

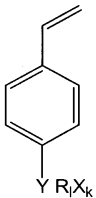
(S-D)mDCn-D

상기 식에서, S는 방향족 비닐 단량체로 이루어진 고분자 블록을 나타낸 것이며,

D는 공액디엔계 단량체로 이루어진 고분자 블록을 나타낸 것이고,

C는 다음 화학식 2로 표시되는 축결합체이며,

화학식 2



상기 화학식 2에서, Y는 Si 혹은 Sn 원자이며, R은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 아릴기이며, X는 Cl 또는 Br 원자이며,

상기 화학식 1과 2에서, $m = nk + 1$ 이며, k 과 n 는 각각 같거나 다른 것으로서, $k + n = 3$ 이며, $n:m$ 의 비(ratio)는 $1 > n/m > 1/(k + 1)$ 이다.

색인어

개질아스팔트*다중가지*스티렌-부타디엔 블록공중합체*신도*저온굴곡특성

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다중 가지 구조의 스티렌-부타디엔 블록 공중합체가 첨가되어 아스팔트의 연성, 즉 신도가 증진되고, 저온 굴곡특성이 향상되어 저온에서의 안정성이 향상된 개질 아스팔트 조성물에 관한 것이다.

일반적으로 개질되지 않은 아스팔트는 도로포장, 또는 방수시트 제조시 온도에 매우 민감하게 거동하여, 고온에서는 온도 또는 하중에 의해 밀려 소성변형이 발생하기 쉽고, 저온에서는 반복하중에 의한 하부로부터의 피로균열과 급격한 온도변화에 따른 반복적인 신축에 의하여 상부로부터의 균열과피가 일어난다. 또한 도로 포설 후 도로의 특성상 시간의 경과, 통행차량의 증가, 차량의 중형화 추세에 따라 아스팔트의 소성변형, 온도감응성, 피로균열, 저온균열 등에 대한 저항성이 급격하게 떨어지는 문제점을 안고 있다.

이러한 문제점을 개선하기 위해서 근래 들어 아스팔트에 고분자를 첨가하여 개질시킨 개질된 아스팔트를 사용하고 있는 바, 예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌비닐아세테이트, 스티렌-부타디엔 고무, 부틸 고무 등의 고분자를 혼합함으로써 고온에서의 연화현상에 의한 소성변형의 저항성을 향상시키고, 저온에서의 반복하중에 의한 외부 응력 및 반복수축에 의한 충격 균열을 억제하는데 우수한 효과를 보이는 개질 아스팔트에 대한 연구가 진행되고 있으며, 실제 산업현장에서 도로에 적용하는 경우가 점진적으로 증가하는 추세에 있다.

이에 대한 연구로는 미국 특허 제 3,985,694호(1976. 10. 12. Richard J. Petrucco et al)와 미국 특허 제 4,130,516호(1978. 12. 19. Duane W. Gagie et al)에서는 아스팔트에 선형 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐아세테이트 또는 스티렌-부타디엔 고무와 같은 열가소성 탄성체를 첨가하여 물성을 보다 향상시킨 아스팔트/중합체 조성물의 제조방법을 제시하고 있다.

또한, 미국 특허 제 3,345,316호에서는 폴리염화페닐렌 수지를 포함하는 아스팔트 조성물에, 음이온 중합으로 제조된 선형 스티렌-부타디엔-스티렌 삼중 블록 공중합체 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체와 같은 열가소성 탄성체를 10~30중량부 투입함으로써 가황공정과 가황제가 필요없는 단순한 공정으로 제조되어지는 조성물을 제시하고 있다. 이러한 조성물이 경제적인 공정의 장점과, 아스팔트와 고분자간의 상용성이 향상되는 특징을 나타냄을 제시하고 있다.

또한, 미국 발명등록 H1580호에서는 방사형 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 아스팔트 조성물 제조에 사용함으로써 가공성, 연화점, 가공안정성이 향상되고 적정점도 유지에 유리함을 제시하고 있으며, 이와 같은 아스팔트 조성물이 루핑, 코팅, 핫멜트 아스팔트 콘크리트, 실란트 조성물로 사용될 수 있음을 제시하고 있다.

또한, 미국 특허 제 4,130,516호에서는 아스팔트, 황, 고분자로 이루어진 아스팔트 조성물에 대하여 제시하고 있다. 첨가되어지는 고분자의 함량은 1 중량부이며, 천연고무, 합성고무 모두 가능하지만, 방사형 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체를 적용한 경우에는 신도의 향상이 없는 반면에, 선형 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체의 경우에는 신도의 향상이 있음을 제시하고 있다.

미국 특허 제 5,130,354호에서는 극성기를 가진 고분자 개질제를 이용하여 아스팔트와의 접착성을 향상시켜 신도가 증가된 조성물로서, 실란 화합물 또는 말레인산 무수물을 이용하여 공액디엔 그룹을 그래프팅한 부타디엔 고무 혹은 스티렌-부타디엔-스티렌 삼중 블록 공중합체가 사용되어질 수 있음을 제시하고 있다.

수소첨가된 포화구조의 고분자인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록공중합체를 아스팔트 개질제로 사용한 미국 특허 제 4,443,570호에서는, 아스팔트, 유기용매, 비결정질 실리카, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록공중합체로 이루어진 조성물은 연화점이 화씨 140도로 부근으로 조절되어지며, 저온굴곡 특성이 향상되는 결과를 보이고 있음을 제시하고 있다.

또한, 미국 특허 제 4,412,019호에서는 아스팔트, 황, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록공중합체로 이루어진 조성물에서 고분자 개질제인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록공중합체의 첨가량을 증가시킴으로써 저온에서의 신도 및 인장강도가 증가됨을 제시하고 있다.

또한, 대한민국 공개 특허 제 2002-0013709호에서는 선형 스티렌-부타디엔-스티렌 삼중 블록 공중합체와 방사형 스티렌-부타디엔-스티렌 삼중 블록 공중합체의 혼합 조성물을 아스팔트 개질제로 사용한 예를 제시하고 있는 바, 선형 스티렌-부타디엔-스티렌 삼중 블록 공중합체와 방사형 스티렌-부타디엔-스티렌 삼중 블록 공중합체간의 중량비를 각각 40~100, 60~0으로 변량하여 아스팔트에 투입한 결과, 용해성이 우수하며, 고온 저장 안정성, 신도, 인성이 우수하고, 접착력과 연화점이 균형을 이루는 개질 아스팔트 조성물이 제조되어질 수 있음을 제시하고 있다.

위에서 언급한 바와 같이 아스팔트 도로포장에 사용되는 고분자로 개질된 아스팔트는 순수한 아스팔트 바인더에 비하여 고온특성, 저온특성, 내노화성 및 소성변형 저항성 등의 물성 증진에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. 이는 순수한 아스팔트에 비해 고온에서의 고점도로 인한 유동저항성 증진, 저온에서의 충격 및 균열저항성 증가, 빗 및 공기 접촉에 의한 내노화성 등이 증가되는 특성은 우수한 고분자 재료들이 첨가되어 고분자 도메인을 형성하여 아스팔트 매트릭스를 강화시키기 때문에 얻을 수 있는 복합재료로서의 효과 때문이다.

그런데 저온에서의 내균열성을 평가하는 데는 신도가 그 물성을 결정적으로 좌우한다. 신도가 높으면 특히 저온 하에서 개질 아스팔트의 유연성이 증가하여, 하중에 의한 피로 현상이나 열 수축팽창에 의한 균열로 인한 파괴 현상이 현저히 줄어든다. 따라서 신도는 특히 저온지역에서 하중에 의한 균열저항성을 평가할 수 있는 중요한 인자라고 할 수 있다.

또한, 방수 시트 재료 등에서는 저온 영역에서 취급, 또는 수축팽창에 의한 균열로 발생할 수 있는 파손을 방지하기 위하여 고분자 등을 첨가하여 사용하게 되는데, 이때 저온 영역에서의 파손 방지 효율을 평가하는데 저온 굴곡특성의 평가가 주요한 물성 평가 인자로 적용된다.(참조 : KSF 4917, 6.7 굴곡 성능)

일반적으로 고분자 개질 아스팔트는 저온영역에서 유연성 향상과 온도 감응성을 감소시키며 고온영역에서 내유동성 향상 및 변형을 억제시키는 기능을 한다. 또한 인장강도 및 경도(stiffness), 테네시티, 골재와의 접착력을 향상시켜 골재 유동으로 인한 포장체의 파설을 억제시키기도 한다.

한편, 저온 영역에서의 안정성 향상은 첨가되는 고분자의 종류에 따라 그 효과가 다르게 나타난다. 또한 유사 종류의 고분자 물질이라 하더라도 그 고분자 물질의 구조에 따라 온도감응성에 대한 저항성의 효과가 개선될 수 있다.

종래에는 일반적으로 아스팔트에 고분자 첨가제로서 폴리올레핀이나 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체 고무 또는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무 등이 사용되어져 왔다. 특히 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체 고무 또는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무 등은 신도를 증가시켜 저온에서의 반복적인 신축에 의한 균열발생으로 인한 아스팔트의 파괴를 지연시키는 데 기여하는 것으로 알려져 있다.

그 이외에 극저온에서 분쇄된 페타이어 분말을 개질재로 이용한 아스팔트 조성물이 사용되어지고 있으며 이는 경제적인 측면에서의 장점을 지니고 있으나 전반적으로 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무의 경우에 비하여 고온 및 저온에서의 특성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

또한, 에틸렌-프로필렌 디엔 모노머계 고무 등도 사용이 되고 있으나 높은 용융 온도로 인하여 사용되는 분야가 한정적이며 또한 가격적인 측면에서의 문제를 가지고 있다.

또한, 아스팔트와 고분자 개질제 간의 고온에서의 상분리를 억제하기 위하여 범용적으로 아민계 화합물이나 황 화합물 등이 사용되고 있으며, 또한 극성기로 치환된 고분자를 사용하기도 한다.

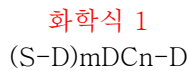
위와 같이 고분자 첨가에 의하여 얻어지는 아스팔트 조성물의 특성 개선은 첨가되는 고분자의 물성에 크게 영향을 받는 바, 신도 등 좀 더 우수한 아스팔트 특성을 구현하기 위한 개질재로서의 고분자의 개선은 계속적으로 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 신도 등의 물성이 더욱 우수한 아스팔트 특성을 나타내는 아스팔트 조성을 개발하기 위하여 연구 노력 하던 중, 순수 아스팔트에 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 개질제로 첨가함으로써 저온 영역에서 개질 아스팔트의 안정성을 평가하는 기준이 되는 개질 아스팔트의 신도 및 저온 굴곡특성을 향상시켜, 기존의 방사형 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 고무를 사용한 개질 아스팔트에 비하여 보다 우수한 저온 안정성을 발현시킬 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질되어 신도 및 저온 굴곡 성능이 향상되어 저온 안정성이 우수한 개질 아스팔트 조성물을 제공하는 데 있다.

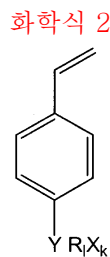
상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 개질 아스팔트 조성물은 다음 화학식 1로 표시되는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 것을 그 특징으로 한다.



상기 식에서, S는 방향족 비닐 단량체로 이루어진 고분자 블록을 나타낸 것이며,

D는 공액디엔계 단량체로 이루어진 고분자 블록을 나타낸 것이며,

C는 다음 화학식 2로 표시되는 축결합체이며,



상기 화학식 2에서, Y는 Si 혹은 Sn 원자이며, R은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 아릴기이며, X는 Cl 또는 Br 원자이며,

상기 화학식 1과 2에서, $m=nk+1$ 이며, k 과 l 는 각각 같거나 다른 것으로서, $k+l=3$ 이며, $n:m$ 의 비(ratio)는 $1 > n/m > 1/(k+1)$ 이다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명에 의한 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 포함하는 개질 아스팔트 조성물에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 개질 아스팔트 조성물에 포함되는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

상기 화학식 1로 표시되는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는 수평균 분자량이 20,000~1,000,000, 바람직하기로는 50,000 내지 400,000 인 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체이다.

상기 블록 공중합체의 수평균 분자량이 20,000 미만인 경우에는 기계적 물성의 발현이 용이하지 않고, 또한, 1,000,000을 초과할 경우에는 가공성이 저하되는 경향이 있다.

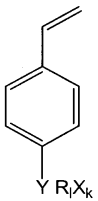
상기 화학식 1에서, S는 스티렌, α -메틸스티렌과 o -메틸스티렌, p -메틸스티렌, p -tert-부틸스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 방향족 비닐 단량체로 이루어진 고분자 블록으로, 바람직하기로는 스티렌이다.

상기 S로 표시되는 방향족 비닐 단량체는 적절한 기계적 강도와 응용용도를 위해서 수평균 분자량이 10,000~30,000 범위인 것이 바람직하고, 블록 공중합체 중 10~50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 방향족 비닐 단량체의 함량이 10중량% 미만에서는 기계적 물성이 하락하고, 또한 50 중량%를 초과할 경우에는 탄성체로서의 응용용도에 부적합하다.

또한, 상기 화학식 1에서 D는 공액디엔계 단량체로 이루어진 고분자 블록으로, 부타디엔 고무가 바람직하다. 또한, 상기 공액 디엔계 단량체 중, 비닐 결합의 함량은 10% 내외의 함량으로 얻어지는 것이 바람직하다.

또한, 상기 화학식 1에서 C는 다음 화학식 2로 표시되는 축결합체로서, 예를 들면, p -클로로디메틸실릴스티렌, p -디클로로메틸실릴스티렌, p -트리클로로실릴스티렌 중에서 선택된 것이다.

화학식 2



상기 화학식 2에서, Y는 Si 혹은 Sn 원자이며, R은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 아릴기이며, X는 Cl 또는 Br 원자이며,

상기 화학식 1 및 2에서, $m=nk+1$ 이며, k 과 l 는 정수이며, $k+l=3$ 을 만족하며, n 과 m 의 비(ratio)는 $1 > n/m > 1/(k+1)$ 이다.

상기 화학식 1로 표시되는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는 유기 리튬 화합물과 같은 음이온 개시제 하에서 통상의 블록 공중합체를 제조하는 방법에 따라 제조된다.

본 발명에 따른 개질 아스팔트 조성물에 첨가된 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 첨가량은 순수한 아스팔트 100 중량부에 대하여 0.5 내지 40 중량부, 바람직하기로는 1 내지 20 중량부이다. 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 함량이 순수한 아스팔트 100 중량부에 비해 0.5 중량부 미만일 경우에는 고분자의 농도가 너무 낮으므로 개질제로서 고분자 성능의 발현이 어려우며, 40 중량부를 초과할 경우에는 지나친 고점도를 유발하여 개질 아스팔트의 다중가지 블록 공중합체와 아스팔트와의 분산성, 흐름성을 저하시키며 분산시간의 지연으로 아스팔트 바인더의 열적분해 및 전단응력에 의한 기계적 분해 현상이 일어나게 된다.

상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는 다중 가지 블록형 구조를 가지고 있으며, 개질 아스팔트 조성물에 요구되는 우수한 강도와 신도, 그리고 저점도의 특성을 가지고 있다. 따라서 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체가 첨가된 개질 아스팔트 조성물은 개질 아스팔트에 요구되는 특성들을 유지함과 함께 증진된 신도와 저온 굴곡특성을 보이게 됨으로서 저온 영역에서 보다 향상된 안정성을 보이게 된다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

제조예 1 : 본 발명에 따른 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 제조

2L 내압 반응기 내부를 아르곤 가스로 충분히 치환시켰다. 여기에 정제된 싸이클로헥산 960g과 스티렌 48g을 주입하고, 온도를 70℃로 유지시켰다. 개시제인 *n*-부틸리튬(BuLi) 2.95 mmol 싸이클로헥산 용액을(1.3M 농도) 반응기에 투입하여 중합반응을 개시하였다. 중합 온도가 최고 온도에 도달한 지 10분 후에 부타디엔 37g을 투입하여 중합을 진행하였으며, 부타디엔 중합 온도가 최고 온도에 도달 한 지 5분 후에 부타디엔 75g과 파라-클로로디메틸실릴스티렌 0.32 mL를 동시에 가하여 결합 반응 및 사슬 성장 반응을 실시하였다. 중합의 종결은 소량의 메탄올을 중합 용액에 첨가하여 리빙 중합체의 활성을 완전히 제거한 후 산화 방지제를 첨가하여 수행하였다.

이와 같이 합성된 고분자 용액은 스팀을 이용하여 용매를 제거함으로써 크림 형태의 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 얻었다. 잔존하는 용매 및 수분은 롤 밀 (roll mill)을 이용하여 건조시켰다.

비교제조예 1 : 방사형 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 제조

2L 내압 반응기 내부를 아르곤 가스로 충분히 치환시켰다. 여기에 정제된 싸이클로헥산 960g과 스티렌 48g을 주입하고, 온도를 70℃로 유지시켰다. 개시제인 *n*-부틸리튬(BuLi) 2.95 mmol 싸이클로헥산 용액을(1.3M 농도) 반응기에 투입하여 중합반응을 개시하였다. 중합 온도가 최고 온도에 도달한 지 10분 후에 부타디엔 112 g을 투입하여 중합을 진행하였으며, 부타디엔 중합 온도가 최고 온도에 도달 한 지 5분 후에 테트라클로로실란 1.55 mL 싸이클로헥산 용액(0.5M 농도)을 투입하여 결합 반응을 실시하였다. 중합의 종결은 소량의 메탄올을 중합 용액에 첨가하여 리빙 중합체의 활성을 완전히 제거한 후 산화 방지제를 첨가하여 수행하였다. 이와 같이 합성된 고분자 용액은 스팀을 이용하여 용매를 제거하면 흰색의 라디얼 형태의 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 얻었다. 잔존하는 용매 및 수분은 롤 밀 (roll mill)을 이용하여 건조시켰다.

상기 제조예와 비교제조예로부터 제조된 블록 공중합체의 물성 분석을 다음과 같이 수행하였으며, 그 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<분자량 분석>

분자량 분석은 고성능 액체 크로마토그래피인 separation's module Waters 2690, 검출기로 굴절율 차이로 감지할 수 있는 differential refractometer Waters 410을 사용하였고, 분석조건은 다음과 같다. 칼럼 온도는 41℃, 용매는 THF, 유속은 0.3 mL/min이다. 칼럼은 다이비닐 벤젠 스티라겔(Styragel) HR 5E, HR 4, HR 2를 직렬 연결하여 사용하였으며, 폴리스티렌 표준시료를 기준으로 하여 굴절율 감지기에 의한 굴절율 차이로 검출하였다.

<공중합체 미세구조 및 함량 분석>

스티렌, 부타디엔 함량 및 미세구조의 분석은 핵자기 공명 분석기인 Bruker NMR-200과 NMR-400을 사용하여 수행하였으며, 분석 시료는 클로로포름-d를 용매로 하여 제조하였다.

<용액점도 측정>

공중합체의 용액 점도 측정은, 톨루엔에 5.23 wt% 농도로 녹인 고분자 용액을 사용하였으며, 25℃ 조건하의 항온조에서 상수 값 K가 0.09048mm²/s²인 우베로드(Ubbelohde) 점도계를 사용하여 측정하였다.

<인장강도 측정>

상기 제조예 및 비교제조예에서 얻어진 시료를 롤 밀에 의하여 건조시킨 후, 열압축성형기를 이용하여 1 mm 두께의 시트를 제조하였다. 제조한 시트로부터 아령형의 물성 시편을 절단하고 인장시험기(Instron)를 이용하여 크로스 헤드 속도(cross head seepd)는 500 mm/min으로 설정하여 측정하였다.

[표 1]

구분	비교제조예 1	제조예 1
스티렌 (g)	48	48
부타디엔 (g)	112	37/75
이중 블록 분자량 (g/mol)	114,300	42,900
블록 공중합체 분자량 (g/mol)	370,000	283,000
공중합체내 이중 블록 함량 (%)	9	5
블록공중합체 분자량/이중블록 분자량	3.30	6.59
인장강도 (kgf/cm ²)	160	230
신도 (%)	680	870
300% 탄성율(kgf/cm ²)	28	27
용액점도 (cps)(톨루엔, 25℃)	21	17

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는 비교제조예의 방사형 형태의 블록 공중합체에 비하여 인장강도, 신도 등의 물성이 우수하다.

실시예 1 내지 2

상기 제조예 1에서 합성된 스티렌 함량이 31 중량%이고, 수평균 분자량이 283,000이며, 고분자의 구조가 다중 가지 블록형인 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 순수 아스팔트 600그램 대비 각각 2.5 중량부와 3.5중량부가 되도록 하여 180℃의 용융 상태의 아스팔트에 첨가 후 고속전단 믹서에서 30분 동안 혼합하여, 실시예 1과 실시예 2에 따른 고분자 개질 아스팔트 바인더를 제조하였다.

또한, 제조된 혼합물에 첨가된 고무가 고온저장시 상용성 및 비중차에 의한 상분리로 인하여 상부로 부유되는 것을 방지하기 위하여 0.6g의 유허을 첨가하여 고속전단 믹서에서 20분 동안 혼합하여, 다중 구조 블록형인 스티렌-부타디엔-스티렌계의 개질아스팔트 조성물을 제조하였다.

실시예 1 내지 2로부터 제조된 아스팔트 조성물은 일반적인 도로포장용에 사용되는 개질 아스팔트 조성물로서, 이에 필요한 물성으로는 신도가 중요하다. 따라서, 상기 다중 가지 블록 공중합체로 개질된 조성물과 박막가열 후의 개질된 조성물을 신도 측정용 시편제조용 금형에 부어 넣고 냉각 후 신도 측정용 시편을 제조하였다.(KS M 2254) 신도를 측정하기 위하여 제조된 시편은 수조 내에서 측정온도를 15℃ 유지하고 양쪽에서 분당 3cm의 속도로 잡아당겨 시편이 절단될 때의 인장길이를 KS M 2254 측정 방법에 의하여 실시하였다.

이 때 측정된 인장길이는 실시예 1의 경우, 박막가열 전의 조성물이 83 cm, 박막가열 후의 혼합물이 47cm이며, 연화점을 측정한 결과 65℃ 였다.

또한, 실시예 2의 경우 측정된 인장길이는 박막가열 전의 조성물이 105 cm, 박막가열 후의 혼합물이 57cm이며, 연화점을 측정한 결과 74℃ 였다.

실시예 3 내지 4

상기 제조예에서 합성된 스티렌 함량이 31 중량%이고, 수평균 분자량이 283,000이며, 고분자의 구조가 다중 가지 블록형인 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 각각 순수 아스팔트 600그램 대비 8 중량부와 12 중량부가 되도록 하여 180℃의 용융 상태의 아스팔트에 첨가 후 고속전단 믹서에서 40분 동안 혼합하여, 실시예 3과 4의 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물을 제조하였다.

실시에 3 내지 4로부터 제조된 아스팔트 조성물은 일반적인 방수 시트에 주로 사용되는 개질 아스팔트 조성물로서, 이에 필요한 물성으로는 저온 굴곡 강도가 중요하다. 따라서, 저온굴곡 강도를 측정하기 위하여 고분자 개질 아스팔트 조성물을 3mm 두께의 시트로 제조하였다. 제조된 시트는 길이 10cm, 폭 2.5cm 의 크기로 저온 굴곡강도 시험용 시편을 만들었다.

저온굴곡 강도를 측정은 항온조 내에서 지름이 20mm인 맨들러를 사용하여 KS F 4917(6.7 굴곡 성능) 준용하여 실시하였다. 제조된 시편을 16℃부터 2℃ 간격으로 균열이 발생하는 온도까지 굴곡성능 시험을 실시하였으며, 2개의 시편 중 1개 이상에서 균열이 발생할 경우의 온도를 측정 온도로 정하였다.

실시에 3의 저온 굴곡 강도로 측정된 온도는 6℃ 이고, 연화점을 측정한 결과 93℃ 였다.

또한, 실시에 4의 저온 굴곡 강도로 측정된 온도는 2℃ 이고, 연화점을 측정한 결과 115℃ 였다.

비교예 1 내지 비교예 2

상기 비교제조예 1에서 합성된 스티렌 함량이 31 중량%이고, 수평균 분자량이 370,000이며 고분자의 구조가 방사형(radial) 구조의 삼중 블록형인 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 각각 순수 아스팔트 600그램 대비 2.5 중량부와 3.5중량부가 되도록 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1과 2의 고분자 개질 아스팔트 조성물을 제조하였다.

또한, 제조된 개질 아스팔트 조성물은 실시예 1 내지 2와 마찬가지로 개질 아스팔트에 주로 사용되는 것으로서, 이때 필요한 신도의 측정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

신도 측정시 측정된 비교예 1의 경우 인장길이는 박막가열 전의 조성물이 65 cm, 박막가열 후의 혼합물이 28cm 이고, 연화점을 측정한 결과 64℃ 였다.

또한, 비교예 2의 경우 인장길이는 박막가열 전의 조성물이 85 cm, 박막가열 후의 혼합물이 33cm 이고, 연화점을 측정한 결과 75℃ 였다.

비교예 3 내지 4

상기 비교제조예 1에서 합성된 스티렌 함량이 31 중량%이고, 수평균 분자량이 370,000이며, 고분자의 구조가 방사형 구조의 삼중 블록형인 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체를 순수 아스팔트 600그램 대비 각각 8 중량부와 12중량부가 되도록 하여 180℃의 용융 상태의 아스팔트에 첨가 후 고속전단 믹서에서 40분 동안 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 비교예 3과 4의 개질 아스팔트 조성물을 제조하였다.

또한, 제조된 개질 아스팔트 조성물은 실시예 3 내지 4와 마찬가지로 방수 시트용으로 주로 사용되는 것으로서, 이때 필요한 저온굴곡 강도는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하였다.

비교예 3의 경우, 저온 굴곡 강도로 측정된 온도는 10℃ 이고, 연화점을 측정한 결과 92℃ 였다.

또한, 비교예 4의 경우, 저온 굴곡 강도로 측정된 온도는 6℃ 이고, 연화점을 측정한 결과 116℃ 였다.

다음 표 2에서는 아스팔트 개질에 첨가된 블록 공중합체에 따른 물성 변화를 상기 실시예와 비교예를 요약하여 나타내었다. 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 개질된 아스팔트 조성물은 도로포장용으로 사용되는 것으로, 이에 필요한 물성인 신도를 측정한 것이고, 또한, 실시예 3 내지 4 및 비교예 3 내지 4는 방수 시트용 개질 아스팔트 조성물로서, 이에 필요한 물성인 저온 굴곡 성능을 측정한 것이다.

[표 2]

	블록 공중합체의 함량 (중량부)	연화점 (℃)	신도		저온굴곡성능 (℃)
			박막가열전 (15℃, cm)	박막가열 후 (15℃, cm)	

실시예 1	2.5	65	83	43	-
실시예 2	3.5	74	105	57	-
실시예 3	8	93	-	-	6
실시예 4	12	115	-	-	2
비교예 1	2.5	64	65	28	-
비교예 2	3.5	75	85	33	-
비교예 3	8	92	-	-	10
비교예 4	12	116	-	-	6

상기 표 2의 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명과 같이 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 아스팔트 조성물에 첨가시켜 개질시킨 아스팔트용인 실시예 1 내지 2의 경우, 연화점은 종래 방사형의 삼중 블록 구조의 스티렌-부타디엔 공중합체로 개질시킨 것과 비슷하여 고온에서의 소성변형 저항성은 유지되는 것으로 확인되었고, 또한 박막가열 전후의 신도가 크게 증가된 것으로부터 저온 하에서의 개질 아스팔트의 유연성이 증가하며, 하중에 의한 피로현상이나 열의 수축 및 팽창에 의한 균열로 인한 파괴현상이 줄어들어 도로포장용에 적합한 것을 확인할 수 있다. 또한, 방수 시트용 개질 아스팔트 조성물인 실시예 3 내지 4의 경우, 역시 연화점은 종래 방사형의 삼중 블록 구조의 스티렌-부타디엔 공중합체로 개질시킨 것(각각 비교예 3, 4)과 비슷하여 고온에서의 소성변형 저항성은 유지하였고, 또한, 각기 다른 블록 공중합체를 동일 함량으로 첨가하여 개질시킨 조성물인 실시예 3과 비교예 3, 또한 실시예 4와 비교예 4의 경우, 모두 종래에 비해 저온 굴곡 성능은 향상된 결과를 확인할 수 있어, 저온 영역에서의 파손 방지 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 다중 가지 블록 구조의 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 개질 아스팔트 조성물은 기존의 방사형 삼중 블록 구조의 스티렌-부타디엔 공중합체가 첨가된 개질 아스팔트 조성물과 비교하여 비슷한 수준의 연화점을 보이는 반면 보다 증진된 신도와 저온 굴곡특성을 보이는 바, 이러한 개질 아스팔트 조성물은 도로포장용, 방수 시트용, 및 실란트용 개질 아스팔트에 이용 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(정정) 순수한 아스팔트 100 중량부에 대하여 다음 화학식 1로 표시되는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 0.5 내지 40 중량부로 개질된 아스팔트 조성물.

화학식 1

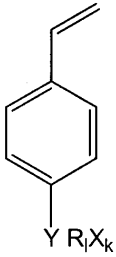


상기 식에서, S는 방향족 비닐 단량체로 이루어진 고분자 블록을 나타낸 것이며,

D는 공액디엔계 단량체로 이루어진 고분자 블록을 나타낸 것이고,

C는 다음 화학식 2로 표시되는 축결합체이며,

화학식 2



상기 화학식 2에서, Y는 Si 혹은 Sn 원자이며, R은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 아릴기이며, X는 Cl 또는 Br 원자이며,

상기 화학식 1과 2에서, $m = nk + 1$ 이며, k 과 l 는 각각 같거나 다른 것으로서, $k + l = 3$ 이며, $n:m$ 의 비(ratio)는 $1 > n/m > 1/(k+1)$ 이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 방향족 비닐 단량체는 스티렌, *o*-메틸스티렌, *o*-메틸스티렌, *p*-메틸스티렌 및 *p-tert*-부틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 방향족 비닐 단량체는 스티렌임을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 공액디엔계 단량체는 부타디엔임을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 방향족 비닐 단량체의 함량은 전체 블록 공중합체 중 10 ~ 50 wt%인 것을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 수평균 분자량은 20,000 내지 1,000,000인 것을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 7.

제 1항 또는 제 6항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 수평균 분자량은 50,000 내지 400,000인 것을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 방향족 비닐 단량체로 이루어진 고분자 블록의 수평균 분자량은 10,000 ~ 30,000 인 것임을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 축결합체는 파라-클로로디메틸실릴스티렌, 파라-디클로로메틸실릴스티렌 또는 파라-트리클로로실릴스티렌 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 다중 가지 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로 개질된 아스팔트 조성물.

청구항 10.

(삭제)

청구항 11.

제 1항의 개질 아스팔트 조성물을 도로 포장용에 이용하는 방법.

청구항 12.

제 1항의 개질 아스팔트 조성물을 방수 시트용에 이용하는 방법.