

올레핀 블록공중합체/EVA 블렌드로 제조한 가교 폼에서 EPDM의 가교 조제 및 상용화제로의 역할

정은재 · 이희성 · 정한모[†]

울산대학교 화학과

(2016년 11월 20일 접수, 2016년 12월 23일 수정, 2017년 2월 2일 채택)

Role of EPDM as a Crosslinking Promoter and Compatibilizer in the Crosslinked Foam of Olefin Block Copolymer/EVA Blend

Eun Jae Jeong, Hee Sung Lee, and Han Mo Jeong[†]

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received November 20, 2016; Revised December 23, 2016; Accepted February 2, 2017)

초록: Olefin block copolymer(OBC)와 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA) 블렌드물의 가교 발포 성형에서 ethylene-propylene-diene monomer rubber(EPDM)를 가교 조제로 사용하고 그 효과를 조사하였다. EPDM이 가교 조제로 효과적으로 작용함을 젤 함량의 증가로부터 확인하였으며, 이러한 가교도의 증가는 발포 폼의 밀도와 모듈러스의 증가, 그리고 발포 셀 크기의 감소를 가져왔다. 또한 첨가된 EPDM에 의한 상용화 효과도 관찰되었다. 이러한 가교 증진과 상용화 효과는 발포계의 안정성을 증대시키는 효과가 있음을 발포 셀 크기의 분포가 좁아지는 결과로부터 알 수 있었다. 한편, EPDM에 의한 가교도 증가와 상용화는 구성 성분인 OBC와 EVA의 결정화도를 감소시켰다.

Abstract: The ethylene-propylene-diene monomer rubbers (EPDMs) were examined as crosslinking promoters in the preparation of crosslinked foams of olefin block copolymer (OBC) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) blends. The gel content of the crosslinked foam was increased as the amount of EPDM added into the blend was increased, which showed that the EPDM effectively did a role as a crosslinking promoter. This enhanced crosslinking induced the increases of density and modulus, and the decrease of foam cell size. In addition, the EPDM enhanced the compatibility between OBC and EVA, which made the foam cell size more uniform. However, the increased crosslinking and enhanced compatibility by EPDM reduced the crystallinities of both OBC and EVA.

Keywords: ethylene-propylene-diene monomer rubber, olefin block copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, foam, crosslink.

서 론

가교 폴리올레핀 폼(crosslinked polyolefin foam)은 가벼우면서 탄성이 좋아 충격흡수를 위한 쿠션 재료로뿐만 아니라, 흡차음 소재, 단열재료 등으로 다양하게 응용되고 있는 물질이다. 또한 피부와 닿을 시 접촉감이 좋으며, 소수성으로 수분흡수가 적고, 내화학성이 우수하며, 비중이 작아 물에 뜨는 장점을 가진다.¹ 특히, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA)를 주성분으로 한 가교 폴리올레핀 폼은 유연하면서도 반발탄성이 우수하여 신발 중창, 그리고 각종 스포츠용품에서 충격 완충의 용도로 활용되고 있다.²

최근 메탈로센 촉매 등 폴리올레핀 중합 촉매 기술이 발전하여 polyolefin elastomer(POE)(예를 들면, Dow Chemical Company의 EngageTM), olefin block copolymer(OBC, 예를 들면, Dow Chemical Company의 InfuseTM)와 같은 새로운 폴리올레핀 탄성체들이 소개되고 있으며, 이들을 활용하여 EVA 폼의 물성을 고도화하거나 단점을 보완하는 방법들이 소개되고 있다.^{3,4} OBC는 에틸렌이 소량의 1-octene과 공중합한 결정성인 경질 블록(hard block)과 상대적으로 많은 양의 1-octene과 공중합한 연질 블록(soft block)으로 구성된 multiblock 공중합체이다(Figure 1(a) 참조).^{5,6} 따라서 OBC는 EVA에 비해 유리전이온도가 낮고 녹는점이 높아서, 유연하면서도 우수한 반발탄성이 상대적으로 넓은 온도 범위에서 유지되면서 비중이 상대적으로 낮은 장점을 가진다. 또한 반복되는 변형에 의한 반발탄성의 감소 혹은 영구변형의 생성이 EVA 폼에 비해 작다. 따라서 EVA의 폼의 단점을 보완하기 위하여 OBC를

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hmjeong@mail.ulsan.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

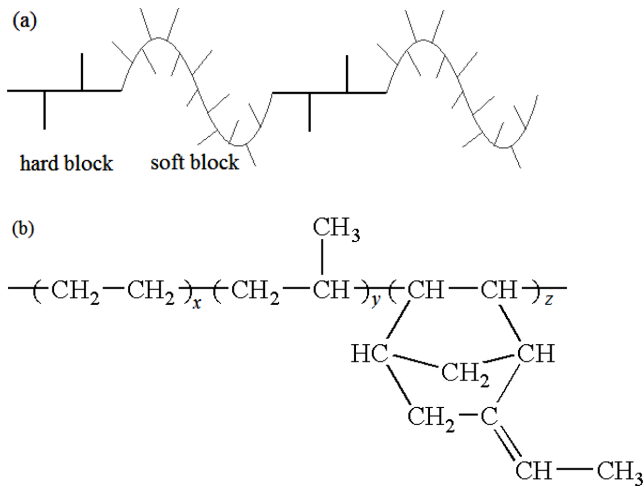


Figure 1. Molecular structures of (a) OBC; (b) EPDM.

대체 혹은 혼합 사용하는 방법들이 소개되고 있으나,⁷ 이 기술의 공업적 중요성에 비해 이와 관련된 공개 논문을 찾기는 쉽지 않다.

가교 폴리올레핀 폼의 제조를 위해서는 라디칼 생성을 위한 과산화물과 가교 효율 증대를 위한 가교조제를 사용한다. 가교조제로는 triallylcyanurate, trimethylolpropane trimethacrylate 등과 같은 편재화된 이중결합을 여러 개 갖는 저분자 물질들이 사용되고 있으나, 이들은 휘발하여 폼에서 냄새를 유발하는 원인이 될 수 있다.^{8,9}

본 연구에서는 편재화된 이중결합을 가져 가교조제로 작용할 수 있으며, 분자량이 큰 비휘발성 물질로 냄새 발생의 원인을 제공하지 않는 ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM)(Figure 1(b) 참조)를 가교조제로 활용하여 OBC/EVA 블렌드의 가교 폼을 제조하고, EPDM의 가교 조제, 그리고 상용화제로서의 역할을 조사하였다.

실 험

재료. OBC는 Dow Chemical Company의 Infuse™ 9507 (Figure 1(a) 참조)을, EVA는 한화케미칼의 EVA 1328(비닐 아세테이트 함량; 28.0%)을 사용하였다. EPDM은 금호폴리캠의 KEP 2480(에틸렌, 프로필렌, 그리고 ethylidene norbornene(ENB) 함량; 58.0, 33.1, 그리고 8.9%임, Figure 1(b) 참조), 그리고 maleic anhydride(MAH)가 그래프트된 EPDM (MAH-g-EPDM)으로는 Addivant에서 공급하는 Royaltuf 498(에틸렌, 프로필렌, ENB, 그리고 MAH의 함량이 각각 72.5, 25.5, 1.0, 그리고 1.0% 임)을 사용하였다.¹⁰ 발포제는 동진제미켄에서 판매하고 있는 변성 azodicarbonamide 계열의 발포제인 DX3MT와 DX74HPMB를 사용하였다. 과산화물로는 dicumyl peroxide(DCP, Akzo Nobel Polymer Chemistry)를

사용하였고, TiO₂ 마스터배치는 (주)금양에서 생산하는 Cellcom-Ti50S(아나타제 TiO₂ 함량이 50%인 EVA 마스터배치)를 사용하였다.

폼의 제조. Table 1에 나타난 조성비로 OBC, EVA, EPDM, 그리고 TiO₂ 마스터배치를 일본 Moriyama사에서 제조한 믹서(D3-10 dispersion mixer)에 투입하여 110 °C에서 30 rpm으로 10분간 반죽하고, 추가로 발포제와 DCP를 투입하여 5분간 반죽하였다. 이후, 롤 온도를 120 °C로 맞춘 두 롤 밀(two roll open mill, 10 inch)을 사용하여 추가로 혼련하였다. 이어서 혼합이 완료된 원료 물질 130 g을 발포용 프레스(극동기계, CMP150) 내의 몰드에 넣고, 170 °C, 147 bar로 10분간 가열 압축한 후 몰드를 열어 발포된 폼을 제조하였다.

측정. 가교 발포된 폼의 가교 정도의 척도인 젤 함량은 ASTM D2765에 준하여 측정하였다. 즉, 폼을 120 mesh 스테인레스 망 속에 넣고 자이렌 속에서 12시간 동안 끓인 후, 초기 폼 무게 대비 망 속에 추출되지 않고 남아 있는 폼 무게의 백분율로 젤 함량을 정의하였다.

동적기계적 물성은 발포한 폼을 동적기계적 분석기(dynamic mechanical analyzer(DMA), TA Instruments, Q80)로 3 °C min⁻¹로 승온하면서 굴곡모드로 측정하였다.

열적 성질들은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter(DSC), TA Instruments, Q20)를 사용하여 측정하였다. 시료 5 mg을 상온에서 기기에 투입하고, 150 °C까지 가열한 후, 다시 -40 °C까지 냉각하면서 결정화온도(T_c)와 결정화열(ΔH_c)을 측정하였다. 이어서 다시 150 °C까지 승온하면서 녹는점(T_m)과 녹음열(ΔH_m)을 측정하였다. 승온과 강온 속도는 모두 10 °C min⁻¹로 하였다.

발포체는 대성테스트에서 제조한 비중측정기를 사용하여, 발포 후 하루가 지난 시료의 공기 중에서의 무게를 측정하고, 물 속에서 부피를 측정한 뒤, 밀도를 계산하였다. 발포체의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope(SEM), JEOL, JSM-6500F)으로 관찰하였다. 발포체의 인장물성은 발포한 시편을 박피하고, 아령 형태의 인장시편(두께 3 mm, 폭 10 mm, 길이 40 mm)으로 만들어 일본 Shimadzu사의 AG-50 kN 인장시험기를 사용하여 500 mm min⁻¹의 인장속도로 측정하였다.

결과 및 토론

Table 1에 본 실험에서 사용한 시료들의 조성을 나타내었다. 각 시료들은 EPDM의 종류와 함량을 달리하나, 나머지 성분들의 종류와 조성은 동일하게 하여, EPDM에 종류와 함량 변화에 의한 폼의 특성 변화를 관찰할 수 있게 하였다. 기준(reference) 시료는 EPDM을 사용하지 않은 시료이며, E-series는 EPDM을, M-series는 MAH-g-EPDM을 사용한 시료들이다.

Table 1. Recipes for the Preparation of Polyolefin Foams

Sample	Composition (weight ratio)							
	OBC	EVA	EPDM		Blowing agent		DCP	TiO ₂
			KEP 2480	Royaltuf 498	DX3MT	DX74HPMB		
Reference	70	30	-	-	7	7	0.8	2
<i>E-series</i>								
E-2	70	30	2	-	7	7	0.8	2
E-4	70	30	4	-	7	7	0.8	2
E-6	70	30	6	-	7	7	0.8	2
<i>M-series</i>								
M-2	70	30	-	2	7	7	0.8	2
M-4	70	30	-	4	7	7	0.8	2
M-6	70	30	-	6	7	7	0.8	2

Table 2. Characteristics of Polyolefin Foams

Sample	Gel content (wt%)	Density (g cm ⁻³)	Cell size (μm)
Reference	54.5	0.0870	85±32
<i>E-series</i>			
E-2	85.7	0.093	72±27
E-4	90.9	0.105	74±28
E-6	94.6	0.111	75±29
<i>M-series</i>			
M-2	58.7	0.093	80±21
M-4	71.9	0.098	80±23
M-6	89.0	0.103	80±24

젤 함량은 폴리올레핀 폼의 가교 척도로 많이 활용된다.^{8,9} Table 2에 발포 폼의 젤 함량을 측정하여 나타내었는데, EPDM의 함량이 증가함에 따라 젤 함량이 증가하며, 동일한 양의 EPDM을 투입한 경우 *M-series*보다 *E-series*의 젤 함량이 더 많게 나타남을 볼 수 있다. 이러한 결과는 EPDM에 포함된 편재화된 이중결합을 가진 디엔 단량체인 ENB 반복단위가 라디칼 메커니즘에 의한 가교점으로 효과적으로 작용하며,^{11,12} ENB의 함량이 많은 KEP 2480이 상대적으로 ENB 함량이 적은 Royaltuf 498보다 가교 형성에 더 효과적임을 보여준다. 이에 반해, DCP를 라디칼 개시제로 활용한 EVA의 가교에서 비편재화된 이중결합을 가진 천연고무의 첨가는 젤 생성을 오히려 감소시키는 것으로 보고된 바 있다.¹³ 이상의 결과들로부터 편재화된 이중결합의 존재가 가교조제로의 역할에 필수적임을 알 수 있다.

Table 2에 발포된 폴리올레핀 폼의 밀도를 측정하여 나타

내었는데, 각 *series* 내에서 대체적으로 젤 함량이 많을수록 밀도가 증가함을 보여준다. 이러한 결과는 가교 정도가 증가하여 melt strength가 증가하면 발포에 필요한 압력이 증가하므로 발포가 억제됨을 보여 준다.⁸ 비슷한 결과들이 다른 폴리올레핀 폼의 경우에서도 관찰되어 보고된 바 있다.^{14,15} 하지만, 다른 *series*에 속하는 E-2와 M-2를 비교해 보면 젤 함량은 E-2가 현저히 많음에도 불구하고 밀도 값은 동일함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 최대 발포 후 냉각 과정에서 일어나는 수축의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 일반적으로 몰드에서 제거한 폼을 하루 방치하면 약 5~10%의 가로 및 세로의 길이 감소가 관찰되며, 이 수축 정도는 대체로 가교 정도가 높을수록 감소한다. 따라서 Table 2의 젤 함량과 밀도 값의 결과들은 가교 정도의 증가는 발포성을 감소시키는 것은 하나, 최대 발포 후 수축을 감소시키는 데는 긍정적으로 작용함을 시사한다. 하지만, 수축에 관한 정확한 논의를 위해서는 추가의 실험과 데이터가 필요한 것으로 생각된다.

Figure 2에 SEM으로 관찰한 발포 셀의 대표적인 형상들을 나타내었고, 셀 크기의 정량적인 값들은 Table 2에 나타내었다. 전반적으로 닫힌 셀(closed cell) 구조를 가지며, EPDM이 첨가되지 않은 기준시료에 비해, EPDM에 첨가된 경우 셀의 크기가 감소함을 볼 수 있고, 이러한 감소 정도는 *M-series*보다는 젤 함량이 상대적으로 많은 *E-series*에서 더 뚜렷함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞의 밀도 거동에서 본 바와 같이 EPDM에 의한 가교 증가에 의해 발포정도가 감소한 것이 중요한 원인으로 생각된다.^{8,14} 또 EPDM의 첨가에 의해 셀 크기 분포의 표준편차 값이 감소함을 볼 수 있는데, 이는 EPDM 첨가에 의해 발포계의 안정성이 더 향상되었음을 보여준다.¹⁶ 또 *E-series*에 비해 *M-series*의 셀 크기 분포의 표준편차 값이 더 작은 것은 발포계의 안정성 증대에는 MAH-g-EPDM이 개질되지 않은 EPDM보다 더 효과적임을 보여준

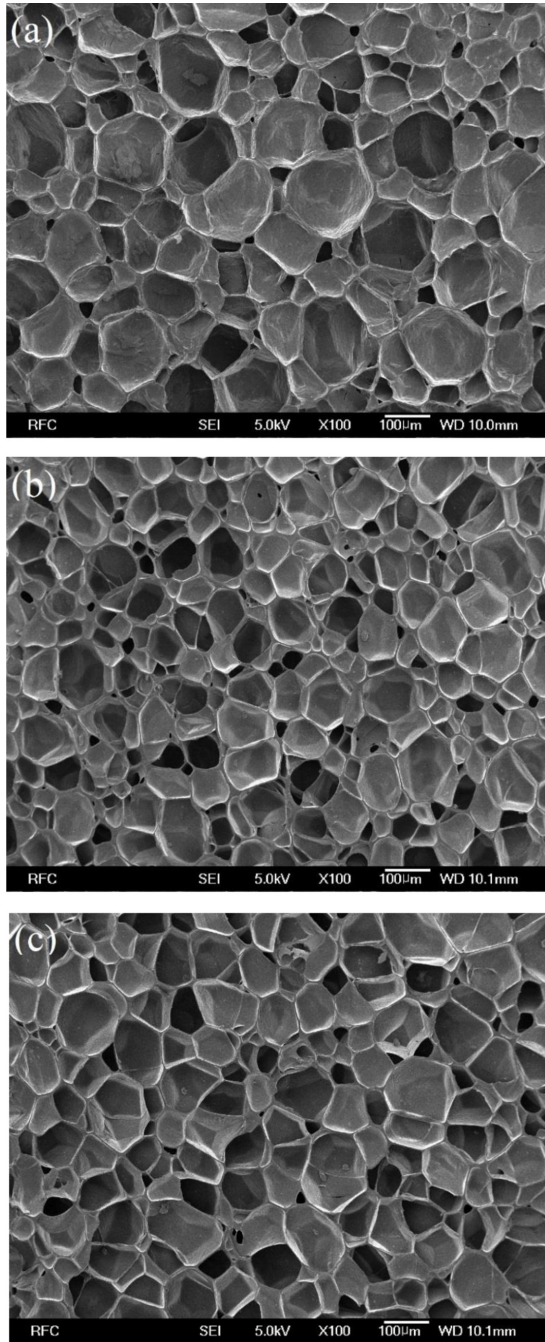


Figure 2. SEM micrographs of polyolefin foams: (a) Reference; (b) E-4; (c) M-4.

다. 하지만, EPDM 함량 변화에 따른 셀 크기의 변화는 뚜렷이 관찰되지 않았다.

Figure 3과 Figure 4에 폴리올레핀 폼들의 동적기계적 물성들을 도시하였다. 그리고 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 storage tensile modulus(E') 값을 Table 3에 나타내었는데, EPDM의 첨가로 폼의 E' 값이 증가하며, 그 증가 정도는 *M-series* 보

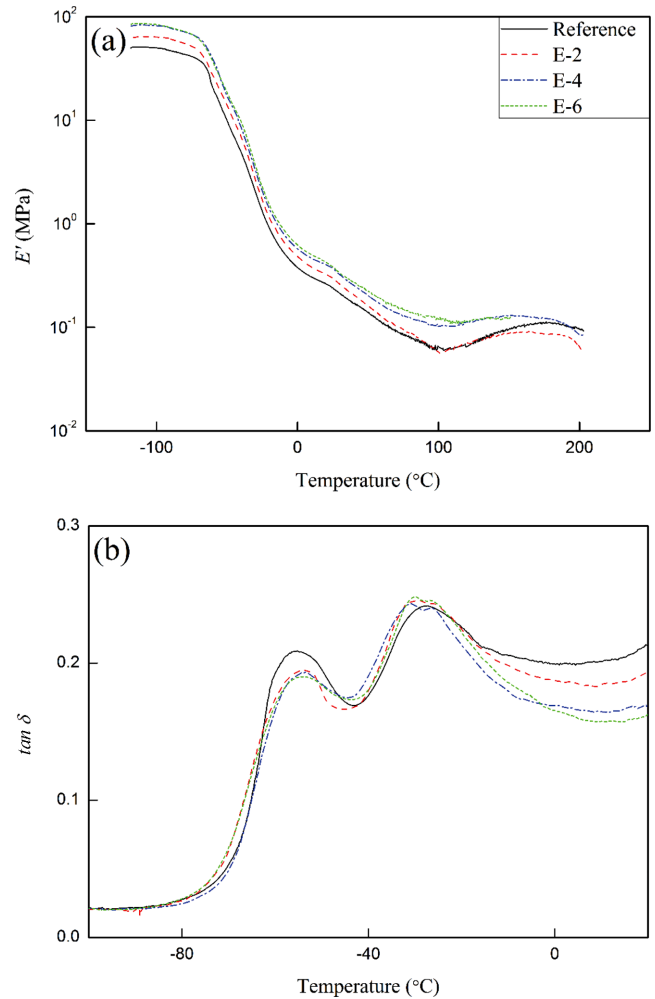


Figure 3. Dynamic mechanical properties of reference foam and *E-series* foams: (a) storage tensile modulus (E'); (b) $\tan \delta$.

다 *E-series*에서 조금 더 뚜렷함을 볼 수 있다. 이는 가교도 및 밀도의 증가가 중요 원인으로 생각된다. 한편, Figure 3(b)에서 기준 시료는 $-55.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $-27.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 OBC와 EVA의 유리전이에 의한 $\tan \delta$ 피크를 나타남을 볼 수 있다.^{17,18} 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 OBC의 $\tan \delta$ 피크는 EPDM이 투입된 경우 높이가 감소함을 볼 수 있는데 반해, EVA의 $\tan \delta$ 피크 높이 변화의 경향은 뚜렷하지 않다. 이것은 비극성인 EPDM이 EVA 보다는 상대적으로 극성이 낮은 OBC와 혼화성이 좋아 EVA 상보다는 OBC 상에 더 많이 분포하여,^{17,19} OBC 상의 가교를 더 효과적으로 증진하였기 때문으로 생각된다. 또 OBC의 $\tan \delta$ 피크는 약간 높은 온도로 이동하는 데 반해, EVA의 $\tan \delta$ 피크는 대부분 약간 낮은 온도 쪽으로 이동한다(Table 3 참조). 이 결과는 EPDM을 투입한 경우, OBC와 EVA 분자들이 서로 상대편 상으로 일부 녹아 들어가 두 성분들의 $\tan \delta$ 피크들을 근접시키는 상용화 효과가 EPDM에 의해 유발됨을 보여준다.

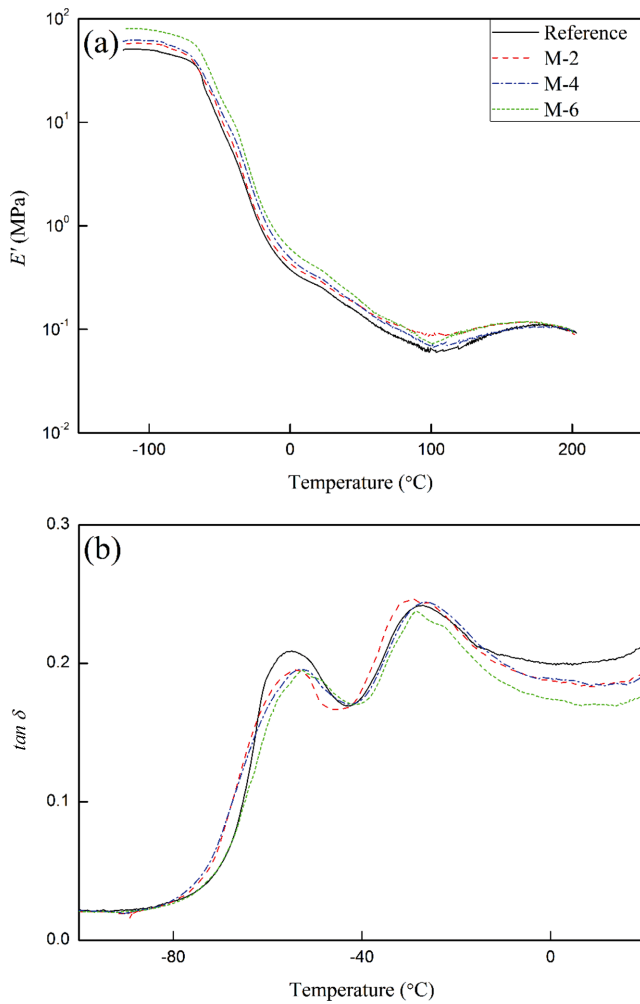


Figure 4. Dynamic mechanical properties of reference foam and *M-series* foams: (a) storage tensile modulus; (b) $\tan \delta$.

한편, Figure 4(b)를 보면 MAH-g-EPDM이 첨가되는 경우도, 앞의 Figure 3(b)와 거의 비슷한 거동을 보인다. 즉, OBC의 $\tan \delta$ 피크 높이가 감소가 뚜렷하며, 두 $\tan \delta$ 피크가 근접한다. 하지만, OBC의 $\tan \delta$ 피크의 높은 온도 쪽으로의 이동이 좀 더 뚜렷해지는 데 반해, EVA의 $\tan \delta$ 피크의 낮은 온도 쪽으로의 이동이 조금 덜 뚜렷해짐을 볼 수 있다(Table 3 참조). 이 결과는 MAH-g-EPDM 역시 개질하지 않은 EPDM 처럼 OBC 상에 우선적으로 분포하여 가교를 증진시키는 역할을 함을 보여준다. 하지만, MAH-g-EPDM의 상용화 효과 측면에서는 극성인 EVA를 비극성인 OBC 상으로 녹아 들어오게 하는 효과는 개질하지 않은 EPDM 보다 상대적으로 더 크고, OBC를 EVA 상으로 녹아 들어가게 하는 효과는 상대적으로 더 작음을 보여준다. 또한 앞에서 *M-series*의 발포 셀 크기의 표준편차 값이 *E-series*의 것보다 작았던 것은(Table 2 참조) 이러한 상용화 효과의 차이로 발포계의 안정성이 MAH-g-EPDM를 사용한 경우 상대적으로 더 좋아진 것이 한

Table 3. Dynamic Mechanical Properties of Polyolefin Foams

Sample	E' (MPa)		Tan δ peak (°C)	
	at -100°C	at 25°C	OBC	EVA
Reference	49.9	0.24	-55.2	-27.3
<i>E-series</i>				
E-2	63.5	0.29	-54.0	-29.1
E-4	81.8	0.37	-54.0	-30.7
E-6	83.9	0.38	-54.2	-29.6
<i>M-series</i>				
M-2	57.4	0.27	-53.9	-29.1
M-4	61.3	0.29	-52.7	-26.8
M-6	78.5	0.35	-52.8	-28.5

Table 4. Tensile Properties of Polyolefin Foams

Sample	Tensile modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Reference	0.25±0.01	0.76±0.02	494±23
<i>E-series</i>			
E-2	0.30±0.02	1.18±0.03	522±40
E-4	0.35±0.01	1.31±0.07	525±26
E-6	0.38±0.01	1.27±0.04	465±13
<i>M-series</i>			
M-2	0.29±0.01	1.05±0.06	553±19
M-4	0.33±0.01	1.16±0.03	610±48
M-6	0.36±0.02	1.08±0.05	613±19

원인으로 생각된다. 한편, Figure 3(b)와 Figure 4(b)에서 EPDM이 투입된 경우, EVA의 $\tan \delta$ 피크가 전반적으로 낮은 온도 쪽으로 이동함과 동시에 피크가 두 개로 분리되는 듯한 양상을 보이는 것은 EVA 상 내에 불균일성이 존재함을 시사한다. 즉, OBC가 상대적으로 많이 녹아 들어온 상과 상대적으로 적게 녹아 있는 상이 병존함을 시사하나, 정확한 설명을 위해서는 추가의 실험이 필요한 것으로 생각된다.

Table 4에 폴리올레핀 폼의 인장물성들을 요약하여 나타내었다. 모듈러스는 EPDM의 첨가로 증가하며, 그 정도는 *M-series*보다 *E-series*에서 더 뚜렷함을 볼 수 있다. 이는 앞의 E' 의 변화 거동과 유사한 것으로 가교도 증가와 밀도 증가가 중요한 원인으로 생각된다. 인장강도와 파괴점에서의 신도 역시 EPDM의 첨가로 대체적으로 증가하는 경향을 보이나, EPDM이 많이 투입되어 가교도가 높은 E-6, B-6의 경우는 E-4 혹은 B-4에 비해 약간 감소하는 경향을 보이기도 한다. 이는 과도한 가교가 외부 응력에 의한 사슬의 재배치를 제한하기 때문으로 생각된다.¹⁵ 또한 *E-series*가 *M-series*보다 인장

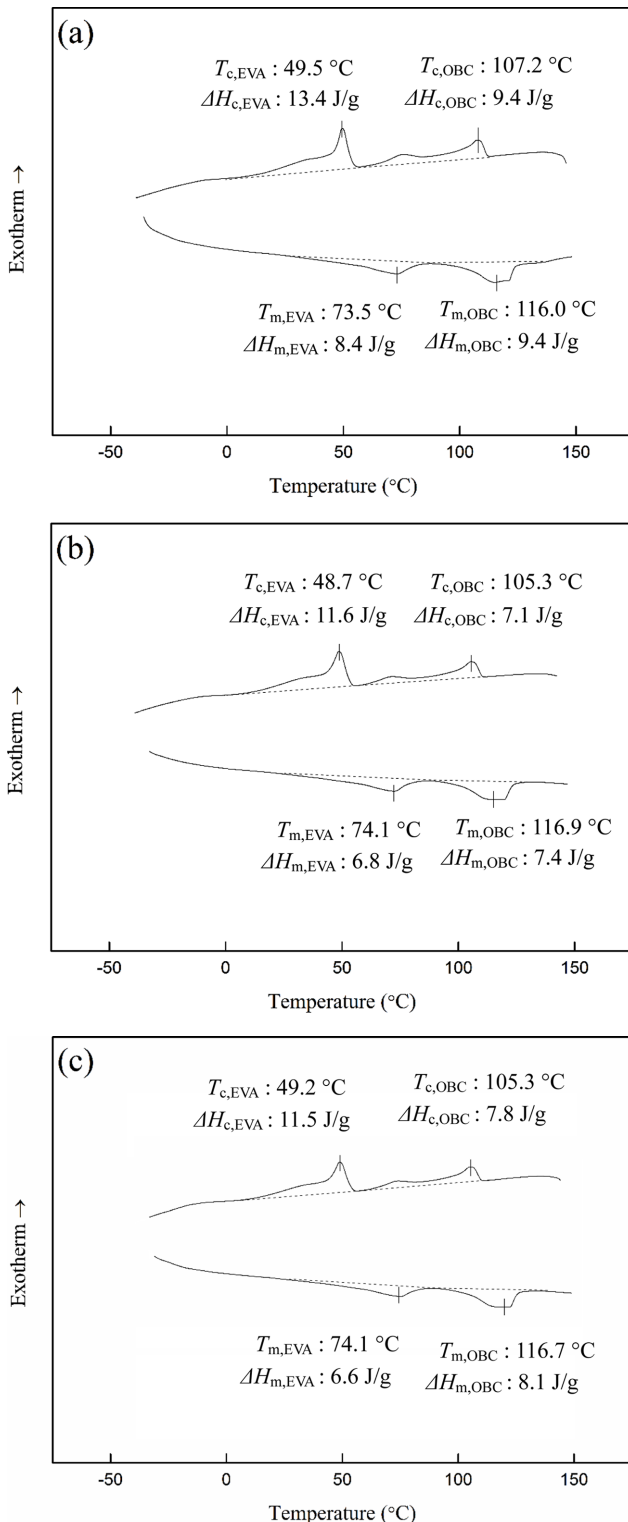


Figure 5. DSC thermograms obtained on cooling-heating cycle: (a) Reference; (b) E-6; (c) M-6.

강도는 높게, 그리고 파괴점에서의 신도는 낮게 나타난다. 이는 가교도의 증가가 인장강도의 증가에는 대체적으로 우호적

이지만, 파괴점에서의 신도를 증가시키기 위해서는 과다하지 않은 적절한 가교가 필요함을 보여준다.

폴리올레핀 폼을 150 °C까지 가열한 후 -40 °C까지 강온하면서, 그리고 이를 다시 승온하면서 얻은 대표적인 DSC thermogram들을 Figure 5에 도시하였다. 강온 시 상대적으로 높은 온도에서 관찰되는 OBC의 결정화 피크($T_{c,OBC}$)와 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 EVA의 결정화 피크($T_{c,EVA}$)가 구분되어 나타남을 볼 수 있다. 또 승온 시 용융 피크도 OBC의 것($T_{m,OBC}$)과 EVA의 것($T_{m,EVA}$)이 구분되어 나타난다.^{6,20} 이들 피크 온도와 각 피크에서의 결정화열(ΔH_c)과 용융열(ΔH_m)을 Table 5에 요약하여 나타내었다. 각 성분의 ΔH_c 와 ΔH_m 모두가 EPDM의 첨가에 의해 감소하며, 그 정도는 EPDM의 첨가량이 증가할수록 더 뚜렷해짐을 볼 수 있다. 이는 EPDM의 첨가에 의한 상용화와 가교도의 증가가 각 성분의 결정화를 방해함을 보여준다. 또한 EPDM이 첨가된 경우 각 성분의 T_c 역시 기준 시료에 비해 전반적으로 낮은 온도 값을 가짐을 볼 수 있다(EPDM 함량에 의한 변화는 일정한 경향을 보이지 않지만). 이 또한 EPDM의 첨가로 인한 상용화 및 가교 증가로 강온 시 각 성분의 결정화가 지연됨을 보여준다. 이러한 EPDM의 첨가에 의한 각 성분의 결정화도의 감소가 발포 폴리올레핀 폼의 모듈러스를 감소시키는 인자로 작용할 것으로 예측된다. 하지만, 앞에서 EPDM의 첨가에 의해 E' 와 인장 모듈러스 모두가 증가(Table 3와 Table 4 참조)한 것은 이러한 결정화도의 감소 영향보다는 가교도의 증가가 모듈러스에 더 큰 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다.

결론

본 연구의 결과들은, OBC/EVA 블렌드물의 과산화물에 의한 가교 발포 성형에서, EPDM이 가교 증진을 위한 조제로 효과적으로 작용함을 보여주었다. 즉, EPDM의 투입량이 증가하는 경우 셀 함량이 증가하였으며, 이러한 경향은 편재화된 이중결합을 갖는 디엔 단량체인 ENB의 함량이 많은 EPDM에서 더 뚜렷하였다. 또한 EPDM은 OBC와 EVA의 혼화성을 증대시키는 상용화제로의 역할도 하였으며, 상용화에 의한 OBC의 $\tan \delta$ 피크 온도의 증가는 MAH-g-EPDM을 사용한 경우가 개질하지 않은 EPDM을 사용한 경우보다 더 뚜렷하였다.

EPDM의 첨가에 의한 가교도의 증가는 발포 정도를 감소시켜 발포 폼의 밀도를 증가시켰으며, 발포 셀의 크기를 감소시켰다. EPDM을 투입한 경우 발포 셀 크기의 분포가 좁아졌으며, 이 변화는 MAH-g-EPDM을 사용한 경우 개질하지 않은 EPDM을 사용한 경우에 비해 더 뚜렷이 관찰되었다. 이러한 결과는 EPDM에 의한 가교와 상용화 효과가 발포계의 안정성을 향상시켰음을 보여준다.

첨가된 EPDM에 의한 상용화와 가교도의 증가는 구성 성

Table 5. Thermal Properties of Polyolefin Foams

Sample	On cooling				On heating			
	$T_{c,EVA}$ (°C)	$T_{c,OBC}$ (°C)	$\Delta H_{c,EVA}$ (J/g)	$\Delta H_{c,OBC}$ (J/g)	$T_{m,EVA}$ (°C)	$T_{m,OBC}$ (°C)	$\Delta H_{m,EVA}$ (J/g)	$\Delta H_{m,OBC}$ (J/g)
Reference	49.5	107.2	13.4	9.4	73.5	116.0	8.4	9.4
<i>E-series</i>								
E-2	48.7	105.8	13.4	9.2	73.9	116.6	8.3	8.3
E-4	49.0	105.7	13.2	8.6	73.9	116.5	7.9	8.2
E-6	48.7	105.3	11.6	7.1	74.1	116.9	6.8	7.4
<i>M-series</i>								
M-2	48.6	105.2	13.1	9.1	74.2	117.2	7.8	9.1
M-4	49.2	105.7	12.4	8.8	73.8	116.4	7.5	8.2
M-6	49.2	105.3	11.5	7.8	74.1	116.7	6.6	8.1

분인 OBC와 EVA의 결정화를 방해하였다. 하지만, 이러한 결정화도의 감소에 의한 모듈러스의 감소 효과보다는 가교 증가에 의한 모듈러스 증가 효과가 우선적으로 관찰되었다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원, 울산지역사업평가단이 지원하시는 경제협력관산업 육성사업으로 수행된 결과입니다(과제번호; R0003993).

참 고 문 헌

- M. A. Rodríguez-Pérez, *Adv. Polym. Sci.*, **184**, 97 (2005).
- Web site; https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene-vinyl_acetate (accessed: November 12th, 2016).
- The Dow Chemical Company, INFUSE™ OBCs Improve Athletic Footwear Midsoles and Other IM-XL Foam Products, September, 2014. Web site; http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0916/0901b80380916847.pdf?filepath=elastomers/pdfs/noreg/788-10701.pdf&fromPage=GetDoc (accessed: November 12th, 2016).
- K. G. Kummer, G. Stucchi, J. M. Rego, and S. Wu, *Processing and Performance Attributes of Olefin Block Copolymers in Crosslinked Foams*, The Dow Chemical Company, March, 2014. Web site; http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08ff/0901b803808ffb16.pdf?filepath=elastomers/pdfs/noreg/788-09901.pdf&fromPage=GetDoc (accessed: November 12th, 2016).
- Y. Lin, G. R. Marchand, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **52**, 1635 (2011).
- G. Liu, Y. Guan, T. Wen, X. Wang, X. Zhang, D. Wang, X. Li, J. Loos, H. Chen, K. Walton, and G. Marchand, *Polymer*, **52**, 5221 (2011).
- Dow Elastomers, *High Performance Foam Solutions for Sports Shoes*, The Dow Chemical Company, September, 2013. Web site; http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08ec/0901b803808ec74f.pdf?filepath=elastomers/pdfs/noreg/777-04901.pdf&fromPage=GetDoc (accessed: November 12th, 2016).
- G. L. A. Sims and C. S. Sipaut, *Cell. Polym.*, **20**, 255 (2001).
- C. S. Sipaut, R. F. Mansa, A. R. Yugis, M. N. Mohamad Ibrahim, Z. M. Ariff, and A. A. Abdullah, *Cell. Polym.*, **31**, 145 (2012).
- H.-M. Kwon, Y. Kim, S.-S. Choi, J. W. Bae, and J.-S. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5289 (2013).
- R. A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin, and M. A. J. Michels, *Macromolecules*, **42**, 8914 (2009).
- R. A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin, and M. A. J. Michels, *Macromolecules*, **40**, 8999 (2007).
- M.-S. Kim, C.-C. Park, S. R. Chowdhury, and G.-H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2212 (2004).
- C. S. Sipaut, G. L. A. Sims, and Z. M. Ariff, *Cell. Polym.*, **27**, 11 (2008).
- C. S. Sipaut, G. L. A. Sims, and M. N. Mohamad Ibrahim, *Cell. Polym.*, **27**, 67 (2008).
- Z. Zakaria, Z. M. Ariff, and C. S. Sipaut, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **15**, 120 (2009).
- P. R. Raja, J. K. Wilson, M. A. Peters, and S. G. Croll, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 2624 (2013).
- S. Pimbert, I. Stevenson, G. Seytre, G. Boiteux, and P. Cassagnau, *Macromol. Symp.*, **222**, 239 (2005).
- Z. Zhang, F. Yu, N. Zhou, and H. Zhang, *J. Macromol. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **54**, 159 (2015).
- D. U. Khariwala, A. Taha, S. P. Chum, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **49**, 1365 (2008).