

Ethylene Vinyl Acetate / Ethylene-1-Butene Copolymer 블렌드 발포체의 제조와 특성

차 길 수, 김 진 태, 김 원 호[†], 윤 정 식*
부산대학교 공과대학 화학공학과, *한국신발피혁연구소
(2000년 9월 1일 접수)

Preparation and Properties of Ethylene Vinyl Acetate/ Ethylene-1-Butene Copolymer Blend Based Foam

Gil Soo Cha, Jin-tae Kim, Wonho Kim[†] and Jung-sik Yoon*

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Korea Institute of Footware and Leather Technology, Pusan 614-100, Korea

(Received September 1, 2000)

요 약 : 신발 중창용 소재인 ethylene vinyl acetate (EVA) 발포체의 인장강도, 반발탄성, 영구압축줄음율 (compression set) 등의 물성을 향상시킬 목적으로 ethylene-1-butene copolymer (EtBC) 를 EVA에 블렌드하여 가교특성을 조사하였으며, 발포체를 제조한 후 셀의 구조적 특성 및 발포체의 기계적 물성을 조사하였다. EVA/EtBC 블렌드에서, EtBC의 함량이 증가할수록 블렌드의 점도 및 가교 밀도는 증가하여 oscillating disk rheometer (ODR)에서 높은 torque 값을 나타내었으며 발포배율은 감소하였다. 발포제 함량의 증가에 따라서 발포배율 및 셀의 크기는 증가하였다. 발포체를 동일 비중에서 비교하였을 경우, EtBC 함량이 증가할수록 EVA/EtBC 발포체의 인장강도, 영구압축줄음율, 반발탄성 등 기계적 물성이 우수해졌다.

ABSTRACT : To increase the properties of EVA foam such as tensile strength, rebound resilience, and compression set, ethylene-1-butene copolymer (EtBC) was blended with EVA. After that crosslink characteristics of the blends and cell structures and mechanical properties of the foam were studied. As the amount of EtBC increased in EVA/EtBC blends, torque values of oscillating disc rheometer(ODR) increased and the foaming ratio decreased because the viscosity and crosslink density of EVA/EtBC blends increased. Foaming ratio and cell size of the foam increased by increasing the amount of foaming agent. When compared the mechanical properties of the foam which have same densities, tensile strength, rebound resilience, and compression set properties of the foam were improved by increasing the amount of EtBC in the EVA/EtBC blends.

Keywords : ethylene vinyl acetate (EVA), blends, foam, resilience, compression set.

I. 서 론

우리 나라에서 신발을 착용하기 시작한 것은 마

한(B.C. 30년 경)시대부터였으며, 시대의 흐름에 따라 변하여 처음에는 신발이 단순히 발을 보호하는 도구로써 인간에게 보급되었던 것이 현대에 와서는 인체공학, 생체역학 등의 첨단기술이 조합된 기능성 상품으로 자리를 잡게 되었다.¹

[†] 대표저자(e-mail : whkim@hyowon.pusan.ac.kr)

신발의 한 종류인 운동화는 50여개의 각종 부품들로 구성되어 있으며, 크게 발등을 감싸는 upper와 발바닥과 직접적으로 접촉하여 충격을 흡수하는 insole, 그리고 쿠션기능을 주로하는 midsole, 지면과 접촉하며 내구성을 요구하는 outsole로 구성되어 있다. 이중 midsole은 insole과 outsole의 중간에 위치하며 쿠션성과 충격흡수성을 요구하는 부품으로 보행시 인체에 가해지는 충격을 완화하여 인체보호에 대단히 중요한 역할을 한다.²

오늘날 midsole의 대부분은 ethylene vinyl acetate copolymer(EVA)를 base polymer로 하여 발포체 형성에 필요한 화학약품과 무기충전제 등을 배합하여 고온, 고압에서 발포시켜 만들고 있다. 그런데 EVA 수지만으로는 midsole에서 요구되는 물리적 특성을 만족시킬 수가 없다. 이에 따라서 EVA보다 반발탄성 등 물리적 특성이 우수한 ethylene- α -olefin copolymer의 한 종류인 ethylene-1-butene copolymer를 EVA에 도입하기도 한다.³

Ethylene- α -olefin copolymer는 최근 metallocene계 촉매를 이용한 중합법으로 합성을 하고 있으며 이러한 방법으로 제조된 ethylene- α -olefin copolymer는 분자량 분포 폭이 좁고 측쇄의 조절이 용이한 장점을 가지고 있다. Metallocene계 촉매로 합성된 ethylene- α -olefin copolymer에는 1-butene, 1-hexene, 1-octene 등이 사용되고 있으며 linear low density polyethylene(LLDPE)의 구조를 가지고 있다. 고분자 주쇄(backbone)에서 가지가 짧아질수록 α -olefin의 양이 줄어들고 짧은 가지 구조는 morphology에 큰 영향을 미친다. 잘 알려진 바와 같이 ethylene-1-butene copolymer는 ethylene-1-hexene copolymer보다는 약간 우수한 충격 강도와 인열 강도를 가지나 비슷한 melt index(MI)나 비중을 가지는 ethylene-1-octene copolymer와 비교하여 월등히 우수한 충격 강도와 인열 강도를 가지고 있다.⁴⁻⁵

Ethylene- α -olefin계 copolymer의 분자량이 감소할 때 MI값은 증가하게 된다.⁶ 또한 ethylene-1-butene copolymer는 butene의 함량이 증가할수록 밀도와 결정화도가 감소하며 결정화도의 감소에 의해 modulus가 감소한다.⁷

본 연구에서는 ethylene- α -olefin계 수지중 저비

중이며 우수한 물리적 성질을 나타내는 ethylene-1-butene copolymer(EtBC)를 EVA에 블렌드하여 발포체를 만들고 블렌드의 조성과 발포배율의 변화에 따른 가교특성의 변화와 발포체의 구조적, 기계적 특성 변화를 고찰하고자 한다.

II. 실험

1. 재료 및 시약

본 연구에 사용된 ethylene-1-butenecopolymer(EtBC)는 일본 Mitsui Chemical사에서 생산한 A-0585 grade(비중 : 0.880)를 사용하였으며, ethylene vinyl acetate copolymer(EVA)는 Dupont에서 생산한 vinyl acetate(VA)함량이 21%인 ELVAX-462 grade(비중 : 0.940)를 사용하였다. EVA와 EtBC의 MI(190°C/2.16kg)값은 각각 1.5g/10분과 0.5g/10분이다.

가교제는 유기과산화물인 순도 99%의 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하였으며, 발포제는 azodicarbonamide(ADCA)계이며 분해온도가 15~157°C인 (주)금양의 Cellcom-JTR을 사용하였다. 기타 발포체의 분해촉진이나 백색도 조절, 작업성 향상 등의 목적으로 일반적으로 EVA계 발포체 제조시 사용되는 첨가제로서 ZnO((주)길천, 고무용 1호), TiO₂(Dupont, R-902), stearic acid((주)럭키)를 사용하였다.

2. 혼련 및 가교 특성

시험편 제조를 위한 혼합 및 분산과정은 base polymer와 첨가제를 계량하고, 6" openroll mill을 사용하여 80°C~100°C에서 base polymer, ZnO, St/A, TiO₂, 가교제, 발포제 순서로 roll에서 15분간 혼합 및 분산을 시켰다. 혼합이 끝나면 2~3mm 정도의 두께의 sheet로 성형한 후 상온에서 24시간 보관하여 혼합물을 안정화시켰다.

안정화된 시험편의 크기를 6cm×10cm의 크기로 절단하고 120g으로 무게를 잰 후, 155°C로 예열된 mold에 투입하여 20분간 150kg/cm²의 압력으로 가압한 후 순간적으로 압력을 해제한다. 이때 형성된 발포체를 상온에서 서서히 냉각시켜 발포체를 안정화시켰다. 위의 발포체 제조공정을 Fig. 1에 나

타내었다.

발포체의 가교특성은 GOTECH사의 oscillating disk rheometer(ODR; model GT-0707)를 이용하여 155°C에서 KS M 6687에 따라 조사하였다.

EVA/EtBC 블렌드비에 따른 가교특성을 측정하기 위한 배합을 Table 1에 나타내었으며, EVA/EtBC 블렌드비에 따른 발포체의 물리적 특성을 측정하기 위한 배합을 Table 2에 나타내었다.

3. 발포체의 물성평가

발포체의 경도는 ASKER사의 type C의 durometer를 사용하여 skin-on 상태에서 ASTM D 2240에 따라 측정하였다. 비중은 skin-off 상태에서 Ueshima사의 자동비중 측정장치(model DMA-3)를 사용하여 측정하였다. 발포체 cell의 구조적 특성은 발포체를 액체 질소로 냉각하여 파단시킨 후 파단면에 대하여 scanning electron microscope(SEM)를 이용해 일정 배율(×100)로 발포 상태를 비교 검토하였다. 발포체의 인장강도는 Zwick사의 universal testing machine(UTM; model 1435)을 사용하여 200 mm/

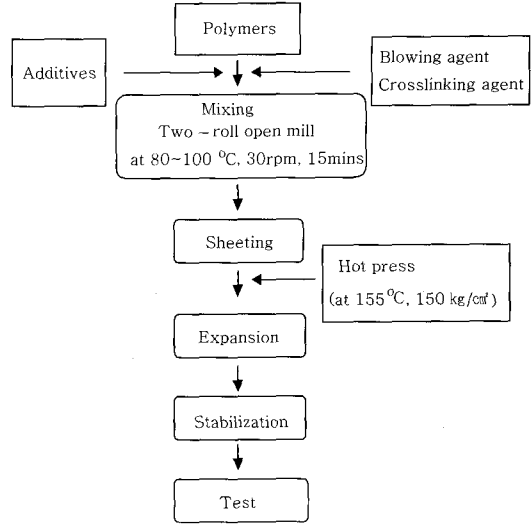


Figure 1. Flow diagram for preparation of EVA/ EtBC foams.

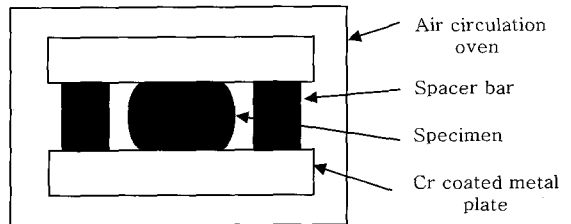


Figure 2. Test apparatus for compression set

min의 속도로 ASTM D 3754의 방법으로 측정하였다. 발포체의 영구압축줄임율(compression set)특성은 Fig. 2와 같은 장치를 이용하여 ASTM D 395에 따라 50% 압축비로 압축하여 50°C 오븐에서 6시간 가압한 후 압력을 제거하고, 상온에서 30분간

Table 1. Formulation of EVA/EtBC Blend Compound

Material	A1	A2	A3	A4
EVA	100	90	80	70
EtBC	0	10	20	30
ZnO			2	
St/A			1	
TiO ₂			4	
DCP			0.6	

Table 2. Expansion Formulation of EVA/EtBC Blend Compounds

Matrerial	O1	O2	O3	O4	C1	C2	C3	C4	G1	G2	G3	G4	S1	S2	S3	S4
EVA	100	100	100	100	90	90	90	90	80	80	80	80	70	70	70	70
EtBC	0	0	0	0	10	10	10	10	20	20	20	20	30	30	30	30
ZnO									2							
St/A									1							
TiO ₂									4							
DCP									0.6							
JTR	3	3.5	4	4.5	3	3.5	4	4.5	3	3.5	4	4.5	3	3.5	4	4.5

회복시켜 두께를 측정하였으며, 계산 방법은 식 (1)에 나타내었다.

$$\text{Compression set}(\%) = [(t_0 - t_f) / (t_0 - t_s)] \times 100 \quad (1)$$

여기서 t_0 는 시편의 초기 두께이며, t_f 는 실험 후의 냉각된 시편 두께, t_s 는 시험 장치중의 spacer bar의 두께를 나타낸다. 반발탄성율은 Wallace사에서 제작한 drop tripsometer를 이용하여 ASTM D 1054의 방법으로 자유롭게 3번 예비 타격후에 4번째 반발높이의 수치를 반발탄성 값으로 기록하였다. 발포배율은 발포되지 않은 compound의 부피(V^*)에 대한 발포체의 부피(V)비로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 가교 특성

발포배율의 변화는 Fig. 3에 나타내었는데 발포제를 3phr 첨가하였을 경우 EVA 단독으로 발포시킨 발포체의 발포배율보다 EtBC의 함량이 증가할수록 발포배율은 작아지는 경향을 나타내었다. EtBC의 함량변화에 따른 토크값을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 가교전에, 155°C에서, EtBC와 EVA는 각각 0.50N·m와 0.17N·m의 토크값을 나타내어 EtBC가 EVA보다 0.33N·m 정도 높은 토크값을 나타내었으며, EVA/EtBC 블렌드에서 EtBC의 함량이 증가할수록, 최대 토크값과 최소 토크값의

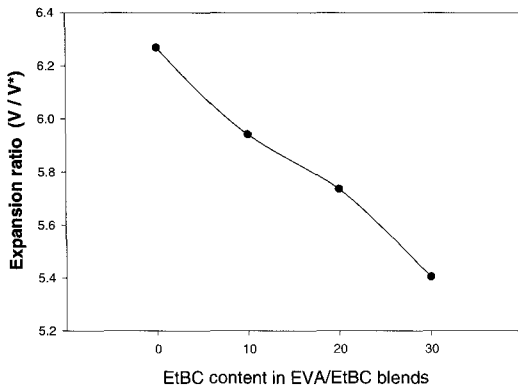


Figure 3. Effect of EtBC contents on expansion ratio of EVA/EtBC foams.

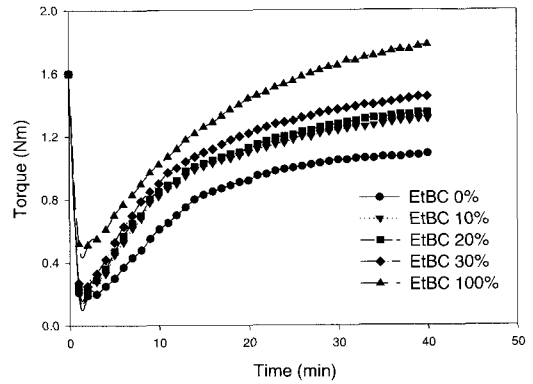


Figure 4. Crosslinking behavior of EVA/EtBC blends as a function of time.

차이는 증가하여, 높은 가교도를 나타내었다.

2. 구조적 특성

EVA/EtBC 발포체에서는 EtBC의 블렌드비가 증가할수록 base polymer의 MI 감소와 가교에 따른 토크증가로 발포배율이 감소하고 비중이 증가되었다. 본 연구에서 제조한 발포체는 독립 기포체(closed cell)로서 발포체의 cell은 내부의 발포 가스 압력의 증가로 인하여 cell의 용적이 증가하게 된다. EVA/EtBC 블렌드에서 EtBC의 함량증가는 가교밀도의 상승으로 인한 gel 함량의 증가를 유발하고 발포체내에 생성된 cell이 인근의 cell과 합쳐지지 못함으로써 발포배율은 적으면서 cell은 매우 조밀한 closed cell을 형성하게 된다.⁸ Fig. 5에서는 SEM micrographs을 이용하여 발포제 3phr 투입시 EVA/EtBC 블렌드비의 증가에 따른 발포체 cell의 단면사진을 촬영하여 나타내었다. Fig. 5에서 EtBC의 블렌드비 증가에 따라서 발포체의 cell size는 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에서는 EVA/EtBC의 블렌드 비가 70/30일 때 발포체를 3, 3.5, 4, 4.5phr로 증량한 실험에 대한 cell의 단면을 SEM 사진으로 나타내었다. 그림에서 발포체의 cell은 발포제 증량에 따라서 커지는데 이는 동일 가교밀도에서 발포제 증량으로 인한 분해 gas압력의 증가를 cell벽이 견디지 못하고 인접한 cell과 합쳐지거나 cell의 벽면에 hole이 생겨 cell이 거대화하는 경향으로 나타난 결과로 판

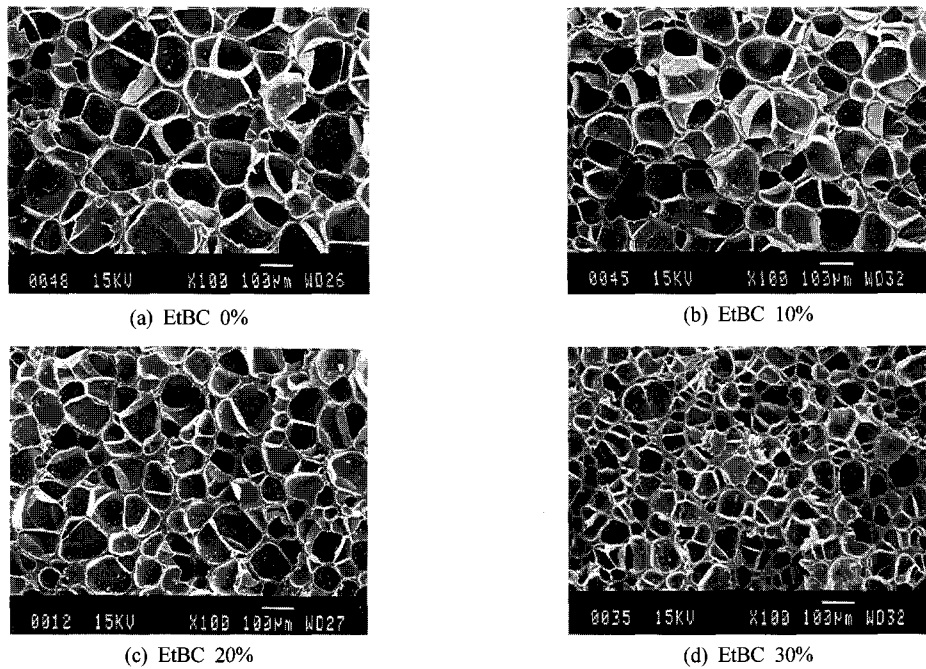


Figure 5. SEM photographs($\times 100$) of EVA/EtBC foams with various EtBC contents.

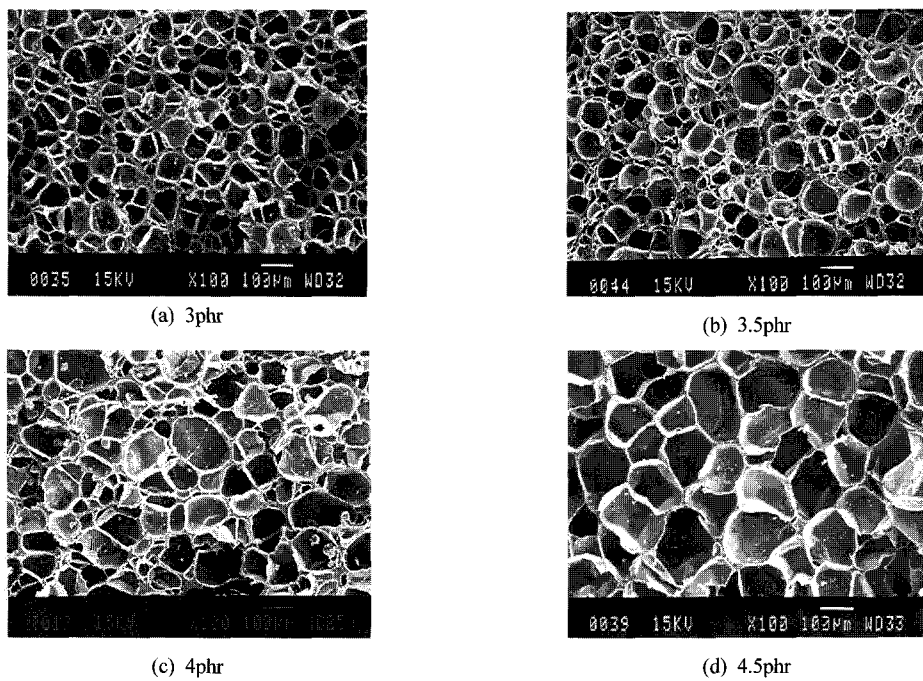


Figure 6. SEM photographs($\times 100$) of EVA/EtBC foams (70/30) with various blowing agent contents.

단된다.

3. 기계적 특성

각각의 발포체에 대하여 기계적 특성에 대한 우수성을 논하려면 먼저 동일비중에서 비교하여야 한다. 발포체는 cell의 구조적 특성에 따라서 기계적 특성이 크게 변화하며 비중 또한 크게 차이가 난다. 발포체를 동일하게 3phr 투입한 경우에 대하여 EVA/EtBC 블렌드 발포체의 비중변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 EtBC의 블렌드비가 증가에 따라서 비중은 증가 하게되는데 이는 가교밀도 증가와 MI 감소로 인하여 cell의 밀도가 조밀해짐과 함께 발포배율의 감소가 주된 요인으로 판단된다.

Fig. 8에서는 EVA/EtBC 블렌드 발포체의 블렌드비에 따른 인장강도를 나타내었다. EtBC의 비율이 증가할수록 비중이 증가한다는 전제조건을 고려하여도 인장강도는 EVA 단일 발포체에 대하여 기계적 물성이 향상됨을 알 수 있었다. EtBC의 증량으로 인하여 가교밀도가 증가하면 cell과 cell사이의 ribs과 wall의 분자간의 결합력이 증대된다. 따라서 가교도가 낮은 EVA 단독 발포체에 비하여 EtBC가 블렌드된 발포체의 인장강도가 높은 것으로 판단된다. 그리고 EVA/EtBC 블렌드에서 발포배율의 증가로 인한 인장강도의 감소는 발포체의 cell이 조밀한 상태에서 부피가 커지는 것이 아니고 발포 cell의 크기가 상대적으로 커짐으로 인하여 cell

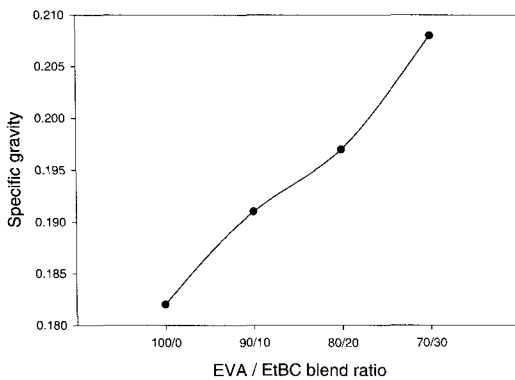


Figure 7. Effect of EtBC contents on specific gravity of EVA/EtBC foams.

ribs의 수가 적어지게 된다. 따라서 단위 면적당 외부의 응력에 버틸수 있는 ribs의 전체면적이 감소하게 되고 인장강도도 감소하는 것으로 판단된다.⁹

Fig. 9에서는 EVA/EtBC 블렌드 발포체의 블렌드비에 따른 경도를 나타내었다. 경도는 발포체의 skin두께와 발포 cell의 구조적 특성에 좌우되는데 EtBC의 블렌드비가 증가함에 따라 가교밀도의 증가로 인하여 경도가 상승하며, 발포체를 증량시킴에 따라 cell size의 증가와 cell skin의 두께 감소로 경도가 감소된다고 생각되어진다.

EVA/EtBC 블렌드 발포체의 블렌드비에 따른 영구압축줄음(compression set) 특성을 Fig. 10에 나타내었다. EtBC의 블렌드비가 증가함에 따라 영구압축줄음 특성은 우수하였고, 즉 영구압축줄음율이

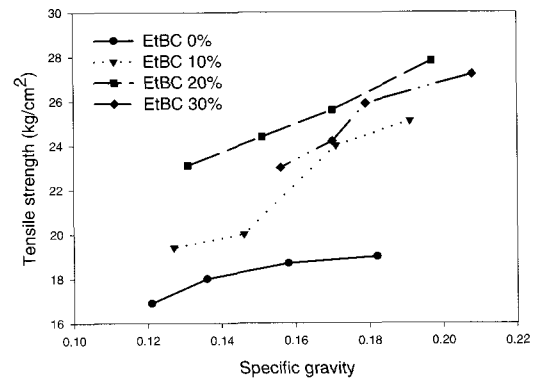


Figure 8. Tensile strength of EVA /EtBC foams with various EtBC contents as a function of specific gravity.

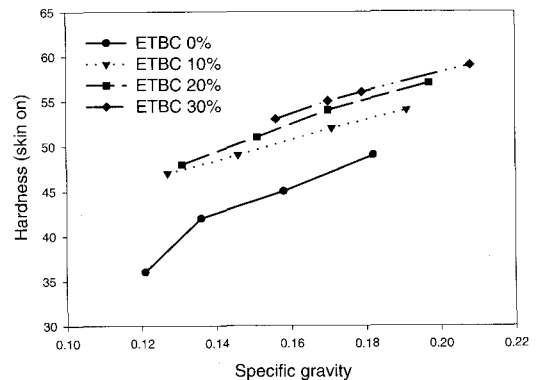


Figure 9. Hardness of EVA/EtBC foams with various EtBC contents as a function of specific gravity.

감소하였고, 발포배율의 증가에 따라 영구압축줄음 특성은 저하되었다. 영구압축줄음은 외부의 compression strain 조건하에서 탄성복원력을 나타내는데 이는 cell wall과 cell ribs의 밀도, 즉 발포체의 밀도와 관계가 있으며 밀도가 높을수록 우수한 특성을 나타낸다.¹⁰ EtBC의 함량이 증가함으로써 영구압축줄음 특성이 우수해진 것은 가교밀도의 증가로 인하여 cell wall과 cell ribs가 발포체 분해 gas의 압력에 견디는 기계적 강도가 증가함으로써 나타난 결과로 판단된다.

또한 발포배율의 증가로 인한 영구압축줄음 특성의 저하는 앞서도 언급했듯이 가교제의 양을 동일하게 하고 발포제 증량만으로 발포배율이 증가할 경우 가교제로 인한 분자간의 결합력은 일정

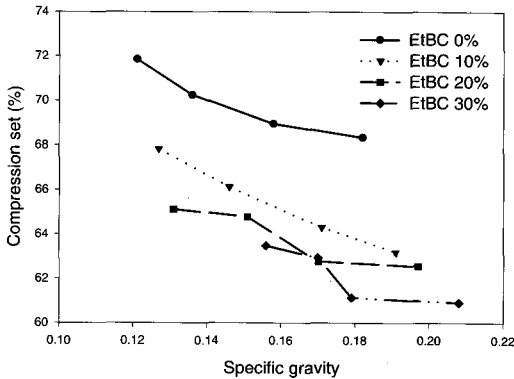


Figure 10. Compression set of EVA /EtBC foams with various EtBC contents as a function of specific gravity.

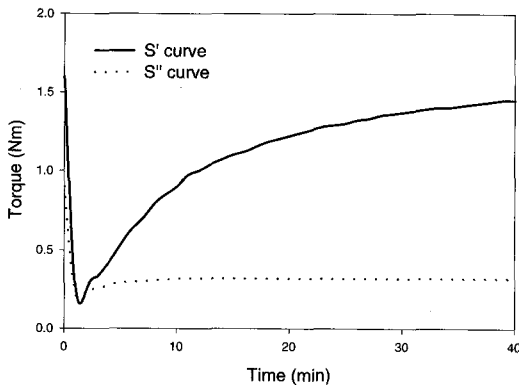


Figure 11. Storage modulus and loss modulus as a function of crosslinking time.

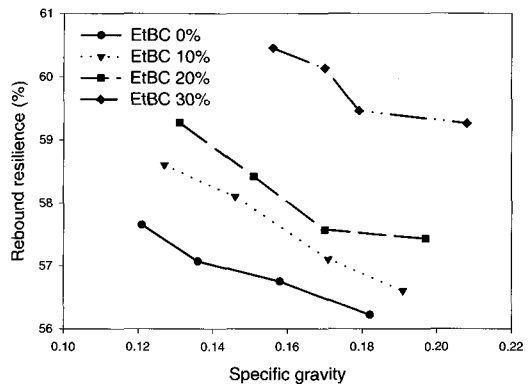


Figure 12. Rebound resilience of EVA/EtBC foams with a various EtBC contents as a function of specific gravity.

한 반면 발포체 분해 gas 압력은 증가 하게되며, 또한 cell wall과 cell ribs의 구조적 특성도 저하되어 초기 압축에 대한 강도가 떨어짐에 따른 결과로 판단된다.

Fig. 11에서는 EVA/EtBC의 블렌드비가 70/30일 때의 가교시간에 따른 탄성 modulus(S')와 점성 modulus(S'')를 나타내었다. 화학반응에 의해 가교가 진행됨에 따라 탄성 modulus는 증가하였다.¹¹ 가교에 의한 점탄성의 변화는 발포배율 뿐만 아니라 cell구조 및 발포체의 기계적 물성에 영향을 미치며 가교밀도의 변화에 의하여 큰 영향을 받는다. Fig. 12에는 EVA/EtBC 블렌드 발포체의 블렌드비에 따른 반발탄성율을 나타내었다. EtBC의 블렌드비가 증가할수록 반발탄성율은 증가하였는데 이는 가교밀도의 증가로 인하여 고무 평탄영역에서 저장 탄성율이 증가되기 때문이라고 판단되어진다.

IV. 결 론

본 연구에서는 EVA/EtBC 블렌드 발포체의 구조적, 기계적, 가교특성에 대한 실험을 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) EVA 단독의 경우보다 EVA/EtBC 블렌드의 경우 가교밀도가 상승함을 알 수 있었다.
- 2) 동일 가교밀도에서 발포제를 증량할 경우 발포체 분해 가스 압력의 증가로 cell size는 증가하였으며 EtBC의 블렌드비가 증가할수록 가교밀도

증가로 인하여 cell의 밀도는 조밀해지고 발포배율은 감소하였다.

3) 발포체의 기계적 특성은 발포체의 cell을 구성하고 있는 분자간의 결합력과 cell wall과 cell ribs 간의 구조적 특성에 기인하며 EtBC의 첨가에 따라 가교밀도가 증가하여 기계적 특성이 우수하였다.

4) EtBC 함량별 발포체를 동일 비중에서 비교하였을 경우, EVA단독 발포체에 비하여 인장강도, 반발탄성, 영구압축줄음 특성이 우수하였다.

이상의 결과로부터 신발 중창용 소재로 EVA에 EtBC를 블렌드하여 발포체를 제조할 경우 우수한 기계적 특성을 가진 발포체를 제조할 수 있으며 신발 중창용 소재로서 요구되어지는 물리적 특성 중 경도를 감안한다면 EVA/EtBC 블렌드비를 70/30으로 할 경우 그 적용이 가능하리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. B. G. Min, "신발 제조 일반", 한국신발피혁연구소, (1994).
2. J. Y. Heo, "Ethylene Vinyl Acetate/Styrene Vinyl Iso-

prene Styrene Copolymer 블렌드의 발포거동과 충격 흡수특성", Master Thesis, Pusan National Univ., (2000).

3. K. M. Jung, *Lucky Polym. Technol.*, **23**, 10 (1992).
4. Y. M. Kim and J. K. Pak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2315 (1996).
5. H. J. An, "Ethylene-1-octene Copolymer 발포체의 octene 함량과 melt index 변화에 따른 발포특성", Master Thesis, Pusan National Univ., (1999).
6. Y. S. Kim, C. I. Chung, S. Y. Lai and K. S. Hyun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 125 (1996).
7. K. Sehanobish, R. M. Patel, B. A. Croft, S. P. Chum and C. I. Kao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 887 (1994).
8. M. A. Rodriguez-perez, A. Duijsens and J. A. De saja, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1240 (1994).
9. P. M. Fouche and W. J. McGill, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, **12**, 227 (1989).
10. L. A. Sims and F. T. White, *Cellular and Microcellular Materials.*, **53**, 55 (1994).
11. B. Gustafsson and J. O. Bostrom and R. C. Dammert, *Die. Angew. Makromol. Chem.*, **261/262**, 96 (1998).