分析하고 나아가 아스팔트시멘트의 品質개선을 위한 기초연구로써 수행 되었다. 아스팔트시멘트 分子粒度分布形狀(Chromatogram)의 연구는 그 性能을 豫測하기 위한 필수적인 段階로 인식 되고 있고, 특히 鋪裝材料로써 불량한 아스팔트를 事前에 선별해 내거나, 添加劑를 混合하여 改善된 아스팔트를 만들기 위한 過程에서 基本的으로 꼭 必要한 연구이다. 본 연구의 目的은 아스팔트시멘트의 物理的 性質과 Chromatogram의 相關關係를 分析하고 아스팔트시멘트의 老化형질을 Chromatogram을 통하여 정의하는 것이다. 分子粒度分布測定을 위하여 Gel-Permeation Chromatogrph(GPC) 기구를 사용 하였으며 다음과 같은 세부사항을 수행 한다.

- 1) 아스팔트시멘트의 Chromatogram 分析
- 2) 老化에 의한 Chromatogram의 差異分析
- 3) 老化에 의한 物理的 性質의 變化分析
- 4) 物理的 性質과 Chromatogram의 分析結果를 토대로 老化로 인한 아스팔트 시멘트의 形質 變化 考察

## 2. 研究內容 및 方法

### (1). Scope of Work

아스팔트는 그 原產地와 精油方法에 따라 性質에 있어서 다양한 差異를 보인다. 그러므로 본 연구는 일차적으로 3가지 아스팔트시멘트를 선정하여 物理的 性質과 GPC형상의 分割量과의 關係를 統計的 기법으로 分析하고 그들로 부터 相關關係를 구해 내도록 하는 것이다. 나아가 現場과 실험실에서 노화로 얻어진 data로 부터 老化가 가져다주는 영향

을 GPC형상으로 부터 分析하여 아스팔트시멘트의 老化에 의한 Rheological 變化를 규명하는 것이다. 하지만 본 논문에서는 前述한 研究사항중 이제까지 수행된 내용들만을 기술 하였으며 그 내용을 단계적으로 요약하면 아래와 같다.

- 1) 아스팔트시멘트의 人工老化
- 2) 새로운 AC와 人工老化시킨 AC의 크로마토그램 分析
- 3) 모든조건의 AC들에 대한 物理的 性質 측정

### (2) 재료 및 방법

본 연구에는 實驗室 data와 現場 data를 필요로 하는데 현재까지는 실험실 data를 얻는 연구만 시행되었다. 實驗室 data에는 3종류의 AC-20 粘性等級 아스팔트시멘트가 사용되었다. 이들을 일정량씩 자전오븐에 넣고 5時間과 24時間동안 人工老化 시켰다. 이렇게 모든 아스팔트시멘트를 인공노화 시킨후 物理的 性質중 가장 중요한 3가지 — 絕對粘性(Absolute Viscosity), 黏粘性(Kinematic Viscosity), 針入度(Penetration) — 를 표준시험방법을 통하여 측정 하였다. 각 試驗은 한 Treatment에 대하여 3번 반복 실험을 원칙으로 하였으나 시료취급상의 실수등으로 인한 부적격한 값을 제외하므로써 2개의 data가 얻어 진것도 있다.

WATERS의 HP-GPC 기구가 Chromatogram 측정 및 분석을 위하여 사용 되었다. Pore 크기 500Å의 Ultrastayregel Column 2개와 1,000Å 자리 1개, 그리고 아스팔트에 대하여 감도가 좋은 Differential Refractive Index Meter (RI Detector)가 검출기구로 사용 되었다. Tetrahydrofuran (THF) 이 Sample 희석용 Solvent와 Mobil Phase로 사용되었으며 Flow Rate는 1 ml/min 로, 그리고 1회에 주입할 시료의 희석농도와 량은 Column의 용량과 검출기 감도를 고려한 豫備實驗을 통하여 0.25x 와 100 $\mu$ l 로 결정되었다. 문헌 및 既研究結果를 토대로 實驗으로 부터 얻어진 각 GPC 형상을 Elution이 시작된 점부터 종점까

\* 江原大學校 農工學科

\*\* 江原大學校 土木工學科

지를 10개 區間으로 等分하고 각 區間에 포함 된 面積의 100분율을 分析資料로 使用하였다.

### 3. 結果

粘性等級 AC-20인 아스팔트 시멘트 3종류 (A, B, C 라 命名함) 를 구입하여 人工노화 실험을 시행하고, 같은 아스팔트시멘트에 대하여 人工老化 前, 後의 물리적 성질 및 Chromatogram을 측정 하였다. 일정량의 아스팔트를 165°C 의 자전오븐에 넣고 5시간 과 24시간씩 두조건으로 人工노화를 시켰다. 따라서 人工노화를 시키지 않은 아스팔트 (0-Hr Aging)와 5시간 노화시킨 아스팔트 (5-Hr Aging) 그리고 24시간 노화시킨 아스팔트 (24-Hr Aging) 이렇게 3 가지의 물리적 성질 과 Chromatogram 특성을 비교 하였으며 이들 실험에 대한 결과는 아래와 같다.

#### (1) 物理的 性質試驗

3 종류의 아스팔트 시멘트를 3가지 조건으로 노화처리후에 측정한 각각의 평균값과 표준편차는 표 1 과 같다. 각 성질별로 노화에 따른 성질의 변화를 보면 粘性 (Absolute Viscosity) 과 動粘性 (Kinematic Viscosity) 은 그림 1과 2에서 보여주듯이 노화됨에 따라 급격한 증가를 보였다. 또한 침입도 (Penetration) 는 그림 3에서 보여주듯이 노화에 따라 급격한 減少를 보였다. 하지만 각 상태 별로 아스팔트의 종류에 따른 현저한 차이는 없었다. 따라서 표 2 의 統計的 檢定結果에서 보듯이 이 연구에 사용된 아스팔트는 종류에 따라 물리적성질에 큰 차이는 없으나 (표에서 Asphalt) 노화에 따라 큰 차이가 생기는 것으로 나타났다 (표에서 Condition). 여기에 사용된 통계적 檢定은 SAS 의 General Linear Model Procedure에 의한 F-Test의 결과이다. 이를 토대로 모든 아스팔트를 하나로 묶었을 경우 老化狀態別 물리적 성질의 차이를 그림 4를 통하여 볼 수 있다.

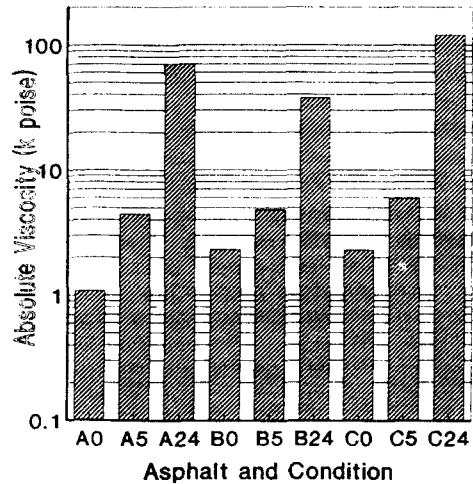


Fig. 1. Absolute Viscosity of 3 Asphalt Cements After 3 Aging Conditioning

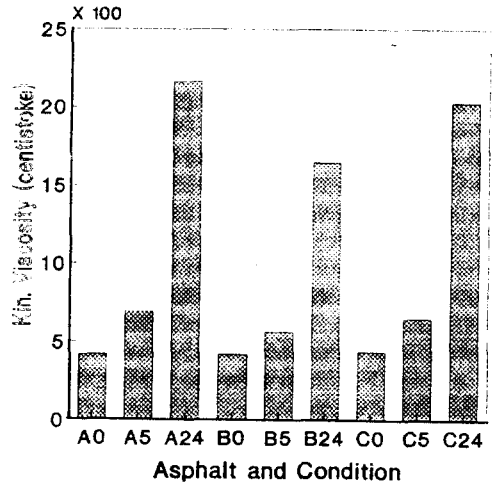


Fig. 2. Kinematic Viscosity of 3 Asphalt Cements After 3 Aging Conditioning

Table 1. Results of Physical Property Tests for 3 Virgin Asphalt Cements after 0, 5 and 24 Hours of Artificial Aging Conditioning in A Revolving Thin Film Oven at 165°C.

Asphalt	Aging Cond.	Physical Properties					
		Abs. Viscosity (poise)		Kin. Viscosity (centistoke)		Penetration (0.01mm)	
		Mean	Std.	Mean	Std.	Mean	Std.
A	0-Hour	1067.0	48.1	415.5	0.7	84.4	1.7
	5-Hour	4464.7	152.1	691.5	16.3	57.2	1.0
	1-Day	70097.5	569.2	2159.5	0.7	24.7	2.1
B	0-Hour	2301.3	30.9	416.0	4.2	60.3	0.3
	5-Hour	4826.0	84.9	558.5	9.2	36.7	0.8
	1-Day	37700.5	1398.0	1644.5	10.6	20.5	0.9
C	0-Hour	2286.7	78.0	434.0	1.4	81.7	1.6
	5-Hour	5861.0	195.1	648.5	7.8	49.3	0.6
	1-Day	20849.0	19.8	2025.5	71.4	24.3	2.5

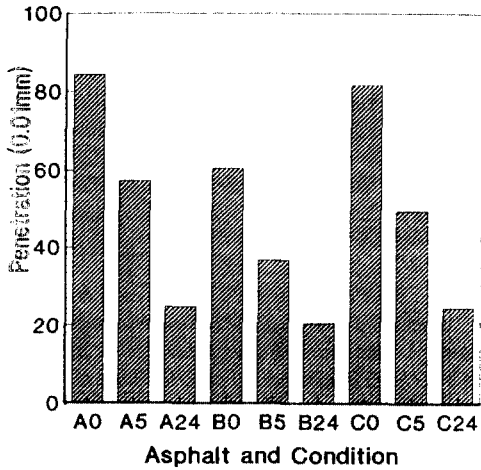


Fig. 3. Penetration of 3 Asphalt Cements After 3 Aging Conditioning

Table 2. Results of Statistical Tests to Detect Difference in Physical Properties Among Asphalt Cements and Aging Conditions.

Source	Physical Properties		
	Absolute Viscosity	Kinematic Viscosity	Penetration
Asphalts	0.5450	0.8731	0.3100
Condition	0.0001*	0.0001*	0.0001*

\* Significant at  $\alpha = 0.01$  measured by the probability associated with the F-statistics.

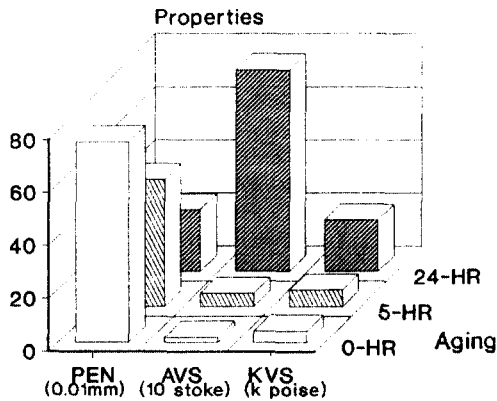


Fig. 4. Changing Pattern of 3 Properties Under 3 Aging Conditioning

(2) Chromatogram 시험

아스팔트의 Chromatogram은 Polymer類와 같이 곡선이 Base Line과 이루는 면적은 檢出된 분자의 량을 나타낸다. 위치상으로는 앞부분이 粒子가 큰 분자량을 나타내며 시간에 따라 뒤로 가면서 점차 작은 입자의 분자를 나타낸다. 본 연구에서는 Sample이 검출되기 시작한 약 15分경의 지점부터 Solvent Flush가 시작되는 약 30分경의 지점까지의 Chro-

matogram 형상을 10等分하여 각 구간의 名稱을 첫번째 T1부터 10번째 T10이라 命名하였다.

Sample 檢出 구간내에서 각 아스팔트별로 3가지 노화상태를 거친후 측정된 크로마토그램 형상 (Profile) 을 그림 5 부터 7 까지에서 보여주고 있다. 각 그림에서 보듯이 본래 아스팔트 (0-Hr)와 5시간 노화시킨 아스팔트 (5-Hr)의 形狀은 微小한 차이만을 보였다. 그러나 24시간 노화후에는 앞부분이 현저히 두드러지게 나타나면서 상대적으로 뒷 부분이 전체적으로 줄어들어 老化에 따라 앞부분에 큰 차이를 보였다. 각 區間별 넓이의 曲線下의 全體面積에 대한 비율 (x) 을 그림 8에서 보여주고 있고 구간별 면적비율의 차이를 SAS의 ANOVA Procedure를 이용하여 統計적으로 검증한 結果를 표 3 에서 보여주고 있다. 이 표에서 보듯이 曲線의 맨 끝부분인 T10을 제외하고는 全 구간이 老化條件에 (표에서 Condition) 따라 統計적으로 큰 有意차를 보였으며, 같은 老化條件 내에서 아스팔트 간에도 (표에서 Asp(Cond)) 대부분 구간이 有意差를 보였다.

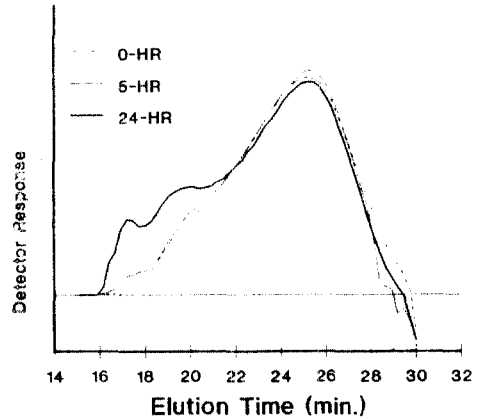


Fig. 5. Chromatograms of Asphalt A

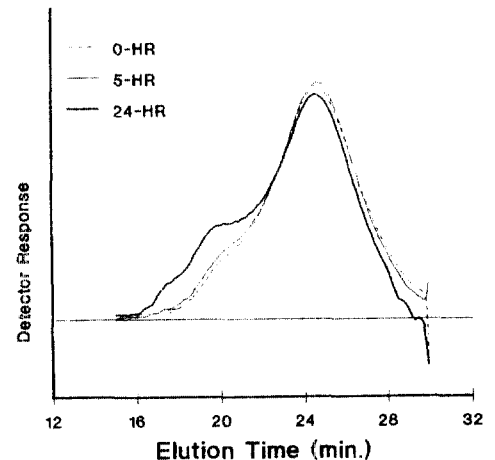


Fig. 6. Chromatograms of Asphalt B

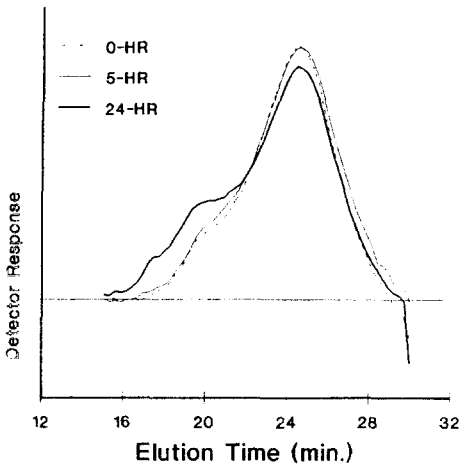


Fig. 7. Chromatograms of Asphalt C

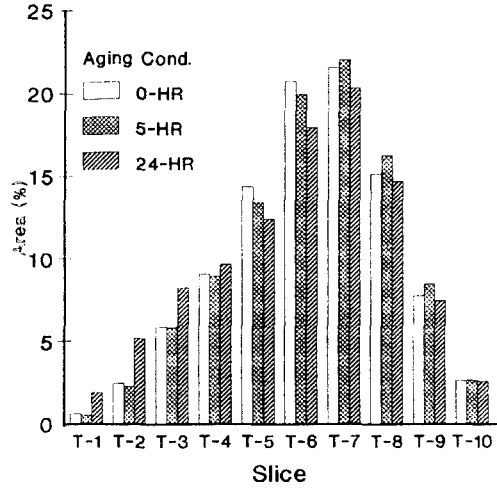


Fig. 8. Comparison of % Areas for All AC

Table 3. Results of Statistical Tests to Detect Difference in Relative Area of Each Slice among Aging Conditions and Asphalt Cements within Condition.

Source	Test Results on Each Slice									
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
Condition	.0001*	.0001*	.0001*	.0044*	.0001*	.0001*	.0017*	.0009*	.0055*	.9856
Asp(Cond)	.0004*	.0032*	.5672	.1708	.0009*	.0001*	.0005*	.0001*	.0001*	.0980

\* Significant at  $\alpha = 0.01$  measured by the probability associated with the F-statistics.

#### 4 결론

본 연구에 사용된 아스팔트 시멘트는 기본적인 물리적 성질에 있어서 종류에 따른有意차는 없었으나 노화에 따라 물리적 성질에有意차가 생기는 것으로 나타났다. 크로마토그램의 비교에 있어서 T10을 제외하고는 全區間이 노화조건에 따라 統計적으로 큰有意차를 보였으며, 같은 노화조건 내에서 아스팔트에 따라서도 대부분 구간이有意차를 보였다.

인공노화는 165°C에 아스팔트를 노출시켜 단기간 동안에 노화를 가속화하는 것이므로 이보다 낮은 온도로 현장조건에서 장기에 진행되는 노화와는 多少 차이가 있을것으로 사료된다. 이 인공노화 결과는 아스팔트의 급격한 粘性的 增加로 硬化를 誘發 하고있으며 분자 입도 분포상으로는 大形粒度 분자의 增加를 가져오며 상대적으로 小形粒度의 減少를 일으킴을 알 수 있다. 이는 현장에서 얻어진 自然老化 아스팔트도 분석하여 비교 하므로써 老化現狀을 보다 명확히 규명할 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 앞으로 이 두가지 현상에 대한 통계적 상관관계의 분석은 아스팔트의 물리적 성질 변화를 Chromatogram을 통하여 규명하므로 노화에 의한 형질변화를 分子粒度分布의 변화로 특정지을 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1991년 韓國科學財團의 지원으로 이루어진 연구의 일부이며, 이 연구의 수행에 재정적 지원을 하여주신 韓國科學財團 당국에 감사를 드린다.

#### 참고문헌

- Jennings, P.W. (1980). "High Pressure Liquid Chromatography as A Method of Measuring Asphalt Composition," Report # FHWA-MT-7930, Dept. of Chemistry, Montana St. Univ., Bozeman, Mont. U.S.A.
- Kim, K.W. (1991). "Using GPC Chromatograms to Characterize Aged Asphalt Cements," Paper Submitted to ASCE for Possible Publication in Journal of Materials in Civil Engineering.
- Price, R.P. (1988). "A Quantitative Method to Characterize Asphalts Using High Pressure Gel Permeation Chromatography," Dissertation for Ph.D in Civil Eng., Clemson University, Clemson, SC, U.S.A.