



## 내부중합에 의한 아스팔트바인더 개질 연구

이상염 · 문성호\* · 진정훈\*\* · 홍영근\*\*\*,†

서울시 도로관리과, \*서울과학기술대학교 건설공학부,

\*\*도화중합기술공사, \*\*\*수원대학교 신소재공학과

접수일(2011년 8월 19일), 수정일(1차: 2011년 9월 8일, 2차: 9월 20일), 게재확정일(2011년 9월 21일)

### Modification of Asphalt by in-situ Polymerization

Sang-Yum Lee, Sung-Ho Mun\*, Jung-Hoon Jin\*\*, and Young-Keun Hong\*\*\*,†

Road Management Division, Seoul Metropolitan Government, Seoul 100-739, Korea

\*School of Construction & Civil Engineering, Seoul National University of Sci & Tech, Seoul 139-743, Korea

\*\*Dohwa Consulting Engineers Co., Seoul 135-280, Korea

\*\*\*Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600, Korea

(Received August 19, 2011, Revised September 8, 2011, September 20, Accepted September 21, 2011)

**요약** : 새로운 아스팔트 개질 방법을 소개한다. 일반 아스팔트에 플라스틱 고분자의 단량체인 디메틸페놀(DMP)를 혼입하여 아스팔트 내부에서 외부의 반응촉매 투입 없이 공기 중의 산소분자에 의하여 열가소성 고분자인 폴리페닐렌 옥사이드(PPO)가 자율적으로 중합되면서 아스팔트의 소성변형 내구성이 크게 향상된 개질아스팔트를 얻었다. 인장실험에서, 아스팔트 내에서 생성된 PPO에 의해, 기계적 특성에서 가장 중요한 두 가지 요소인 티네시티와 터프네스가 순수 아스팔트보다 각각 두 배 반 그리고 세 배 가량 증가하였다.

**ABSTRACT** : We introduce a novel method that could modify neat asphalt. A polymer-forming monomer, dimethylphenol(DMP) was added to the neat asphalt and polymerization was occurred autonomously, without adding any external catalyst for the polymerization, only with oxygen molecules in the air. The polymer produced in the asphalt was polyphenylene-oxide(PPO) and it enhanced the mechanical properties of the asphalt. Compared with the neat asphalt, the tenacity and toughness of the DMP-modified asphalt were two and half times and three times high, respectively.

**Keywords** : monomer, modified asphalt, dimethylphenol, in-situ polymerization

## I. 서 론

아스팔트는 원유 분리과정에서 얻어지는 마지막 물질로서, 특히 도로 포장에 접합제(binder)로 많이 사용되고 있다. 아스팔트는 극성화합물로서  $17.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 의 용해도상수를 갖고<sup>1</sup> 실온에서  $1.01 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 가지며 유연하다.<sup>2</sup>

지난 수십년에 걸쳐 도로에 운행 차량의 수와 교통하중이 늘어나면서 도로포장에 요구되는 물성은 더욱 가혹하여졌다. 이렇게 강화되는 물성 요구치를 맞추기 위하여 천연의 아스팔트를 개질하여 물성을 개선하는 방법이 있다. 이때 개질재로는 합성고분자가 가장 많이 사용되고 있다. 이들은 아스팔트에 대해 흔히 3%~7% 무게 비율로 섞여 도로포장에 쓰이며 아스팔트의 물성을 향상시키고 있다.

도로포장의 품질과 공용성을 감소시킬 수 있는 파손에는 세 가지가 있다. 첫째는 소성변형으로서 온도가 높은 지역에

서 발생된다. 기본적으로 교통하중에 의해 높은 온도에서 아스팔트 점도가 감소하여 아스팔트가 탄성을 잃고 늘어나는 것이다. 두 번째의 파손은 피로균열로서 이 역시 교통하중에 기인한다. 이는 차량운행에 따른 응력-이완 작용에 의해 국지적으로 거미집 모양으로 발생된 균열을 뜻한다. 세 번째 유형의 파손은 열균열로서 이는 계절 또는 밤낮의 온도 변화에 기인하며 도로가 나가는 방향의 직각 방향으로 나란히 거의 일정한 간격으로 발생된 균열을 뜻한다. 소성변형과는 대조적으로 열균열은 추운 기후에서 많이 발생된다. 이는 날씨가 추워지면 아스팔트는 유리상태로 굳어지며 이렇게 되면 응력 분산 능력이 감소하기 때문이다.<sup>3</sup>

고분자를 이용한 아스팔트 개질은 이들 세 가지 유형의 파손을 감소시켜 도로의 내구성을 향상시키며 도로관리 비용을 줄이려는 것이다. 그러나 모든 고분자가 아스팔트 개질제로 사용될 수는 없다. 가장 중요한 필수조건은 그 고분자는 아스팔트와 상용성을 가져야 한다. 즉, 고분자와 아스팔트가 섞이면 상분리 없이 단일상을 나타내야 한다. 일반적으로 비슷한

† 대표저자 E-mail: ykhong@suwon.ac.kr

구조를 갖거나 비슷한 극성을 가지면 두 물질은 서로 잘 섞여 단일상 혼합물이 된다. 상용성은 상의 안정성, 다르게 말하면 보관성과 밀접한 관계가 있다. 이때 고분자는 부분적으로 아스팔트의 오일류 방향족 화합물인 말텐에 의해 둘러싸여 팽윤되어 있다.

아스팔트 개질제로 사용되는 고분자는 세 가지 유형으로 나뉜다. 사용되는 빈도에 따르면 열가소성 탄성체, 열가소성 플라스틱, 그리고 반응성 고분자가 그들이다. 열가소성탄성체(TPE)에서 가장 대표적인 것은 스티렌-부타디엔-스티렌 삼구역 공중합체(SBS)이며, 대표적인 것은 SBS와 유사한 스티렌-이소프렌(2-메틸부타디엔)-스티렌 삼구역 공중합체(SIS)이다.<sup>4,8</sup> 이들은 결정성의 스티렌 부분이 부타디엔 영역에 이어져 이상(biphasic) 구조를 이루며 전체적으로 망(network) 구조를 이루고 있다. 이들은 열과 전단력에 의해 아스팔트와 섞이면 부타디엔 부분이 아스팔트의 말텐에 의해 팽윤되고, 개질된 아스팔트가 냉각되어도 이 망상구조는 유지된다. 그러나 이 개질 방법에는 단점이 크게 두 가지가 있다. 하나는 고무류의 고분자를 아스팔트와 혼합하기 위해서는 고체인 고무를 용해시키는 과정에서 오랫동안 높은 열이 필요하고 또한 용해된 고무는 점도가 높아 혼합 시 강력한 전단력이 필요하며 이는 높은 비용을 초래한다. 다른 하나는 부타디엔에 존재하는 C=C 이중결합이 열과 공기중의 산소에 의하여 쉽게 취화되어 개질된 아스팔트의 내구성을 떨어뜨린다. 따라서 개질된 아스팔트의 재활용성이 낮아진다. 이를 보완하기 위하여 부타디엔을 수첨(hydrogenation) 시키면 탄성이 감소할 뿐만 아니라 극성(polarity)이 아스팔트의 말텐의 극성보다 낮아져 말텐에 의한 팽윤이 어려워진다. 그 결과 아스팔트와의 상용성이 낮아져서 상분리가 일어나고 저장안정성도 떨어지게 된다.

개질제로 사용되는 고분자의 두 번째 유형은 열가소성 플라스틱이다. 이 유형의 예로는 polyethylene(PE)과 poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA)가 대표적이다.<sup>9-11</sup> 이들의 장점은 구입이 용이하고 저렴하며 특히 재활용품을 사용할 수 있어 친환경적이다. 이들은 아스팔트에 열가소성 고분자의 특성인 높은 강성과 내변형성을 부여한다. 그러나 PE는 결정성이 높고 비극성이어서 비결정성이고 극성인 아스팔트와 잘 섞이지 않으므로, 정치하면 밀도( $0.94 \text{ g/cm}^3$ ) 차이로 아스팔트 위로 뜬다. EVA는 에틸렌과 vinyl acetate 공중합체로 PE에 비하여 결정성이 낮고 극성을 가지고 있어 아스팔트와의 상용성이 개선된다. 그러나 EVA의 밀도( $0.92 \text{ g/cm}^3$ )가 아스팔트의 밀도보다 상당히 낮아 아스팔트 위로 부상하므로 개질된 아스팔트의 저장안정성이 좋지 않다. 일부 연구자들은 열가소성 탄성체와 열가소성 플라스틱의 서로의 장점을 살려 이 두 종류의 고분자를 함께 사용하기도 한다.<sup>12,13</sup>

개질제로 사용되는 고분자의 세 번째 유형은 반응성 고분자이다. 이에는 Elvaloy와 Lotader가 대표적이다.<sup>14,15</sup> 이들은 에틸렌계통의 삼원공중합체(ethylene-butylacrylate-glycidylmetha-

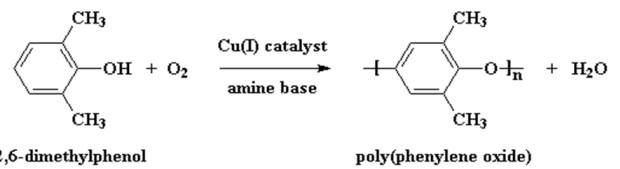


Figure 1. Polymerization of poly(phenylene oxide) from 2,6-dimethylphenol.

crylate terpolymer)로서 아크릴기에 의하여 극성이 높아지고 글리시딜기가 아스팔트의 카르복실기와 반응하여 공유결합을 형성함으로써 아스팔트와 잘 섞인다. 그러나 이 반응은 아스팔트 겔(gel)을 만들어 개질된 아스팔트의 망상 구조 형성을 방해한다. 따라서 이들은 아스팔트 개질제로서 적합하지 않다.

2,6-디메틸페놀(DMP)은 주로 구리 또는 염화구리를 주촉매로 하고 피리딘 또는 테트라메틸에틸렌디아민을 부촉매로 하여 산소분자에 의해 산화반응하여 중합하면서 공업용 플라스틱 고분자 폴리페닐렌옥사이드(PPO)를 형성한다. DMP는 아스팔트와 같은 밀도( $1.01 \text{ g/cm}^3$ )를 지니 아스팔트와 잘 섞인다.

1972년 미국의 General Electric 회사에서 Figure 1과 같이 DMP에 구리이온 촉매와 아민염을 첨가하여 최초로 PPO를 합성하였다.<sup>16</sup>

본 연구는 고분자 개질제의 전구체인 단량체(DMP)를 사용하여, 이를  $130^\circ\text{C}$ 로 데워진 액상 아스팔트와 혼합하여 아스팔트 안에서 DMP를 공기 중의 산소와 반응시켜 polyphenylene-oxide(PPO)가 중합되는 동시에 혼합됨으로써 아스팔트를 개질하는 방법에 관한 것이다. PPO의 밀도는 실온에서  $1.06 \text{ g/cm}^3$ , 용해도상수는  $18.6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 이며 결정화율은 22%이다.

## II. 실 험

### 1. 실험재료 및 방법

실험에 사용된 2,6-디메틸페놀(DMP)은 Aldrich(순도 99%) 제품이며 다른 모든 약품은 삼전순약에서 구입하였고 약품은 정제과정 없이 구입한대로 사용하였다. 톨루엔과 에틸렌글리콜은 DMP 희석제로서 DMP와 같은 양으로 사용되었다.  $130^\circ\text{C}$ 로 유지되는 반응기에, 국내 SK정유회사의 스트레이트(순수) 아스팔트(AP-5, 침입도 60 ~ 70) 200 g를 넣고 용해시킨 후, 여기에 단량체인 DMP를 무게비로 아스팔트에 대해 1, 5, 10% 첨가하고 균질혼합기를 이용하여 3000 rpm에서 2시간 동안 교반하여 아스팔트 조성물을 얻었다.

### 2. 실험분석

제조된 아스팔트의 고체물성을 파악하기 위하여, 아스팔트를 인장시험로 채취용 금형에 부어 넣어 인장시험용 시료를 제

조하고 인장강도시험기(기종: 대경 UTM)를 이용하여 온도  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서 인장실험을 행하였다(그 이상의 온도에서는 너무 많이 늘어나 분석기에 맞지 않았다). 시료의 치수는 게이지 길이 70 mm, 목폭 13 mm, 시료폭 20 mm, 두께 4 mm, 시료장착 (grip)거리 70 mm 이며 인장속도는 상대적으로 저속인 10 mm/min으로 시험하였다.

아스팔트 내에서 PPO의 생성 여부는 X-ray(Rigaku, XRD9D/MAX 2C,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ))를 이용하여 회절각  $2\theta$ 를  $1\sim 60^{\circ}$  범위에서 측정하여 확인하였다. 순수 PPO와 비교하기 위하여 vanadium oxide 촉매를 사용하여 DMP로부터 PPO를 합성하였다.<sup>17</sup>

### III. 결과 및 고찰

제조된 아스팔트 혼합물의 고체물성을 파악하기 위해서는 4가지 인장물성(인장강도, 인장률, 탄성률 그리고 일의 양)이 고려된다. Figure 2는 DMP 단독, DMP를 톨루엔 또는 에틸렌글리콜에 용해시키고 아스팔트에 첨가하여 중합시킨 개질아스팔트의 인장강도 변화를 나타내고 있다.

아스팔트에 개질제를 첨가함으로써 기대되는 가장 큰 효과는 아스팔트 혼합물의 강도 향상이다. 인장강도(티네시티)는 아스팔트 포장에 차분하중에 의한 하중 영향을 견디어 내는 가장 중요한 기계적 특성으로 이의 향상은 포장의 기대수명을 증진시키는 효과를 가져 온다. 인장강도는 순수아스팔트(neat asphalt)에서  $0.6 \text{ N/mm}^2$ 를 나타내었고 DMP가 1%만 첨가되어도 그 수치는 크게 상승하여 강성이 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 10% 첨가는 5% 첨가에 비해 그 효과는 그리 크지 않았다. DMP만 투입된 경우보다 톨루엔 또는 에틸렌글리콜(EG)을 함께 사용한 경우에서 인장강도는 더 높게 나타났다. 톨루엔과 에틸렌글리콜을 사용한 이유는 아스팔트 내에서 DMP 분산 효과를 알아보고자 함이었다. 비극성 용매인 톨루엔보다 극성 용매인 에틸렌글리콜이 DMP를 극성 물질인 아스팔트 내에 고루 분산시켜,<sup>18</sup> PPO 고분자가 보다 원활히 합성된다. 특히 DMP 함량 5% 또는 10%에서 에틸렌글리콜이 함께 사용된 경우에 순수아스팔트의 강도보다 2.5배 그리고 DMP만 사용된 경우보다 두 배 증가하였다.

아스팔트에 개질제를 첨가함으로써 기대되는 두 번째 효과는 아스팔트 혼합물의 탄성 향상이다. 저온 또는 상온에서 신장률 수치가 클수록 아스팔트의 탄성이 크다는 것을 의미한다. Figure 3은 DMP개질아스팔트의 신장률 변화를 나타내고 있다. 순수아스팔트의 신장률은 17%이었다. DMP가 1% 첨가된 경우 또한 DMP만, 그리고 DMP가 톨루엔과 함께 5%, 10% 첨가된 경우에 신장률은 감소하였다. 일반적으로 강도가 증가하면 신장률은 떨어진다. 그러나 DMP가 5%이상에서 에틸렌글리콜과 함께 사용되었을 시는 아스팔트 내에서 PPO 합성이 원활히 이루어짐에 따라 PPO의 특성인 영하  $40^{\circ}\text{C}$ 까지의 유

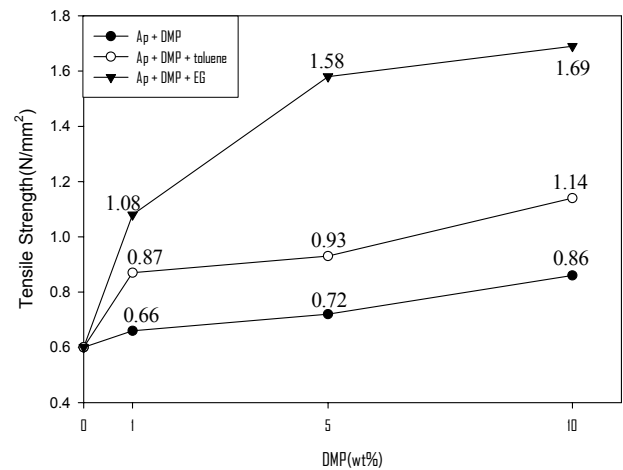


Figure 2. Tensile strength of DMP-modified asphalt, depending on DMP content in asphalt.

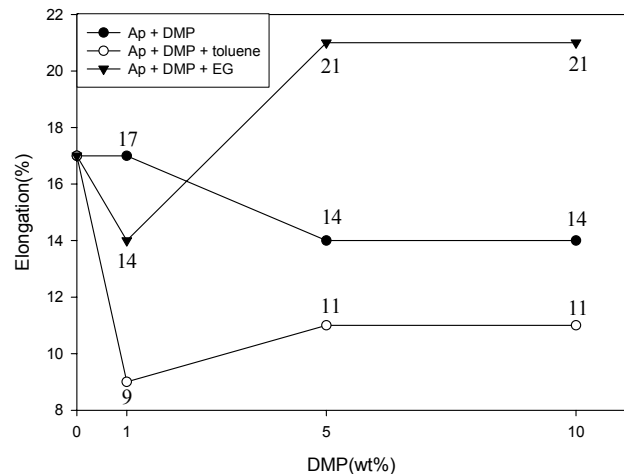


Figure 3. Elongation of DMP-modified asphalt, depending on DMP content in asphalt.

연성을 아스팔트에 전가하여 신장률이 21%로 증가하였음을 알 수 있다. 즉 아스팔트의 탄성 또는 유연성(ductility)이 증가하였다. DMP가 톨루엔과 함께 사용되었을 시는 아스팔트 내에서 PPO 합성이 원활히 이루어지지 않아 남아있는 DMP가 희석제 역할을 한 것으로 보인다. 전반적으로 DMP 10% 첨가는 5% 첨가에 비해, 인장강도에서처럼, 신장률에 영향을 주지 못하였다.

아스팔트에 개질제를 첨가함으로써 기대되는 세 번째 효과는 아스팔트 혼합물의 인성 향상이다. 일의 양(터프네스) 수치가 클수록 아스팔트의 인성이 크다는 것을 의미한다. 인성이 크다는 것은 시료가 질겨(tough) 파열 시 에너지가 많이 소모된다는 뜻이다. 터프네스 또한 DMP가 첨가됨에 따라 상승하여 인성이 증가하였음을 알 수 있다(Figure 4). 터프네스는 순수아스팔트에서  $29 \text{ N}\cdot\text{mm}$ 를 나타내었고 DMP가 첨가됨에 따

라 전반적으로 상승하여 인성이 증가하였음을 알 수 있다. 티프네스는 인장강도와 신장률의 함수이다. DMP만 투입된 경우보다 톨루엔 또는 에틸렌글리콜을 함께 사용한 경우에서 전반적으로 티프네스는 더 높게 나타났다. 특히 그 수치는 에틸렌글리콜과 함께 사용되었을 시, 인장강도에서처럼, 순수아스팔트 보다 거의 세 배로 증가하였다. 인장강도와 신장률 모두 증가하였기 때문일 것이다.

아스팔트에 개질제를 첨가함으로써 기대되는 네 번째 효과는 아스팔트 혼합물의 강성 향상이다. 탄성률(모듈러스) 수치가 클수록 아스팔트의 강성이 크다는 것을 의미한다.

탄성률은 하중에 대한 변형량의 비율로서 아스팔트와 같은 점탄성 재료의 변형성을 파악하는 데에 중요한 기계적 특성이 다.<sup>19</sup> 상온 또는 소성변형 측정온도인 60 °C 근처에서는 낮은 탄성률을 보일 경우 하중에 의한 변형이 커지므로 소성변형이

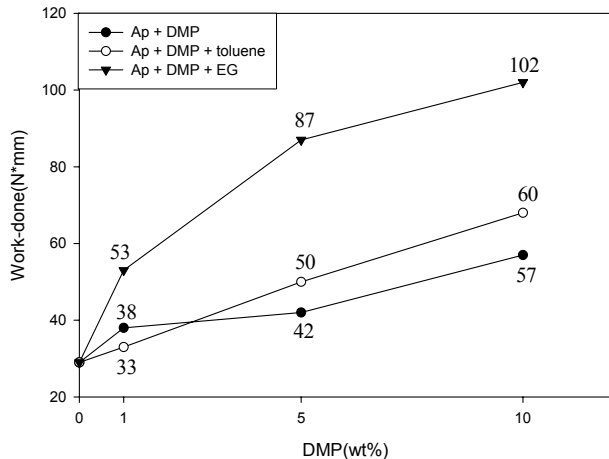


Figure 4. Work-done of DMP-modified asphalt, depending on DMP content in asphalt.

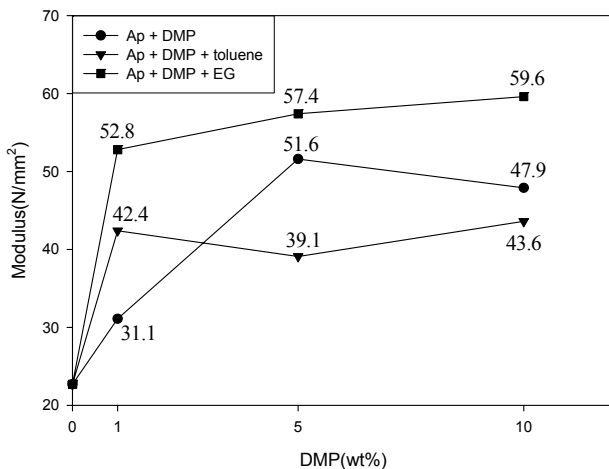


Figure 5. Modulus of DMP-modified asphalt, depending on DMP content in asphalt.

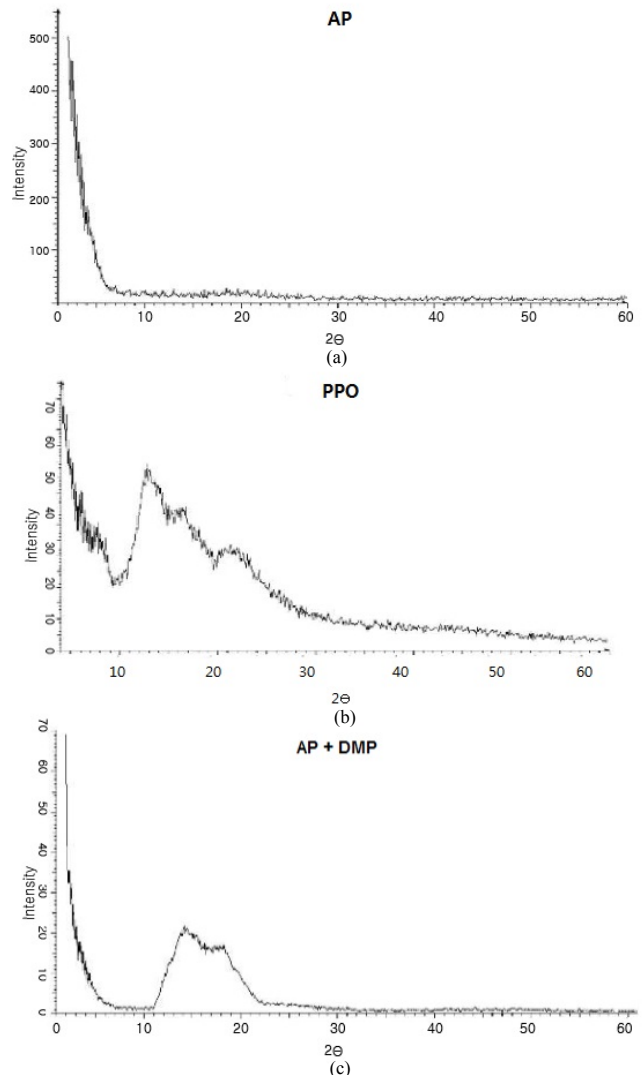


Figure 6. X-ray diffraction curves of (a) neat asphalt, (b) PPO, (c) DMP-modified asphalt.

쉽게 발생할 수 있다. 그러나 저온 또는 아스팔트 유리전이온도( $T_g$ )인  $-22\text{ }^\circ\text{C}$  근처에서는 높은 탄성률을 보일 경우 하중에 의한 변형이 작아 저온균열이 발생될 수 있다.<sup>19</sup>

Figure 5는 DMP 개질아스팔트의 탄성률 변화를 나타내고 있다. DMP가 들어가 있지 않은 순수아스팔트의 탄성률은  $22.7\text{ N/mm}^2$ 이었다. DMP만 1% 첨가된 경우보다 DMP가 톨루엔과 함께 또는 에틸렌글리콜과 함께 사용된 경우에 탄성률은 더욱 크게 나타났다. 그 증가 비율은 각각 55%, 112% 그리고 264%이었다. 탄성률은 인장강도와 관계가 깊다. DMP가 톨루엔과 함께 또는 에틸렌글리콜과 함께 사용된 경우에 탄성률은, 인장강도에서처럼 DMP함량 1%에서부터 크게 상승하였으나 DMP만 첨가된 경우에는 DMP함량 5%에서 크게 상승하였다. 그리고 모든 경우에 인장강도나 신장률에서처럼 5%에서부터 등고선을 나타내었다. 일반적으로 열가소성 고분자 개

질아스팔트에서는 저온에서 높은 스티프네스를 보인다.<sup>19</sup> 이러한 탄성률의 증가는 열가소성 고분자를 아스팔트 개질제로 사용할 경우에 약점이 될 수 있다.

DMP로 부터의 PPO 내부중합의 실체와 존재유무를 알아보기 위하여 순수아스팔트, 실험실에서 합성한 PPO 그리고 DMP와 에틸렌글리콜이 10% 첨가된 개질아스팔트에 대해 X-선 회절 실험을 행하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)는 순수아스팔트 회절곡선이다. 결정 피크(peak)가 없는 것으로 보아 100% 비결정성 구조임을 알 수 있다. Figure 6(b)는 반응기에서 합성된 PPO의 회절곡선으로 피크가 있으나 그 끝이 날카롭지 않은 것으로 보아 PPO는 준결정성 고분자이고 그 결정화도는 Sigma plot으로 측정하여 계산한 결과 35%이며 특징피크는  $2\theta = 13^\circ$ 인 것으로 나타났다. Figure 6(c)는 DMP가 첨가되어 아스팔트 내부에서 중합반응하여 PPO가 생성된 개질아스팔트의 X-선 회절곡선이다. Figure 6(c)는 Figure (a)와 (b)를 합쳐놓은 모양이며 비결정성 아스팔트에 의해 피크의 크기가 감쇄되었지만 위치는 PPO의 전형 피크( $2\theta = 13^\circ$ )가 있는 것으로 보아 아스팔트에 DMP가 첨가되어 아스팔트 내의 금속과 아민화합물에 의해 PPO의 내부중합이 이루어져 아스팔트 안에 PPO가 생성되었음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

DMP가 톨루엔과 함께 첨가되면 DMP만 첨가된 경우보다 티네시티와 터프네스가 증가하였다. 그렇지만 신장률과 스티프네스는 감소하였다. 그러나 DMP가 에틸렌글리콜과 함께 사용된 경우에는 신장률 또한 증가하였다. 특히 티네시티와 터프네스는 두 배 가량 증가하였다. 극성이 낮은 톨루엔은 DMP만 사용한 경우보다 아스팔트를 더욱 딱딱하게(탄성이 감소) 만드는 것을 알 수 있고, 반면에 극성이 높은 에틸렌글리콜은 DMP와 함께 아스팔트를 더욱 강하고 탄성이 있게 만드는 것을 알 수 있다. 이는 에틸렌글리콜(용해도상수  $17.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )은 극성이 높으면서 또한 DMP(용해도상수  $17.8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )와 용해도가 비슷하여 DMP를 잘 용해시켜 에틸렌글리콜과 비슷한 용해도를 갖는 아스팔트(용해도상수  $17.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )에 널리 잘 분산시켜주기 때문이다. 아스팔트 내부에 균일하게 분산된 DMP는 외부로부터 반응촉매가 투입되지 않아도 아스팔트 내에 존재하는 금속과 아민화합물, 주변 공기 중의 산소에 의해 PPO로 중합이 되고, 이 중합된 열가소성 고분자인 PPO가 이 고분자의 특성인 강인성을 아스팔트에 부여한 결과 개질된 아스팔트의 물성이 향상되었다.

#### 참 고 문 헌

1. P. Yang, Q. Cong, and K. Liao, "Application of Solubility Parameter Theory in Evaluating the Aging Resistance of Paving Asphalts", *Petroleum Science and Technology*, **21**, 1843 (2007).
2. B.V. Kok and N. Kuloglu, "The Effects of Different Binders on Mechanical Properties of Hot Mix Asphalt", *International Journal of Science & Technology*, **2**, 1 (2007).
3. J. Read and D. Whiteoak, "The Shell Bitumen Handbook", Shell, London, 2003.
4. X. Lu and U. Isacson, "Compatibility and Storage Stability of SBS Copolymer Modified Bitumen", *Materials and Structures*, **30**, 618 (1997).
5. G. Wen, Y. Zhang, Y. Zhang, K. Sun, and Z. Chen, "Vulcanization Characteristics of Asphalt/SBS Blends in the Presence of Sulfur", *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 989 (2001).
6. J.S. Chen and C.C. Huang, "Fundamental Characterization of SBS-modified Asphalt Mixed with Sulfur", *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 2817 (2007).
7. A. Adedeji, T. Grunfelder, F.S. Bates, and C.W. Macosko, "Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer: Structures and Properties", *Polymer Engineering and Science*, **36**, 1707 (1996).
8. J.H. Collins and M.G. Boulidin, "Long and Short Term Stability of Straight and Polymer Modified Asphalts", *Rubber World*, **206**, 32 (1992).
9. P. Jew, J.A. Shimizu, M. Svazic, and R.T. Woodhams, "Polyethylene-Modified Bitumen for Paving Applications", *Journal of Applied Polymer Science*, **31**, 2685 (1986).
10. G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna, and L. Zanzotto, "Asphalt Modification with Different Polyethylene-Based Polymers", *European Polymer Journal*, **41**, 2831 (2005).
11. O. Gonzalez, M.E. Munoz, A. Santamaria, M. Garcia-Morales, F.J. Navarro, and P. Partal, "Rheology and Stability of Bitumen/EVA blends", *European Polymer Journal*, **40**, 2365 (2004).
12. N.F. Ghaly, "Preparation and Evaluation of Special Hot Mix Asphalt for Steel Bridge Paving", *World Journal Chemistry*, **3**, 17 (2008).
13. A. Ait-Kadi, B. Brahim, and M. Bousmina, "Polymer Blends for Enhanced Asphalt Binders", *Polymer Engineering and Science*, **36**, 1724 (1996).
14. J.E. Lasch, U.S. Patent, 6677028(2004).
15. I. Halahmi, U.S. Patent, 2010-0080659
16. A.S. Hay, "Polymerization by Oxidative Coupling: Discovery and Commercialization of PPO and Noryl Resins", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 505 (1998).
17. J.S. Yeo, K.H. Chung, Y.K. Hong, "Polymerization of PPO in Heterogeneous System", *Journal of Applied Polymer Science*, submitted.
18. F.W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", Wiley Interscience, New York, 1984.
19. F.L. Roberts, T.W. Kennedy, "Hot Mix Asphalt Materials", NCAT, Lanham, 1996.