



# Emulsification of Asphalt Modified with Styrene Butadiene Rubber (SBR) and Styrene Butadiene Styrene (SBS); 1) Phase Stability Behavior and 2) Physical Properties

Eun-Kyoung Lee<sup>†</sup>

Department of Pharmaceutical & Biomedical Engineering, Cheongju University, 298 Daeseong-ro, Cheongwon-gu, Chungbuk 28503, Republic of Korea

(Received November 6, 2019, 1st Revised November 18, 2019, 2nd Revised November 28, 2019, Accepted November 29, 2019)

**Abstract:** In this work, styrene butadiene rubber (SBR) and styrene butadiene styrene (SBS) were used to modify asphalt, resulting in SBR- and SBS-modified asphalt, respectively. The two modified asphalts were emulsified with a nonionic emulsifier (Span 60) and cationic emulsifiers (ID, DDA) and their phase stabilization was investigated via particle size, Zeta potential, and flow behavior analysis. With increasing amount of the mixed emulsifier, the particle size decreased, leading to an increase in viscosity. The shear thinning behaviors and Zeta potential values ranging from 35-65 mV were determined and remained considerably stable. In addition, the adhesion strength and compression strength of the SBR-and SBS-modified asphalt emulsion were evaluated via surface free energy examination. The remarkable adhesion and compression strengths were estimated when 5 phr ID and 6 phr DDA were added to the emulsified asphalt modified with SBR and SBS. Therefore ID and DDA, the two cationic surfactants, played significant roles in improving the dispersion and interfacial adhesion strength, resulting in the improved adhesion and compression strength of the emulsified asphalts modified with SBR and SBS.

**Keywords:** phase stabilization, SBR-modified asphalt emulsion, SBS-modified asphalt emulsion, shear thinning, Surface free energy

## Introduction

아스팔트<sup>1</sup>는 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소, 수지 그리고 아스팔텐 등으로 구성되어 있어 점탄성과 결합성질이 우수하여 도로 포장용으로 사용되고 있다. 그러나 아스팔트는 반복 하중에 의해 발생하는 피로균열과 온도변화로 유발되는 저온 균열 및 박리현상이 발생하고 이 박리현상은 여러 경계조건에 따라 소성변형, 포트홀, 라벨링 및 균열 등 여러 형태의 도로 파손으로 진행된다. 아스팔트는 고온에서 연성의 성질로 변하여 소성변형이 발생되고 저온에서는 취성의 성질로 변하여 균열이 발생된다. 그러므로 이와 같은 아스팔트의 문제점을 해결 하고자 고분자를 첨가하여 아스팔트를 개질<sup>2</sup>시킨다. 이러한 고분자 개질제로는 SBR (Styrene Butadiene Rubber), SBS (Styrene Butadiene Styrene), PE (Polyethylene), 페타이어 분말(Crumb rubber) 등이 있다. 아스팔트에 고분자 개질제를 첨가하면 아스팔트 분자구조의 변화를 가져와 유연학적 물성이 변하게 되고 아스팔트는 고온에서는 단단하고 저온에서는 탄성요소가 증가되어 유연성이 향상되어 소성변형과 균열

을 방지하는데 큰 효과<sup>3</sup>를 보인다. SBS는 국내에서 가장 많이 사용되는 개질제로 일반 아스팔트에 비해 영구 변형 및 균열에 대한 저항성이 우수하다. SBR은 침입도를 저하시키고 연화점을 증가시켜 신장률을 증가시키고 점착성 및 응집력을 향상시킨다.

한편 기존 아스팔트 도로의 유지보수 방법에는 기존 포장에 심각한 파손이 발생했을 경우에는 절삭 후 재포장을 하는 방법이 있고, 심각한 파손이 발생하기 전 초기 또는 중간 파손단계에 적용하는 절삭 후 덧씌우기의 표면처리공법<sup>4</sup>이 있다. 표면처리 공법에 주로 사용하는 아스팔트 바인더는 컷백 아스팔트와 유화 아스팔트를 사용한다. 컷백 아스팔트는 아스팔트와 휘발성이 큰 용제를 혼합하여 제조한 것으로 적절한 점도와 뛰어난 침투성을 가지고 있어 표면에 도포하여 침투하면 빠른 도막 형성과 우수한 점착성을 보인다. 그러나 휘발성 용제의 유해성분, 인화성과 폭발성의 위험이 존재하여 현재 사용량이 감소하고 있다. 이에 반해 유화 아스팔트는 상온에서 직류 아스팔트를 가열하지 않고 상온에서 사용할 수 있도록 아스팔트를 미립자로 만들어 물속에 분산시킨 것으로 물과 아스팔트가 분리되지 않도록 유화제를 가하여 고속으로 혼합하여 제조한다. 유화제는 친수기와 소수기를 모두 가진

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [eklee@cju.ac.kr](mailto:eklee@cju.ac.kr)

물질로서 아스팔트 입자가 물에 분산될 수 있도록 작은 물방울 형태를 만들어 아스팔트와 물의 표면장력을 낮추어 준다. 이와 같은 유화 아스팔트는 가열 아스팔트와 비교하여 이산화탄소가 발생하지 않으며 고온으로 가열하지 않기 때문에 지구 온난화, 에너지 가격 상승, 온실가스 감축 및 다양한 환경 규제에 적합한 기술로 이에 대한 연구<sup>5</sup>의 관심이 커지고 있다. 그러나 유화 아스팔트는 물이 분산매이기 때문에 외부환경적인 요인으로 인해 균열이 쉽게 발생하여 내구성 및 안정도가 떨어진다.<sup>4,5</sup> 또한 유화제를 사용하여 입자의 크기가 일정하지 않을 뿐만 아니라 입자의 분포도가 넓어 방수성 및 내수성이 떨어지고 기존의 컷백 아스팔트보다 접착력이 떨어진다<sup>6</sup>. 그러므로 유화 아스팔트로 덧씌우기를 하면 고형분이 낮아 도로 포설 후, 도막 두께 형성이 용이하지 않고, 표층과 기층의 접착성능 저하로 인하여 박리와 포트홀 등의 포장파손이 증가하고 있는 실정이다. 또한 유화 아스팔트와 골재들을 블렌딩 할 경우 상분리가 발생하는 문제점이 생기므로 도로 포장 시에는 유화 아스팔트를 기존 균열이 발생된 포장도로에 1차 도포 후, 바로 골재를 투입하고 다시 유화 아스팔트를 도포하는 공법인 더블 칩실 공법<sup>7</sup>을 사용해야 하는 불편함이 발생한다. 그러므로 고분자 첨가제인 SBR 라텍스와 EPD(수분산 예폭시), PU (Polyurethane) 등을 유화 아스팔트에 후 첨가하여 내수성 및 접착력을 향상시킨 연구<sup>8</sup>들을 진행하고 있다. 그러나 첨가된 고분자들은 유화 아스팔트와 대부분 상용성이 떨어지고 일부만 상용성을 보인다. 게다가 첨가된 양만큼 기계적 물성을 발휘 못하는 경우가 발생하며 유화 아스팔트에 고분자 첨가제들을 후 첨가해야 하는 공정의 불편함이 생긴다.

그러므로 본 연구에서는 아스팔트에 SBR과 SBS를 분산시켜 아스팔트를 먼저 개질하고, 이 개질 아스팔트에 양이온계와 비이온계 유화제를 혼합사용하고, 반전 유화법을 활용하여 고분자 첨가제의 후 첨가 공정이 없는 O/W형 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트를 제조하였다. 입자크기 및 전단속도에 따른 점도 변화인 유변학적 거동 그리고 제타 전위값을 통하여 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트의 상안정성을 규명하였으며 개질 유화 아스팔트의 접착강도와 압축강도를 향상시킨 요인을 표면 자유에너지와의 관계를 통하여 고찰하였다.

## Experimental

### 1. 재료

Asphalt는 SK Co.의 침입도가 5인 AP-5를 사용하였으며, 아스팔트 개질제로는 R. I. Tech Co.의 SBR (Styrene-Butadiene Rubber) 첨가제, SBS (Styrene-Butadiene-Styrene) 첨가제를 사용하였다. 비이온 유화제로 Junsei Chemical Co.의 비이온 계면활성제인 Sorbitan monolaurate (Span 20), Sorbitan

monostearate (Span 60) 및 Sorbitan monooleate (Span 80)를 사용하였다. 양이온 유화제는 대정화학(주)의 Imidazole (ID)을 사용하였고, Aldrich Co.의 OA (Octyl Amine), Junsei Chemical Co.의 DA (Dodecyl Amine), DDA (Dimethyl Dodecyl Amine)을 사용하였다. 촉매는 Junsei Chemical Co.의 염산을 사용하였다. 분산상으로 1차 증류수를 사용하였다.

### 2. 개질 유화 아스팔트 제조

아스팔트에 SBR 및 SBS 첨가제를 분산시켜 1차적으로 개질 아스팔트를 제조하였다. 비이온 유화제 Span 20, Span 60 및 Span 80와 양이온 유화제 ID 및 DDA을 일정비율로 각각 첨가하여 일정한 속도로 교반시킨 후, 증류수를 첨가하면서 교반하여 연속상을 유상에서 수상으로 역전시키는 방법인 반전유화법을 활용하여 개질 유화 아스팔트를 제조하였다. Table 1에 사용된 유화제의 종류와 그 함량을 나타내었다.

### 3. 입자 크기 흐름 특성

SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트의 입자크기는 Particle size analyzer (Tar-3, Otsuka Co, Japan)로 측정하였고, 시료는 증류수로 500배 희석시켜 cell에 넣고 light scattering 방법에 의하여 측정하였다. 그리고 유변학적 특성을 고찰하기 위하여 원판형 레오미터인 Rheolab MC100을 사용하여 평형 플레이트 간격을 0.5 mm로 하고 30°C에서 전단속도를 변화시키면서 점도를 측정하였다.

**Table 1.** The Composition of Emulsifiers for SBR-Modified and SBS-Modified Asphalt Emulsion

Sample	Asphalt	H <sub>2</sub> O	Emulsifier			unit (phr)
			Span 60	ID	DDA	
SBR-SID4	100	60	5	4	-	
SBR-SID5	100	60	5	5	-	
SBR-SID6	100	60	5	6	-	
SBR-SID7	100	60	5	7	-	
SBR-SDD4	100	60	5	-	4	
SBR-SDD5	100	60	5	-	5	
SBR-SDD6	100	60	5	-	6	
SBR-SDD7	100	60	5	-	7	
SBS-SID4	100	60	5	4	-	
SBS-SID5	100	60	5	5	-	
SBS-SID6	100	60	5	6	-	
SBS-SID7	100	60	5	7	-	
SBS-SDD4	100	60	5	-	4	
SBS-SDD5	100	60	5	-	5	
SBS-SDD6	100	60	5	-	6	
SBS-SDD7	100	60	5	-	7	

#### 4. 제타전위 측정

제타전위 측정은 Potal ESL-Z (Otsuka Co, Japan)를 사용하여 실온에서 전기영동 속도를 측정하였고, 제타전위는 다음 Helmholtz-Smoluchowski식에 대입하여 구하였다.

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta i}{4\pi\eta\lambda}$$

여기에서  $\mu$ 는 전기영동속도,  $\varepsilon$ : 유전율,  $i$ : 전류값,  $\lambda$ : 비전도도,  $\eta$ : 점도,  $\zeta$ : 제타전위를 각각 나타낸다. ZetaMeter에 시료용액을 주입하고 일정 전류를 가하게 되면 전하에 의하여 시료의 전기영동속도가 구해지고 정해진  $\varepsilon$ ,  $i$ ,  $\eta$ , 및  $\lambda$ 의 관계에 의하여 zeta potential ( $\zeta$ ) 값을 구하였다.

#### 5. 팽윤도 측정

SBR 개질 유화 아스팔트와 SBS 개질 유화 아스팔트를 20 mm×20 mm×2 mm로 도포하여 상온에서 18시간 동안 건조하여 증류수에 48시간 동안 침지시킨 후, 표면에 묻어 있는 물을 제거하고 무게를 측정하였으며, 아래의 식을 이용하여 팽윤도를 계산하였다.

$$\% \text{ Swelling} = \frac{(W - W_0)}{W_0} \times 100$$

여기에서,  $W_0$ 은 건조된 개질 유화 아스팔트의 무게이며  $W$ 은 침지 후 개질 유화 아스팔트의 무게이다.

#### 6. 표면 자유에너지 측정

SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트의 표면장력을 구하기 위하여 표면장력을 알고 있는 증류수와 diiodomethane과 유화 아스팔트간의 접촉각을 sessile drop 방법<sup>9</sup>으로, SEO 300A model SEO Co.을 사용하여 측정하였다.

#### 7. 기계적 특성

SBR 개질 유화 아스팔트와 SBS 개질 유화 아스팔트의 접착강도 및 압축강도를 측정하기 위하여 KS 3705 규격에 따라 시편을 만들어 UTM (Universal Testing Machine, Lloyd)을 사용하였다. 이 때, crosshead speed는 250 mm/min 조건에서 측정하였다.

## Results and Discussion

### 1. SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트의 상안정성 및 유변학적 거동

#### 1.1. 상안정성

유화 아스팔트는 열역학적으로 불안정하기 때문에 시간이 경과함에 따라 입자 상호간 정전기력, van der Waals 힘을 비롯한 콜로이드 힘과 브라운 운동 등에 의한 확산으로 응집, 크림화 그리고 합체가 발생하여 상분리가 발생한다.<sup>10,11</sup> 즉 브라운 운동을 통해 입자간 상호작용을 하고 이 작용은 입자간 거리에 의존하게 되며 계의 안정성 또는 응집을 결정하는 중요한 요인이 된다. 그러므로 유화 안정성을 갖는 유화 아스팔트를 제조하기 위하여 입자간 정전기적 반발력을 고려해야 한다. 입자 주위에 흡착층이 형성되어 van der Waals 인력에 의해 응집이 일어날 수 있는 거리에 있는 입자들이 서로 근접하지 못하고 응집 및 합체의 발생을 최소화하여 상안정성을 향상시킬 수 있다. 비이온계 유화제 Span 80을 사용하여 유화한 결과 불안정한 상거동을 보였고, Span 60을 사용한 결과 안정한 상을 보였다. 그러므로 비이온계 유화제 Span 60과 양이온계 유화제 ID 및 DDA를 혼합 사용하여 유화 아스팔트를 제조하였다. 상안정성에 영향을 미치는 요인 중 pH를 들 수 있는데 아스팔트를 유화시킬 경우 pH 7이하에서 안정한 상을 얻을 수 있다.<sup>12</sup> 그러므로 본 연구에서 염산을 사용하여 개질 유화 아스팔트의 pH를 5.5로 고정시킨 결과 모두 안정한 상거동을 보였다. 이 조건에서 개질 아스팔트 입자를 물에 분산시킬 경우, 유화제가 물과 아스팔트 계면에 가장 효과적으로 흡착이 일어나 입자 응집에 필요한 활성화 에너지를 크게 하여 입자간 접근<sup>13</sup>을 어렵게 함으로써 입자간 응집을 최소화하여 안정한 상거동을 보이는 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트를 제조할 수 있었다. 또한 비이온 유화제로 Span 60과 양이온 유화제 ID 및 DDA는 계면에 흡착하여 표면장력을 감소시켜 작은 입자 크기 형성에 필요한 에너지를 낮추고 계면에 막을 형성함으로써 입자들의 응집을 방해<sup>13</sup>하여 상분리를 억제하는 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 즉 친수성, 소수성 성질이 다른 두 계면에 비이온과 양이온 혼합 유화제를 사용함으로써 더 조밀하고 강한 분자간 혼합층이 형성됨으로써 입체장에 반발력이 입자간의 인력보다 큰 값<sup>14</sup>을 가지므로 다른 입자의 근접을 입체적으로 방해하여 응집을 방해함으로써 상 안정도가 향상된 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트를 제조할 수 있었다.

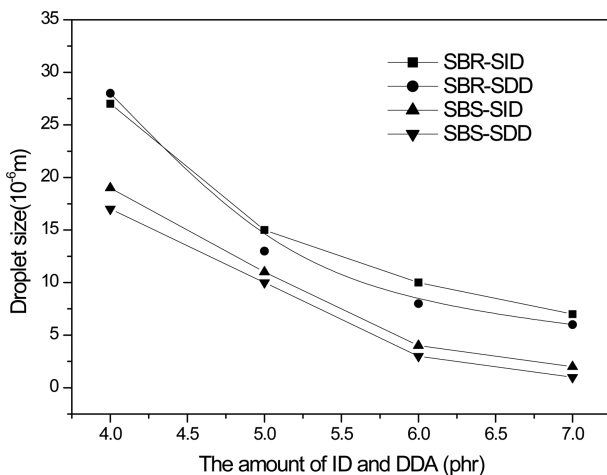
#### 1.2. 유변학적 특성

물에 분산되어 있는 아스팔트 입자들은 브라운 운동에 의하여 충돌하고 합쳐지며, 입자간 충돌 시에 상호작용에 의하여 상거동이 결정<sup>15</sup>되게 된다. 유화 아스팔트는 일반적으로 평형계이기 때문에 일정시간이 경과하면 입자간 상호작용으로 응집계를 형성하게 된다. 유화 아스팔트의 불안정성<sup>18</sup>은 크림화, 응집 및 합체와 밀접한 관계가 있다. 입자 크기가 작을수록 활발한 브라운 운동을 하기 때문에 입자 침강속도가 늦어지게 되고 균일한 농도 분포로 안정한 계를 유지할 수 있다. 그

러나 물에 분산되어 있는 입자간 충돌이 빈번하게 발생되면 응집이 발생되어 큰 입자가 생성되고 이에 침강속도가 커지고 안정성은 감소되어 상분리가 발생된다.

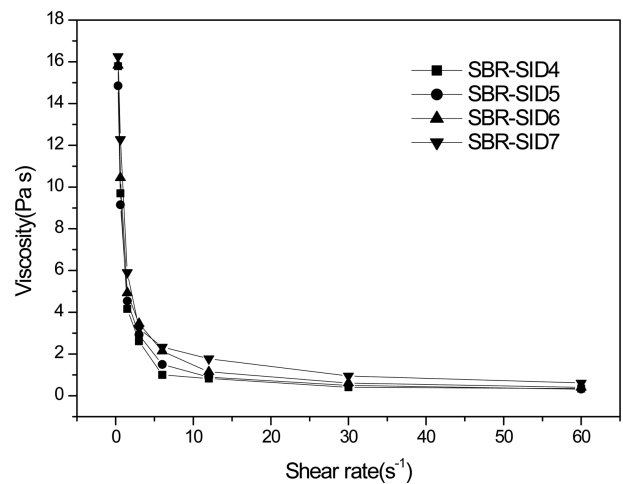
Figure 1은 양이온 유화제인 ID와 DDA 양에 따른 개질 유화 아스팔트의 입자크기 결과를 나타낸 것이다. SBR 개질 유화 아스팔트 그리고 SBS 개질 유화 아스팔트 모두 ID와 DDA의 양이 증가함에 따라 입자크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 한 분자 내에 친수성 부분과 친유성 부분을 동시에 갖는 유화제가 물과 아스팔트 계면에 흡착하여 계면의 자유에너지를 낮추고 개질 아스팔트 입자를 물에 분산이 잘 되도록 입자 크기가 작아진 것으로 판단된다. 또한 SBR 개질 유화 아스팔트인 경우 DDA 유화제를 사용한 경우가 ID 유화제를 사용한 경우보다 더 작은 입자크기를 갖는 것을 알 수 있다. 반면에 SBS 개질 유화 아스팔트인 경우는 DDA 유화제를 사용한 경우가 더 작은 입자 크기를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 SBR 개질 아스팔트는 Span 60과 ID가 SBS 개질 아스팔트는 Span 60과 DDA가 아스팔트와 물의 계면에 보다 효과적으로 흡착하여 더 조밀하고 강한 분자간 혼합층<sup>16</sup>을 형성시켜 아스팔트 입자크기를 보다 작게 분산시킨 것으로 판단된다. 입자 크기가 작은 유화 아스팔트 입자는 침강 또는 부유현상을 감소시키고 이에 크립화 속도도 감소되어 보다 안정한 상거동을 나타내며 이와 같은 개질 유화 아스팔트는 저장안정성 또한 높을 것으로 예상된다.

액체 중에 미립자를 분산시키면 미립자들이 결합되어 응집체를 형성하여 내부에서 부동화가 발생하여 분산계의 점도가 증대<sup>17</sup>한다. Figure 2와 Figure 3은 ID DDA 첨가량에 따른 SBR 개질 유화 아스팔트의 전단속도에 따른 점도 결과를 나타내었다. 제시된 바와 같이 ID 및 DDA 유화제의 양이 증가함에 따라 점도가 증가하는 것을 알 수 있다. 유화제의 농도가 증가함에 따라 입자크기가 작아지게 되고, 이 입자크기는

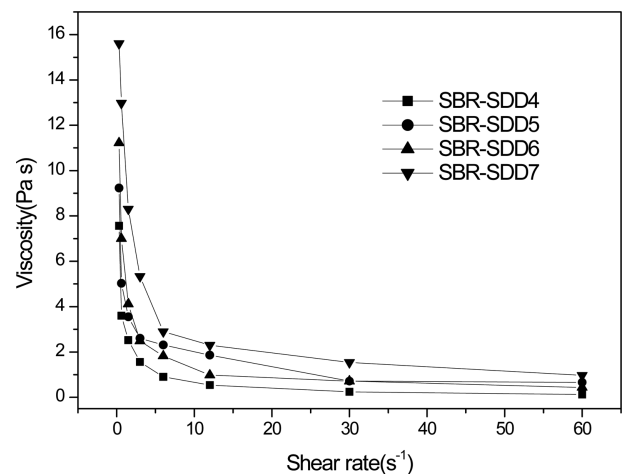


**Figure 1.** Effect of the amount of Span 60, ID and DDA on droplet size of the SBR-modified and SBS-modified asphalt emulsion.

유화 아스팔트 점도에 영향을 미친다.<sup>18</sup> Figure 1의 결과로부터 ID 및 DDA 양이 증가함에 따라 입자크기가 감소함을 확인하였고 이에 점도도 높게 나타난 것으로, 유화제의 농도가 증가함에 따라 계면내의 미셀 형성이 많아지고 이 응집력이 증가하게 되어 점도가 증가하게 되는 것이며, 입자크기가 감소되면 입자들 사이의 평균거리가 감소되고 이에 따라 점도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 마찬가지로 Figure 4와 Figure 5는 ID 및 DDA 유화제의 양이 증가함에 따라 SBS 개질 유화 아스팔트 계면내의 미셀 형성과 입자 사이의 평균거리가 감소되어 점도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 SBR 개질 유화 아스팔트와 SBS 유화 아스팔트 모두 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 거동<sup>19</sup>을 나타냄을 각각 Figure 2와 Figure 3 그리고 Figure 4와 Figure 5를 통해 각각 확인할 수 있다. 이는 Barnes의 실험 결과<sup>20</sup>와

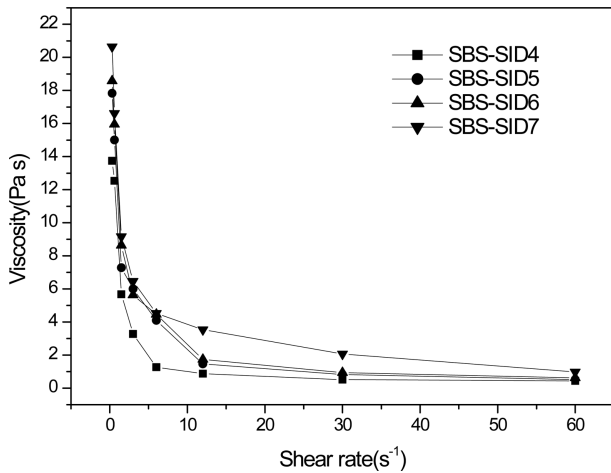


**Figure 2.** Effect of shear rate on viscosity according to the increase of the amount of ID for the SBR-modified asphalt emulsion.



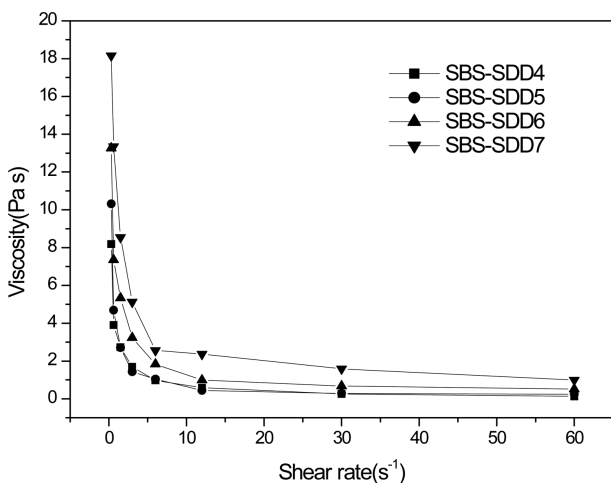
**Figure 3.** Effect of shear rate on viscosity according to the increase of the amount of DDA for the SBR-modified asphalt emulsion.





**Figure 4.** Effect of shear rate on viscosity according to the increase of the amount of ID for the SBS-modified asphalt emulsion.

일치하는 것으로 shear thinning는 등은 가역적 졸-겔 변화를 의미하며 유변학적 입장에서 볼 때, shear thinning 현상은 등은 상태에서 변형을 가함으로써 겔보기 점도가 일시적으로 저하하는 것으로 액체 중에 미립자를 분산시키면 응집체가 형성되어 독립된 운동성이 없어지고 그 내부에서 일부의 분산매가 부동화 되기 때문에 분산계의 점도가 증대한다. 그러나 일반적으로 이와 같은 입자간 인력은 강한 결합이 아니기 때문에 높은 전단속도로 쉽게 파괴되며, 낮은 전단속도에서는 다시 가역적으로 입자간 결합이 형성된다. 그러므로 응집 분산계는 전단속도가 증대하면 점도가 감소하는 shear thinning 거동을 보이면서 상안정성을 나타낸다고 할 수 있기 때문에 본 연구에서 제조한 개질 유화 아스팔트는 모두 안정하다고 해석할 수 있다.

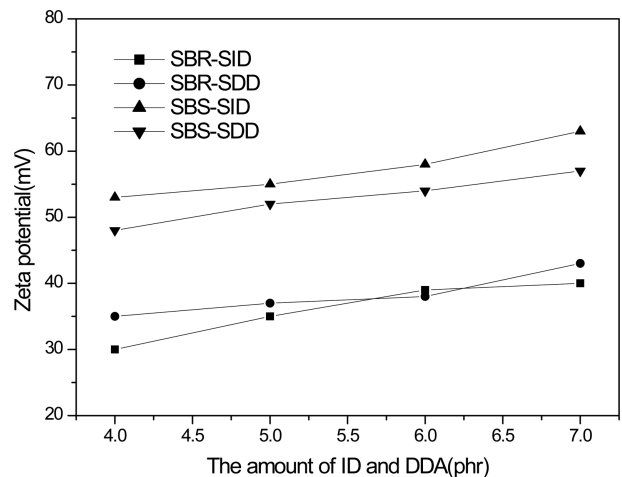


**Figure 5.** Effect of shear rate on viscosity according to the increase of the amount of DDA for the SBS-modified asphalt emulsion.

### 1.3. 제타전위 특성

LVO 이론<sup>21</sup>은 Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek가 제시한 콜로이드계의 분산 안정성에 관한 이론으로서, 분산과 응집은 전하를 띤 두 개의 콜로이드 입자가 접근하여 전기 이중층이 중첩될 때 발생하는 정전기적 반발력과 London-van der Waals 인력의 합인 포텐셜 에너지 곡선의 형태로 결정된다. 제타전위<sup>22</sup>는 계면에 고정되는 이온층과 용액 내부의 전위차로써, 분산되어 있는 입자는 그 주위에 계면전하를 중화하기 위해 존재하는 반대부호를 가진 이온과 소량의 동일한 전하를 지닌 전기 이중층을 형성한다. 제타전위는 콜로이드계의 분산과 응집을 나타내는 지표로서 이용되고 있는데, 콜로이드 입자의 분산과 응집은 제타전위 값으로 결정되는 반발 퍼텐셜 에너지와 London-van der Waals 인력 퍼텐셜에 의존한다. 따라서 제타전위 절대값이 증가하면 입자사이의 반발 퍼텐셜 에너지가 강하게 작용하여 분산하게 되고 반대로 제타전위 절대값이 0에 가까워지면 입자사이의 인력 퍼텐셜 에너지가 증가되어 응집하기 쉽게 된다. 따라서 제타전위는 콜로이드 입자의 분산 안정성의 척도로 사용<sup>23</sup>될 수 있다.

Figure 6은 Span 60과 각각 ID와 DDA를 변량 첨가하여 제조한 SBR 개질 유화 아스팔트와 SBS 개질 유화 아스팔트의 제타전위( $\zeta$ )가 30 mV~63 mV 범위의 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. 용액화 시킨 SBR와 SBS를 각각 아스팔트 바인더에 분산시켜 유화제를 첨가하여 제조한 유화 아스팔트내에 포함된 SBR과 SBS의 양은 소량이다. 그러므로 SBR과 SBS 제조시 사용된 음이온 유화제의 전위값보다는 본 연구에서 개질 유화 아스팔트를 유화시키기 위해 첨가된 양이온 유화제의 영향으로 제타전위 값이 양의 값이 나온 것으로 판단된다. Genovese와 Lozano에 의하면 입자들이 30 mV 이상의 제타전위의 값을 가질 경우에 입자간의 반발력<sup>24</sup>이 증가하여 안정한 거동을 보인다고 하였다. 그러므로 본 연구에서 제조한 개질 유화 아스팔트의 제타전위 값이 모두 30 mV 이상을 나타



**Figure 6.** Effects of the amount of ID and DDA on zeta potential of SBR-modified and SBS-modified asphalt emulsion.

내기 때문에 안정하다고 해석할 수 있다. 특히, SBR 개질 유화 아스팔트인 경우 DDA 유화제를 사용한 경우가 ID 유화제를 사용한 경우보다 큰 제타전위 값을 보였다. 반면에 SBS 개질 유화 아스팔트인 경우에는 ID 유화제를 사용한 경우가 더 큰 제타 전위값을 보였다. 이는 각각 DDA, ID가 SBR과 SBS가 분산된 아스팔트 바인더 입자표면에 흡착되어 생성되는 반발작용 효과 뿐만 아니라 입자주위에 흡착층이 둘러싸여 입체장애 안정화 효과<sup>25</sup>가 크게 작용하여 입자 접근에 대한 장벽 즉, 활성화 에너지가 높아 입자의 응집을 방해하여 안정한 거동을 보이는 것으로 해석할 수 있다. 또한 전반적으로 SBS 개질 유화 아스팔트가 SBR 개질 유화 아스팔트보다 높은 제타전위 값을 보이는 것을 알 수 있다. 높은 제타전위 값을 보이는 것은 높은 에너지 장벽으로 입자의 응집에 필요한 활성화 에너지가 큰 값을 갖게 되기 때문에 입자간의 근접이 용이치 않아 SBS 개질 유화 아스팔트가 보다 안정한 상거동을 보이는 것으로 해석할 수 있다. 이 결과로부터 SBR 개질 유화 아스팔트를 제조하기 위해서는 양이온계 유화제로 DDA 유화제를 SBS 개질 유화 아스팔트를 제조하기 위해서는 ID 유화제가 보다 효과적임을 확인할 수 있었다.

## 2. 기계적 물성

### 2.1. 팽윤도

유화 아스팔트는 물이 분산매이기 때문에 외부의 습기와 수분을 쉽게 흡수하는 취약점을 가지고 있어 기계적 물성이 떨어지는 문제점이 있다. Figure 7에서 제시된 바와 같이 ID 및 DDA 유화제 첨가량이 증가함에 따라 팽윤도가 감소하였다. 이는 유화제 첨가량이 증가함에 따라 개질 아스팔트 입자가 더 작은 크기로 물에 분산되어 있으며 유화 아스팔트 내의 SBR과 SBS 입자는 연속적인 고분자 막으로 변화하며 이 고분자 막은 수분이 증발한 후 아스팔트 입자를 감싸게<sup>2</sup> 되므로 낮은 팽윤도 값을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 또한 SBR 개질 유화 아스팔트의 팽윤도가 SBS 개질 유화 아스팔트보다 낮게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 유화 아스팔트 내의 SBR 입자와 아스팔트 입자가 더 강하게 결합되어 균열이 최소화 되어 팽윤도가 감소된 것으로 해석할 수 있다.

### 2.2. 표면자유에너지 및 기계적 물성

Fowkes은 표면 에너지에 관한 다음과 같은 식을 제안<sup>26</sup> 하였다.

$$\gamma_s = \gamma_s^L + \gamma_s^{SP}$$

여기에서  $\gamma_s$  은 표면 자유에너지,  $\gamma_s^L$  는 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며  $\gamma_s^{SP}$  는 물리적 상호작용 (Debye 및 Keesom 인력에 대한 van der Waals, 그리고 수소결합)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

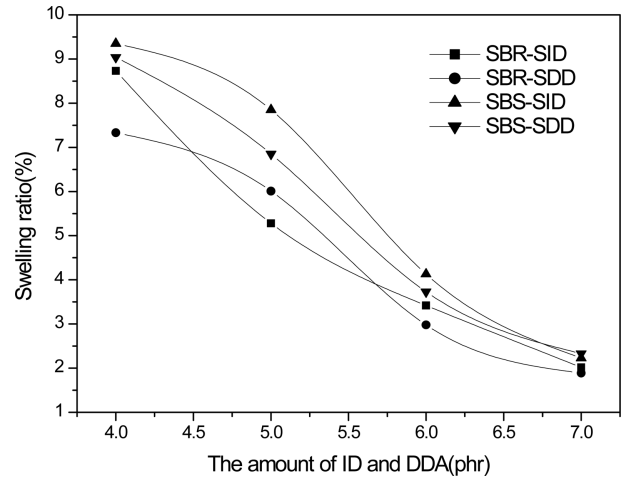


Figure 7. Effects of the amount of ID and DDA on swelling ratio of SBR-modified and SBS-modified asphalt emulsion.

고체표면상에서 극성과 비극성의 액체를 사용하여 얻은 접촉각을 Owens와 Wendt<sup>27</sup> 그리고 Wu<sup>28</sup>는 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L} + 2\sqrt{\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP}}$$

하첨자  $L$ 은 액체,  $S$ 는 고체를 나타낸다.

두 가지 액체에 대하여 상기 식들을 연립하여 정리하면 구하고자 하는 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트 표면 자유에너지인  $\gamma_s^L$  과  $\gamma_s^{SP}$  에 대한 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.<sup>29</sup>

$$\gamma_s^L = \frac{1}{4} \left\{ \frac{(1 + \cos \theta_1) \gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos \theta_2) \gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L - \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L - \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right\}^2$$

$$\gamma_s^{SP} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{(1 + \cos \theta_2) \gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos \theta_1) \gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^L)^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L - \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L - \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right\}^2$$

여기에서,  $\theta$ 는 접촉각을 나타낸다.

Figures 8과 9는 유화제 첨가량에 따른 SBR 개질 유화 아스팔트의 표면 자유에너지를 나타내고 있다. ID 및 DDA 양이 증가함에 따라  $\gamma_s$  값과  $\gamma_s^L$  값은 증가한 반면  $\gamma_s^{SP}$  는 감소함을 확인할 수 있다. 특히 ID 6 phr, DDA 5 phr를 첨가하였을 경우 런던 분산력에 해당하는  $\gamma_s^L$  값이 가장 높게 나타났고 이에 표면 자유에너지인  $\gamma_s$  값도 가장 높은 값을 보였다. 이와 같은 결과로부터 SBR 개질 아스팔트를 물에 분산시켜 유화시킬 경우, ID 및 DDA는 분자간 상호확산에 해당하는 분산력이 더 크게 작용하여 개질 아스팔트 입자를 더 안정적으로 물에 분산시키게 되고 이에 표면 자유에너지인  $\gamma_s$  값이 높게 나타난 것으로 해석할 수 있다. 그러나 ID 및 DDA 유화제 각각 6 phr 이상, 5 phr 이상 첨가한 경우에는  $\gamma_s$  값이 오히려 감소하였다. 이는 개질 유화 아스팔트 내의 과도한 유화제의 양으로 사슬 내의 엉킴 현상이 발생되어 오히려 분자간 상호확산에 방해가 받아 런던 비극성 요소인 분산력에 해당

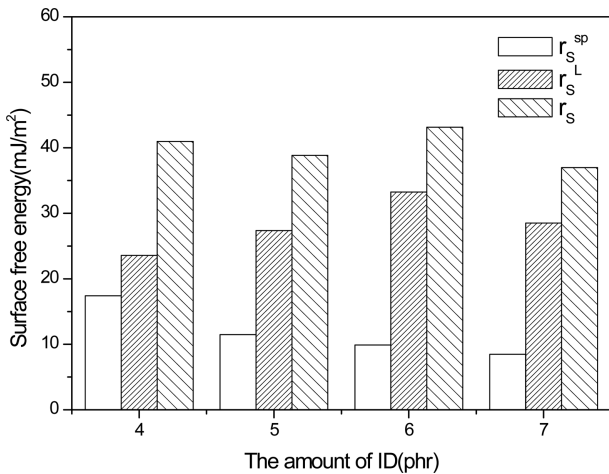


Figure 8. Effect of surface free energy with the increase of the amount of ID for SBR-modified emulsion.

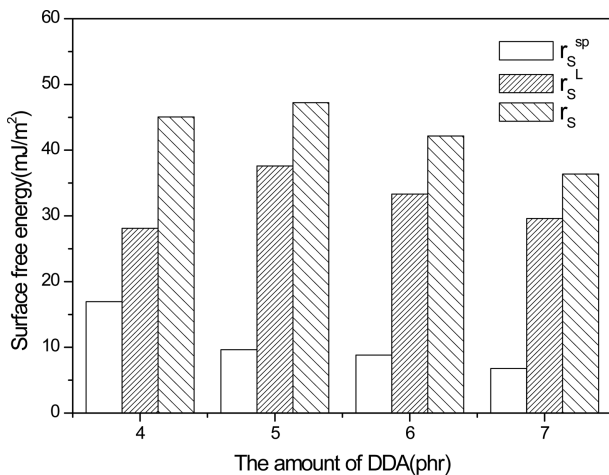


Figure 9. Effect of surface free energy with the increase of the amount of DDA for SBR-modified emulsion.

되는  $\gamma_s^L$  값이 감소되고 이에 따라  $\gamma_s$  값도 감소된 것으로 판단된다. 또한 DDA를 SBR 개질 아스팔트에 첨가하였을 경우가 다소 높은  $\gamma_s^L$  값을 보이고 있다. 이는 DDA가 ID보다 SBR 개질 아스팔트와 물과의 계면에서 확산력이 더 우수하여 아스팔트 입자와 물과의 분산력 값이 높게 나타난 것으로 해석된다. 그러므로 SBR 개질 아스팔트를 유화하기 위해서는 ID보다는 DDA가 더 효과적으로 분산된 것으로 판단된다. Figures 10과 12는 SBS 개질 유화 아스팔트의 ID와 DDA 첨가량에 따른 표면 자유에너지 값을 보여주고 있다. 각각 ID 5 phr, DDA 5 phr 첨가했을 때 가장 큰  $\gamma_s^L$  값과 가장 큰  $\gamma_s$  값을 보였으나 그 이상 첨가 시  $\gamma_s^L$  값과  $\gamma_s$  값이 감소하였다. 이는 SBR 개질 유화 아스팔트와 마찬가지로 ID와 DDA가 개질 아스팔트 입자를 보다 안정하게 물에 분산시키는 런던 분산력에 해당하는  $\gamma_s^L$  값을 증가시키며 이에 표면 자유에너지인  $\gamma_s$  값도 증가시킨 요인으로 볼 수 있다. 반면에 낮은  $\gamma_s^L$  값을 보이는 이유는 ID 및 DDA의 과도한 양의 첨가로 사슬

사이의 영킴 현상을 야기한 것이며, 이에 표면 자유에너지인  $\gamma_s^L$  값도 낮게 나타난 것으로 보인다. 한편, Figures 10과 11를 비교해보면 전반적으로 SBS 개질 아스팔트에 DDA를 첨가했을 때 높은  $\gamma_s^L$  값을 보인다. 이는 SBS 개질 아스팔트 바인더를 유화시킬 경우 ID보다는 DDA가 계면에서의 확산력이 보다 높게 작용한 것으로 해석된다.

### 2.3. 접착강도 및 압축강도

파괴 메커니즘에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하고 재료에서 균열성장은 균열 끝 부근에서 비가역적 과정으로 발생하게 되며, 이는 탄성 에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 쉬운 탄성에너지는 인열강도, 접착강도 또는 압축강도 등으로 나타낼 수 있다. 이와 같은 에너지 크기는 표면성질 또는 계면에 의한 분산력, 결합력 그리고 균열성장 속도 등에 의하여 결정<sup>30</sup>된다고 알려져 있다.

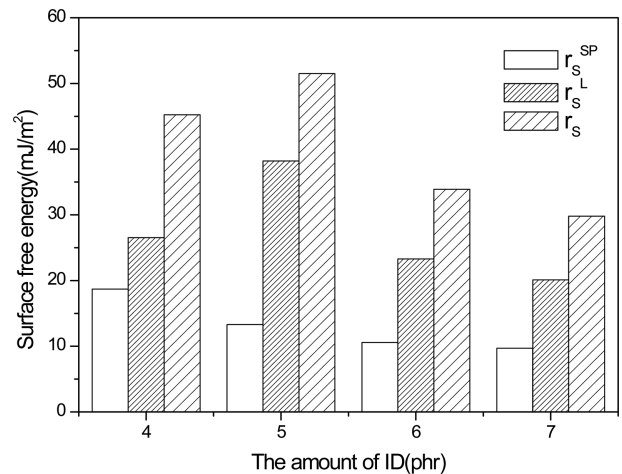


Figure 10. Effect of surface free energy with the increase of the amount of ID for SBS-modified emulsion.

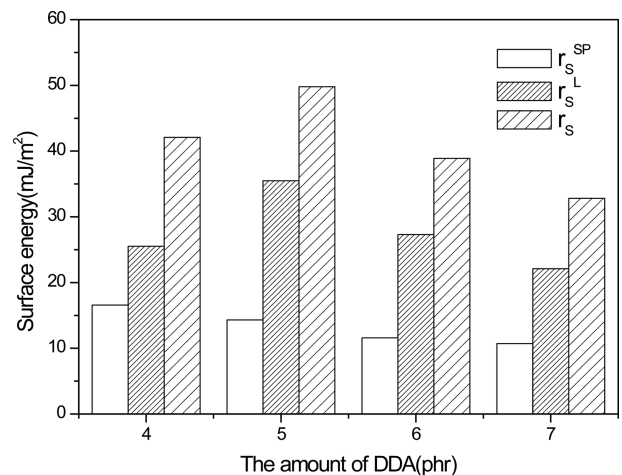
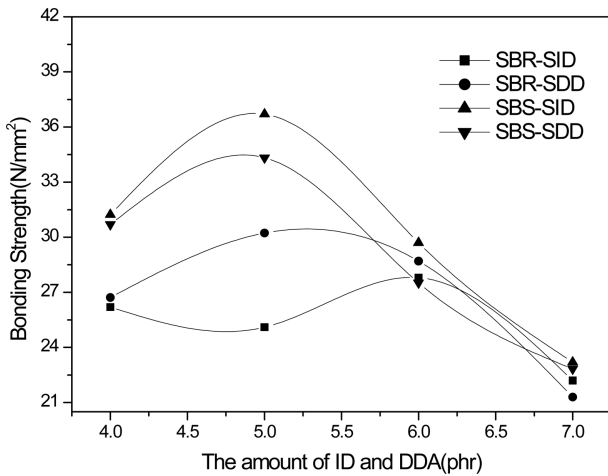


Figure 11. Effect of surface free energy with the increase of the amount of DDA for SBS-modified emulsion.



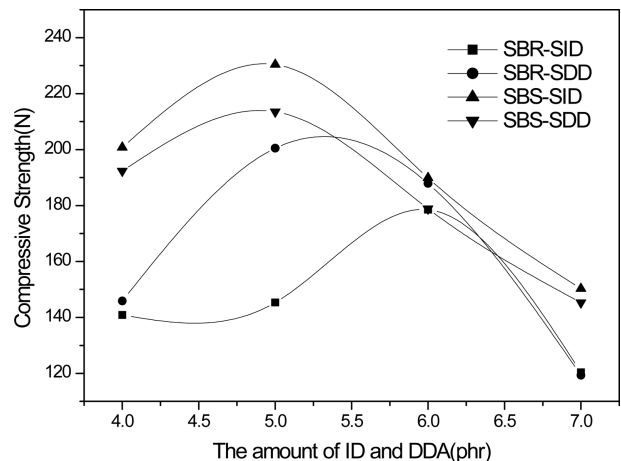


**Figure 12.** Effects of the amount of ID and DDA on bonding strength of SBR-modified and SBS-modified asphalt emulsion.

Figure 12는 ID 및 DDA 첨가량에 따른 SBR 개질 유화 아스팔트와 SBS 개질 유화 아스팔트의 접착강도를 나타내고 있다. 제시된 바와 같이 SBR 개질 유화 아스팔트인 경우 ID의 양이 5 phr, DDA 6 phr 첨가할 경우 가장 높은 값을 보인다. 이는 앞서서 제시한 표면 자유에너지 결과의 경향성과 유사한 것으로 SBR 개질 유화 아스팔트에 각각 ID 5 phr 그리고 DDA 6 phr를 첨가할 때 가장 높은 표면 자유에너지인  $\gamma_s$  값을 보였고 이에 런던 분산력  $\gamma_s^L$  값도 높은 값을 보였다. 이는 각각 ID 5 phr 그리고 DDA 6 phr를 첨가할 때 SBR 개질 유화 아스팔트 분자간 계면에서의 분산력이 크게 작용되어 분자 사슬을 좀 더 밀집한 상태를 만들어 자유부피가 감소하여 보다 강한 결합력으로 접착강도가 증가한 것으로 보인다. 그러나 ID 및 DDA 모두 그 이상 첨가하게 되면 접착강도가 감소됨을 확인할 수 있다. 이는 앞선 실험 결과와 같이 표면 자유에너지  $\gamma_s$  값과 런던 분산력  $\gamma_s^L$  값이 모두 작은 값을 나타내는 것으로 설명할 수 있는데 이는 유화제의 양이 많아 분산이 효과적으로 이루어지지 않게 되어 앞선 실험결과로부터 런던 분산력  $\gamma_s^L$  값이 감소되었고 계면내에서의 과도한 엉킴 현상으로 응력전달이 충분히 이루어지지 않아<sup>31</sup> 표면 자유에너지  $\gamma_s$  값도 감소되었고 이에 접착강도가 오히려 감소한 것으로 해석할 수 있다. 또한 SBS 개질 유화 아스팔트의 접착강도는 ID 5 phr 그리고 DDA 5 phr를 각각 첨가하였을 때 가장 높은 접착강도를 보이다가 그 이상 첨가되면 오히려 감소됨을 확인할 수 있다. 마찬가지로 표면 자유에너지의 결과로부터 설명할 수 있다. 앞서서 살펴본 것과 같이 ID 5 phr 그리고 DDA 5 phr를 첨가할 때 가장 높은  $\gamma_s^L$  값과  $\gamma_s$  값을 보인 것을 확인할 수 있었고 이는 ID와 DDA가 물과 개질 아스팔트 입자의 계면간에 효율적인 분산력으로 밀집한 사슬 상태를 만들어 SBS 개질 유화 아스팔트에 강한 결합력이 부여된 것을 알 수 있다. 그러나 ID 5 phr 그리고 DDA 5 phr 이상을 첨가할 경우 계면내의 과도한 엉킴 현상으로 응력전달

이 충분치 않기<sup>31</sup> 때문에 접착강도가 오히려 감소한 것으로 보인다. 이와 같은 결과로부터 SBR 개질 유화 아스팔트와 SBS 개질 유화 아스팔트의 접착강도는 유화제의 계면에 의한 효율적 분산력과 표면 자유에너지 요인에 의하여 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트의 유화제 첨가량에 따른 압축강도를 Figure 13에 나타냈다. 제시된 바와 같이 ID 및 DDA 양이 증가함에 따라 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트의 압축강도는 증가하였다. 이는 양이온 유화제인 ID와 DDA가 계면에 잘 흡착되어 SBR 입자와 SBS 입자를 보다 균일하게 분산되어 아스팔트 표면을 감싸게 되고<sup>31</sup> 입자간의 결합력을 향상시켜 압축강도가 높은 값을 갖는 것으로 판단된다. 또한 SBR 개질 유화 아스팔트는 ID 5 phr, DDA 6 phr 첨가 시 압축강도가 가장 높은 값을 보였고, SBS 개질 유화 아스팔트는 ID 5 phr, DDA 5 phr를 첨가할 때 가장 높은 값을 나타냈다. 앞서서 살펴본 바와 같이 동일한 양으로 ID 및 DDA를 첨가했을 때, SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트는 가장 높은 표면 자유에너지  $\gamma_s$  값과 가장 높은 런던 분산력  $\gamma_s^L$  값을 나타냈다. 이는 친수기와 친유기를 모두 갖는 유화제의 역할로 개질 유화 아스팔트 입자와 물 입자사이의 2차 결합력인 분산력이 강화되어 보다 밀접한 분자사슬이 형성됨에 따라 응력 전달이 충분히 전달되고 이에 압축강도가 최대값을 보인다고 해석할 수 있다. 즉, 접착강도와 압축강도는 표면 자유에너지의 런던 비극성 요소인  $\gamma_s^L$  값이 유화제의 효율적인 분산력과 같은 상호 물리적 결합<sup>29</sup>에 의해 영향을 미치는 인자임을 알 수 있었다. 그리고 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트의 접착강도 및 압축강도 값을 비교해보면 SBS 개질 유화 아스팔트가 큰 값을 갖는다. 미시적 관점에서 고려해 보면 유화 아스팔트 내에 있는 고분자 입자가 건조나 응집 그리고 기계적 처리에 의하여 서로 밀접하게 접촉하게 되면 결합강도가 증가<sup>31</sup>하게 된다. 이 결합강도는 이웃한 입자간의 고분자 분자 상



**Figure 13.** Effects of the amount of ID and DDA on compressive strength of SBR-modified and SBS-modified asphalt emulsion.



호확산과 입자표면과 내부 물리적 가교를 시키는 방법<sup>32</sup> 등에 의해 증가된다. SBR은 비결정성 고무로 무정형 영역이 유화 아스팔트 내에 덜 균일하게 분산되어 일부 영김 현상이 발생되어 접착강도 및 압축강도의 값이 낮게 나타난 것으로 보인다. 반면 SBS는 열가소성 탄성체로 유화 아스팔트에 더 균일하게 분산되고, 말단에 연결된 polystyrene 블록이 결정성 영역으로 존재하여 상호확산<sup>33</sup>을 용이하게 하고 아스팔트 분자와 물리적으로 망상 구조를 형성하는 내부 물리적 가교가 효과적으로 일어나 아스팔트 입자를 보다 강한 고분자 막으로 에워싸 아스팔트 내부로 전달되는 응력을 흡수 및 완하시켜주는 역할을 하여 접착강도 및 압축강도가 더 큰 값을 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

## Conclusion

아스팔트를 SBR과 SBS로 1차 개질시킨 아스팔트를 비이온 유화제 Span 60의 양을 고정시키고 양이온 유화제 ID 및 DDA를 변량 첨가하여 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트를 제조하였다. 입자크기, 전단속도에 따른 점도 및 제타전위 값을 분석하여 유변학적 거동 측면에서 상안정성을 규명하여 저장성이 우수한 SBR 및 SBS 개질 유화 아스팔트를 제조하였다. 또한 이와 같은 개질 유화 아스팔트의 기계적 물성인 접착강도 및 압축강도를 향상시킨 요인을 알아보기 위하여 표면 자유에너지를 측정하여 그 관계를 고찰하였다. 양이온 유화제인 ID와 DDA 양이 증가함에 따라 표면 자유에너지 및 런던 분산력 값이 증가하였다. SBR 개질 유화 아스팔트와 SBS 개질 유화 아스팔트의 접착강도와 압축강도는 유화제의 계면에 의한 효율적 분산력으로 밀접한 분자사슬이 형성됨에 따라 표면 자유에너지 요인에 의하여 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 SBS 개질 유화 아스팔트가 SBR 개질 유화 아스팔트보다 접착강도 및 압축강도가 더 큰 값을 보였다. 이는 유화 아스팔트 내의 SBS 입자가 물리적 망상 구조를 형성하여 연속적인 고분자 막으로 보다 강하게 아스팔트 입자를 에워싸 높은 접착강도 및 압축강도를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

## References

1. N. F. Ghaly, I. M. Ibrahim, and E. M. Noamy, "Tack coats for asphalt paving", *Egyptian J. Petroleum*, **23**, 61 (2014).
2. E. N. Ezzat and A. H. Abed, "Enhancement rheological properties of asphalt binder modified with hybrid polymers according to superpave system", *Materials Today: Proceedings*, **29**, 1 (2019).
3. H. S. Kang and Y. K. Hong, "Effects of UV Initiator on Properties of Polymer-Modified Asphalt", *Elastomers and Composites*, **45**, 217 (2010).
4. N. M. Wasiuddin, A. Marshall, N. E. Saltibus, A. Saber, and C. Abadie, "Use of sweep test for emulsion and hot asphalt chip seals: laboratory and field evaluation", *J. Testing and Evalu.*, **41**, 61 (2013).
5. J. Peng, D. Deng, Q. Yuan, Z. Liu, and L. Fang, "Study of the rheological behavior of fresh cement emulsified asphalt paste", *Constru. and Building Mater.*, **66**, 348 (2014).
6. K. Shen, Z. H. Huang, J. Yang, G. Yang, W. Shen, and F. Kang, "The use of asphalt emulsions as a binder for the preparation of polycrystalline graphite", *CARBON*, **58**, 239 (2013).
7. X. Zhou, F. Wang, X. Yuan, M. Kuang, Y. Song, and C. Li, "Usage of slurry oil for the preparation of crumb-rubber-modified asphalt emulsions", *Construct. and Building Mater.*, **76**, 279 (2015).
8. E. K. Lee, "Preparation and Characterization of Anionic Emulsified Asphalt with Enhanced Adhesion Properties", *Elastomers and Composites*, **50**, 304 (2017).
9. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", ed. by A. W. Adamson, 5th Ed. p. 121, John Wiley, New York, 1990.
10. S. M. Yang and O. O. Park, "Fundamentals of Microstructure Fluid Flow", ed. by S. M. Yang and O. O. Park, p. 78, MinEum, Seoul, 1997.
11. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", ed by D. J. Shaw, 4th Ed. p. 123, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
12. R. A. Mercado, J. L. Salager, V. Sadtler, P. Marchal, and L. Choplin, "Breaking of a cationic amine oil-in-water emulsion by pH increasing: Rheological monitoring to modelize asphalt emulsion rupture", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Spects*, **458**, 64 (2014).
13. T. Saito and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption", ed by T. Saito and R. Ruch, p. 97, Marcel Dekker, New York, 1982.
14. D. H. Napper, "Polymeric stabilization of colloidal dispersions", ed by D. H. Napper, p. 132, Academic Press, London, 1983.
15. A. D. Ward, R. H. Ottewill, and R. D. Hazlett, "An investigation into the stability of aqueous films separating hydrocarbon drops from quartz surfaces", *J. Petroleum Sci. and Eng.*, **24**, 213 (1999).
16. J. Lyklema, G. J. Fleer, J. M. Kleijn, F. A. M. Leermakers, W. Norde, and T. Van Vliet, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", ed. by J. Lyklema, G. J. Fleer, J. M. Kleijn, F. A. M. Leermakers, W. Norde, and T. Van Vliet, 3rd, Ed. p. 73, Academic Press, New York, 2000.
17. Q. Wang, C. Hu, A. Zoghbi, J. Huang, and Q. Xia, "Oil-in-oil-in-water pre-double emulsions stabilized by nonionic surfactants and silica particles: A new approach for topical appli-

- cation of rutin”, *Colloids and Surf. A*, **522**, 399 (2017).
18. B. P. Binks, “Modern Aspects of Emulsion Science”, ed by B. P. Binks, p. 101, The Royal Society of Chemistry, London, 1998.
  19. H. Zhou, C. Zhu, T. Fu, Y. Ma, and H. Z. Li, “Dynamics and interfacial evolution for bubble breakup in shear-thinning non-Newtonian fluid in microfluidic T-junction”, *Chemical Eng. Sci.*, **208**, 1 (2019).
  20. H. A. Barnes, “Rheology of emulsions-review”, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. as Aspects*, **91**, 89 (1994).
  21. E. J. Verwey and J. Overbeek, “Theory of the Stability of Lyotropic Colloids”, ed by E. J. Verwey and J. Overbeek, p. 88, Elsevier, Amsterdam, 1948.
  22. K. Buszello, S. Harnisch, R. H. Müller, and B. W. Müller, “The influence of alkali fatty acids on the properties and the stability of paraenteral O/W emulsions modified with solutol HS 15<sup>®</sup>”, *European J. Pharmace. and Biopharm.*, **49**, 146 (2000).
  23. Y. H. Kim, “The effect of zeta-potential on the stabilization of silver nanoparticle colloid prepared by alcohol reduction method with PVP”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 491 (2003).
  24. D. B. Genovese and J. E. Lozano, “The effect of hydrocolloids on the stability and viscosity of cloudy apple juices”, *Food Hydrocolloids*, **13**, 1 (2001).
  25. J. Lei, Y. Gao, Y. Ma, K. Zhao, and F. Du, “Improving the emulsion stability by regulation of dilational rheology properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **583**, 20 (2019).
  26. F. M. Fowkes, D. C. McCarthy, and M. A. Mostafa, “Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids”, *J. Colloid and Interface Sci.*, **78**, 200 (1980).
  27. D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
  28. S. Wu, “Polymer Interface and Adhesion”, ed by S. Wu, p. 78, Marcel Dekker, New York, 1982.
  29. S. J. Park, M. K. Seo, and H. B. Shim, “Effect of fiber shapes on physical characteristics of non-circular carbon fibers-reinforced composites”, *Materials Sci. and Eng. A*, **352**, 34 (2003).
  30. Z. Yao, Y. Y. Heng, S. L. Méndez, A. Pegoretti, M. Xia, J. Tang, and W. Wu, “Surface free energy and mechanical performance of LDPE/CBF composites containing toxic-metal free filler”, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **77**, 58 (2017).
  31. K. Takamura, “Polymer network formation in the pavement using SBR latex modified asphalt emulsions”, *Studies in Surface Sci. Cataly.*, **132**, 271 (2001).
  32. E. S. Daniels and A. Klein, “Development of cohesive strength in polymer films from latices: effect of polymer chain interdiffusion and crosslinking Author links open overlay panel”, *Prog. Organic Coating*, **19**, 359 (1991).
  33. P. Tzeng, C. R. Maupin, and J. C. Grunlan, “Influence of polymer interdiffusion and clay concentration on gas barrier of polyelectrolyte/clay nano brickwall quadlayer assemblies”, *J. Membrane Sci.*, **452**, 46 (2014).