

폴리에스터 가소제를 사용한 내제트유성 PVC계 실란트

김 석 준[†] · 남 병 옥*

[†]군산대 재료·화학공학부, *한국기술대학교 응용화학공학과
(2003년 10월 30일 접수, 2003년 11월 29일 수정 및 채택)

Jet-Fuel-Resistant PVC Sealant Containing a Polyester Plasticizer

Seogjun Kim[†] and Byeong Uk Nam*

[†]School of Material Science & Chemical Engineering, Kunsan National University,
San #68, Miryon-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and
Education, 307 Gajeon-ri, Byungchun-myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Korea
(Received October 30, 2003, Revised & Accepted November 29, 2003)

요 약 : 본 연구는 폴리에스터 가소제를 이용한 내제트유성 PVC계 실란트 개발에 관한 것이다. PVC 공중합체에 아디프산 글리콜 폴리에스터 가소제(Songcizer P-3000) 또는 DOP를 배합하여 연료유 함침 전후의 침입도 변화, 용해도, 흐름성 및 인장 접착 신율을 측정하였다. 연료유 함침 전후 침입도 변화 및 용해도를 측정한 결과 폴리에스터 가소제의 내제트유성이 DOP 가소제를 사용한 것 보다 작은 것으로 나타났다. PVC 공중합체에 Songcizer P-3000의 배합비를 중량 비로 500 phr로 고정하고 접착성 향상제인 DCDP (dicyclopentadiene)계 석유수지를 400 phr까지 배합한 결과 첨가량에 비례하여 접착 신율이 감소하였다. 탄산칼슘은 연료유의 확산을 방지하였고 Songcizer P-3000을 사용한 경우 용해도를 감소시키는 결과를 얻었다.

ABSTRACT : This work is about the development of jet-fuel resistant PVC sealant using a polyester plasticizer. PVC copolymer was compounded with adipic acid glycol(Songcizer P-3000) or DOP plasticizers. Fuel-immersed and non-immersed penetration, solubility, flow, and elongation by tensile adhesion of PVC compounds were measured. Penetration increase by fuel immersion and solubility of PVC compounds with adipic acid glycol polyester plasticizer were smaller than those of PVC compounds with DOP plasticizer. Elongation by tensile adhesion test of PVC compound containing 500 phr of Songcizer P-3000 decreased proportionally to the content of DCDP (dicyclopentadiene) base petroleum resin adhesion promoter. Calcium carbonate(CaCO₃) filler inhibited the diffusion of fuel in all the PVC compounds and decreased the solubility of PVC compounds containing Songcizer P-3000.

Keywords : PVC sealant, jet-fuel-resistance, polyester plasticizer, adhesion promotor, petroleum resin

I. 서 론

실란트(sealant) 및 접착제(adhesive)는 종류가 다양하고 건축, 자동차, 패키징, 섬유, 항공 등의 산

업적 용도로 많이 이용되고 있다.¹ 실란트 및 접착제에 주로 사용되고 있는 고분자재료로는 polysulfide,^{2,4} polyurethane,⁵⁻⁸ poly(vinyl chloride)(PVC),⁹⁻¹⁸ silicone 수지,^{19,21} 고무화 아스팔트(rubberized asphalt),²²⁻²⁴ 에폭시 수지^{22,25,26} 등이 있다. 이 중에서 항공기용 활주로의 줄눈 및 균열 보수에 쓰이는 내제트유성

[†]대표저자(e-mail : sjkim@kunsan.ac.kr)

실란트(jet-fuel-resistant sealant)용으로는 일반적으로 내유성이 우수하다고 알려진 polysulfide, 실리콘 수지 및 PVC계 실란트가 주로 사용되고 있다.

PVC계 실란트는 주로 PVC와 가소제(plasticizer)를 섞은 플라스틱졸(plastisol)에 접착성 향상제(adhesion promoter) 또는 점착제(tackifying agent)를 첨가하여 접착성을 향상시킨 자동차용 실란트가 대표적이다.^{12,13,26} PVC계 실란트의 가소제²⁷로는 주로 프탈레이트계 가소제로 DOP (dioctylphthalate),^{9,10,12,13} DIDP(diisododecyl phthalate),¹⁴ DINP (diisononyl phthalate)¹¹가 사용되었고 디에스터계 가소제로는 DOA(dioctyl adipate),⁹ DOZ(dioctyl azelate)이 이밖에 폴리에스터,^{13,17} tar⁹ 등도 사용된 바 있다. PVC 플라스틱졸의 접착성이 비교적 좋지 않기 때문에 접착성 향상제로 불포화 유기실란, 아크릴산 단량체, 불포화산 및 무수물,^{10,12,15} NCO(isocyanate) 그룹이 부착된 blocked polyisocyanurate,¹³ polyaminoamide,¹⁴ 페놀수지¹⁸ 등이 사용되었으며 비닐 말단기를 갖는 diene-acrylonitrile 공중합체를 라디칼 개시제로 경화하는 경우¹¹도 접착성이 향상되었다고 보고된 바 있다.

본 연구는 열경화성 수지이고 일액형으로 주로 사용되는 polysulfide 대신 PVC를 주성분으로 한 핫멜트형(hot-melt type) 실란트를 개발하는 것이다. 활주로의 아스콘 또는 콘크리트에 강하게 접착할 수 있도록 새로운 점착제를 PVC 실란트 배합물에 첨가하고, 제트유 및 석유제품에 안정적인 가소제를 사용하여 PVC 실란트의 내유성을 향상시키고자 하는 것이다. PVC 수지에 내유성이 우수한 폴리에스터 가소제^{17,27}를 첨가하고 내제트유성(연료유 함침 전후의 침입도 및 용해도 변화), 접착 특성, 흐름성 등 여러 물성을 조사하였고 DOP를 첨가한 것과 내유성 등을 상호비교 하였으며 점착성 향상제로 석유수지를 첨가하여 접착 특성의 변화를 관찰하였다. 또한, PVC 실란트의 경도를 증가시키고 경제성을 향상시키기 위한 목적으로 탄산칼슘 충전제를 첨가하여 침입도, 흐름성, 내유성, 접착특성 등의 물성 변화를 알아보았다.

II. 재료 및 실험

1. 고분자 및 시약

PVC는 LG화학에서 생산되는 페이스트 수지(paste resin)로 비닐아세테이트와의 공중합체인 상품명 LK 170을 사용하였다. LK 170 수지의 중합도(KS M 3002)는 1600 ± 50 이고 K-Value(DIN 53726)는 74, 겔보기 비중(ASTM D 1895)은 0.33 ± 0.05 이다. LK 170의 특성은 투명성이 있고, 저온가공성이며, 시트나 필름용 점착제, 실란트, 자동차용 줄, 카펫점착제용 등으로 사용되고 있다.

가소제로는 송원산업에서 제조한 내유성 가소제로 상품명 Songcizer P-3000을 입수한 그대로 사용하였다. Songcizer P-3000은 아디프산 글리콜 폴리에스터(adipic acid glycol polyester)로 가솔린 호스, 가스켓, 팩킹, 지방 식품의 튜빙 등 내유성 제품에 사용되는 가소제이다. DOP는 Junsei Chemical Co. Ltd.(Japan)에서 GR급을 구입하여 사용하였다.

충전제로는 탄산칼슘(CaCO_3)을 사용하였으며 동양화학공업(주)에서 EP급을 구입하여 건조없이 사용하였다.

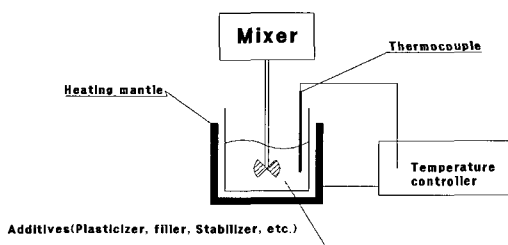
점착제(tackifying agent)로는 코오롱 유화에서 생산하고 있는 DCPD(dicyclopentadiene)계 석유수지로 상품명 Sukorez SU-120을 구입한 그대로 사용하였다.

2. 실험 방법

폴리에스터 가소제를 포함하는 PVC계 실란트 배합물(P1~P11)은 PVC(LG화학 LK 170)를 중량기준 100으로 하여 Songcizer P-3000(송원산업), Sukorez SU-120(코오롱 유화) 및 탄산칼슘을 Table 1에 주어진 phr로 무게를 달아 Figure 1에 소개된 교반기(Lab. Stirrer, TOPS사)를 이용 180℃에서 100 rpm으로 1시간 정도 교반하여 제조하였다. 이때 열안정제²⁸로는 송원산업의 SW-07(complex of Ca-Zn compounds and lubricants)을 사용하였고 전체중량에 대하여 2wt%를 첨가하였다. 내유성을 비교할 목적으로 DOP 가소제를 이용한 PVC 배합물(D1~D10)은 Table 2의 배합비에 따라 위와 동일한 방법으로 제조하였다.

Table 1. Recipes and Properties of PVC Sealant Compounds Containing a Polyester Plasticizer(Songcizer P-3000)

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Songcizer P-3000	400	500	600	500	500	500	500	500	500	500	500
Sukorez SU-120	-	-	-	100	200	300	400	100	100	100	100
CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	100	200	300	400
Penetration (0.1mm) (25°C, 150g, 5s)	151	193	237	177	171	168	146	141	129	125	91
Tensile Adhesion-Elongation (%)	15	95	105	75	60	50	15	80	85	70	45
Flow(mm) (60°C, 5hrs)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Penetration-Immersed after 1 hour drying (difference)	204 (+53)	257 (+64)	284 (+47)	190 (+13)	195 (+24)	201 (+33)	228 (+82)	155 (+14)	159 (+30)	154 (+29)	123 (+32)
Solubility(%) (after 1hr drying)	-2.97	-3.75	-2.82	-3.27	-5.14	-6.01	-4.20	-2.30	-2.48	-1.65	-1.19
Penetration-Immersed after 30days drying (difference)	119 (-32)	146 (-47)	181 (-56)	144 (-33)	151 (-20)	150 (-18)	141 (-5)	107 (-34)	105 (-24)	100 (-25)	74 (-17)
Solubility(%) (after 30days drying)	0.32	0.22	0.28	0.54	0.34	0.54	0.81	0.39	0.48	0.44	0.38

**Figure 1.** Schematic drawing of compounding process.³⁰

PVC 배합물들은 포함된 성분에 따라 PVC와 가소제만을 포함한 것들(P1~P3 및 D1~D3), 여기에 더하여 점착제를 포함하는 것들(P4~P7 및 D4~D6)과 이 세 가지에 더하여 충전제를 포함하는 것들(P8~P11 및 D7~D10)로 나눌 수 있다.

3. 물성 시험

PVC 배합물의 제반 물성은 Table 1과 2에 주어진 조성으로 완전한 교반이 이루어진 후 점성이 낮은 뜨거운 상태에서 다음에 주어진 각각의 시험 방법(ASTM D 5329와 동일하거나 유사함)으로 시험편을 제작한 다음 상태조절을 한 후 물성을 측정하였다.

3-1 함침전 침입도(non-immersed penetration)

시험에 사용되는 시료 용기는 부피가 177 ml(6 oz)이고 지름이 7.01 cm(2.76 inch), 깊이가 4.50 cm(1.77 inch)인 컵 모양의 주석(tin) 재질로 만든 것으로 이 용기에 각각의 PVC 배합물을 뜨거운 상태에서 부은 다음 상온에서 24시간 방치하였다. 침입도 또는 함침전 침입도는 25°C 수조(water bath)에 두시간 이상 담가 냉각한 후 꺼내서 물기

Table 2. Recipes and Properties of PVC Sealant Compounds Containing a Phthalate Plasticizer(DOP)

	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DOP(phr)	400	500	600	500	500	500	500	500	500	500
Sukorez SU-120(phr)	-	-	-	100	200	300	300	300	300	300
CaCO ₃ (phr)	-	-	-	-	-	-	100	200	300	400
Penetration (0.1mm) (25°C, 150g, 5s)	224	288	>300	274	264	260	239	239	235	229
Tensile Adhesion-Elongation(%)	105	200	265	60	75	130	95	140	175	180
Flow(mm) (60°C, 5hrs)	-	-	-	-	-	-	5	4	4	3
Penetration-Immersed after 1 hour drying (difference)	>300	>300	>300	>300	>300	>300 (>40)	267 (+28)	261 (+22)	259 (+24)	252 (+23)
Solubility(%) (after 1hr drying)	-3.27	-1.99	0.38	0.35	0.43	1.33	2.18	1.86	7.95	7.53
Penetration-Immersed after 30days drying (difference)	141 (-83)	175 (-113)	259	160 (-114)	159 (-105)	162 (-98)	181 (-58)	175 (-64)	110 (-125)	115 (-114)
Solubility(%) (after 30days drying)	6.39	8.07	9.12	7.97	8.88	8.26	7.20	6.85	10.02	9.88

Table 3. American Standard Specifications for Hot-Applied and Jet-Fuel-Resistant Joint Sealant

Properties	ASTM D 1854-96	ASTM D 3569-76	ASTM D 3581-96
Title	Jet-Fuel Resistant Concrete Sealer, Hot-Applied Elastic Type	Joint Sealant, Hot-Applied, Elastomeric, Jet-Fuel-Resistant Type for Portland Cement Concrete Pavements	Joint Sealant, Hot-Applied, Jet-Fuel-Resistant Type, for Portland Cement Concrete and Tar-Concrete Pavements
Nonimmersed Penetration (25°C, 150g, 5s)	not more than 130	not exceed 130	not exceed 130
Immersed Penetration	not more than 155	not exceed that of nonimmersed penetration	not exceed 155 increase not more than 25
Flow	not more than 30 mm (after 5 h at 60±1°C)	no flow (after 72 h at 70±1°C)	not exceed 30 mm (after 5 h at 60±1°C)
Solubility	not more than ±2.0%	not exceed ±2.0%	not exceed ±2.0%
Resilience	-	60%, minimum	-
Resilience, Oven-aged	-	60%, minimum (after 24±2 h at 70±1°C)	-
Artificial Weathering	-	No Flow, No Blister, etc. (after 160 h of exposure)	-
Tensile Adhesion-Elongation(%)	-	500%, minimum	-

* Test method : ASTM D 5329.

** Bond(Nonimmersed, Fuel-Immersed, and Water-Immersed) tests and flexibility test were not contained in this table.

를 잘 닦은 다음 바로 측정하였다. 침입도 측정은 Table 3에 주어진 내제트유성 실란트에 대한 규격들(ASTM D 1854, ASTM D 3569 및 ASTM D 3581)의 시험 방법인 ASTM D 5329에 소개된 함침전 침입도 시험 방법에 따라 소정의 온도(25±0.1℃)에서 소정의 하중(150g)으로 일정 시간(5초) 동안 침이 수직으로 관입한 깊이를 침입도 측정기(Penetrometer K95500, Koehler Instrument Co., USA)를 이용하여 0.1 mm(=dmm) 단위로 측정하였다. 침입도 측정은 중심과 바깥의 중간 지점에서 120도 간격으로 세 곳을 측정하였고 세 측정값의 평균으로 각 시료의 침입도를 결정하였다.

3-2 함침후 침입도(immersed penetration)

내제트유성을 측정하기 위해 연료유 함침후 침입도 시험을 위해 3.1과 동일한 방법으로 시료를 준비하였다. 내제트유성 시험에 사용되는 제트유는 연료유 B(ASTM D 471)로 iso-octane 70 vol%와 toluene 30 vol%를 혼합하여 제조하였다. 500 ml (0.53qt) 비이커에 시료를 넣은 다음 준비한 연료유 B를 시료의 상부로 1.27 cm(0.5 inch) 이상 채워지도록 부었다. 이 비이커를 49±1℃(120±2°F)로 유지된 항온 수조에 24시간 유지한 후 시료를 꺼내어 직경이 30.5 cm(12 inch)인 전기 팬(풍속은 0.76~2.54 m/s)에서 1시간 및 30일 건조한 후 3.1과 동일한 조건으로 침입도를 측정하였다.

3-3 흐름성(flow)

흐름성 측정을 위한 시료는 주석판위에 40 mm(1.57 inch)의 폭과 60 mm(2.36 inch)의 길이 및 3.2 mm(0.125 inch)의 깊이를 갖는 형틀을 만들고 바닥면을 제외한 안쪽 면 모두에 이형제(50% talc + 35% glycerine + 15% 물)를 바른 다음 혼련 직후의 PVC 실란트를 채우고 4시간 동안 상온에 방치하여 만들었다. 시료가 넘치거나 흘러나와 굳은 플래쉬 부분은 칼로 잘 다듬은 후 시험하였다. 시료가 부착된 주석판은 냉각후 바로 수평에서 75±1° 기울인 각도로 강제 환풍 건조기 안에 세운 다음 60℃에서 5시간 동안 노출시킨 후 참조선(시험전 부착된 시료의 아랫 부분)에서 흘러 내린 거리를 캘리퍼스로 mm 단위까지 측정하였다.

3-4 용해도(solubility)

용해도 시험은 함침후 침입도 시험과 동시에 수행되었다. 다만, 준비된 177 ml 주석 컵의 질량을 측정한 다음 각각의 배합비로 제조된 PVC 실란트를 컵에 부어 24시간 동안 방치한 후 연료유 함침전의 질량(컵+실란트)을 측정하는 단계가 추가되었다. 또한, 연료유 B로 함침한 후 1시간 및 30일 건조한 다음 시료의 질량(컵+실란트)을 측정하였다. 모든 질량 측정은 0.01g의 정밀도를 갖는 전자저울을 이용하여 수행되었다. 각 시료에 대한 측정값들을 이용하고 다음에 주어진 식을 적용하여 용해도(% change in weight)를 구하였다.

$$\% \text{ change in weight} = \frac{(IW - FW)}{IW} \times 100 \quad (1)$$

IW(initial weight) - 연료유 B에 함침전 순수한 실란트의 질량(g).

FW(final weight) - 24시간 연료유 B에서 함침한 다음 주어진 시간 동안 건조한 후 순수한 실란트의 질량(g)

3-5 인장 접착시험(tensile adhesion)

인장접착시험용 시편은 ASTM D 5329의 시험 방법을 약간 변경시켜 두 개의 콘크리트 블록(2X3X4 inch)을 2X3 inch 면이 서로 마주보게 하여 2.54 cm(1 inch) 띄워 놓고 두 블록 사이에 이형지를 부착하여 빈 공간을 만든 다음 이 공간에 뜨거운 PVC 실란트 배합물을 부어 상온에서 24시간 이상 냉각하여 만들었다. 그러면 시료의 치수는 2X3X1 inch가 된다.

같은 조성에서 각각 세 개의 시편을 만든 후 적당한 지그를 이용하여 신도시험기(Ductility Testing Machine, Model DA-725, 동아시아시험기)에 고정된 다음 12.7±2.54 mm/min(0.5±0.1 in./min) 속도로 시험편이 접착부 파괴(adhesive failure) 또는 자체 절단(cohesive failure)이 될 때까지 인장시험을 수행하였고 인장 신율을 측정하였다. 각 시료의 인장 신율은 세 시험편의 측정값들을 평균하여 계산한 것이다.

III. 결과 및 고찰

본 실험의 목적은 내제트유성 PVC 실란트의 개발에 대한 연구로 침입도가 적당하면서도 내유성이 우수하고, 콘크리트에 접착력이 강하며, 신축성이 뛰어난 물성을 갖도록 하는 것이다. 내제트유성 실란트의 물성에 대한 ASTM 규격 3가지를 접착 시험(bond test)과 유연성 시험(flexibility test)을 생략하고 Table 3에 정리하였다. 실험에 사용된 PVC 공중합체(LK 170)와 폴리에스터 가소제(Songcizer P-3000)는 일반적으로 내유성을 가지고 있어 모든 조성에서 연료유 B(ASTM D 471)에 대해서 안정적임을 예측할 수 있다. 가소제의 첨가는 PVC 배합물의 강도 및 탄성률을 감소시키나 무기충전제(탄산칼슘, 실리카 또는 활석 등)를 첨가하는 경우는 가소제와 반대로 강도나 경도가 증가하는 현상은 여러 문헌^{1,9-18,30}에서 이미 보고된 바 있다. 가소제 함량이 작은 경우(DOP의 경우 약 200phr 이하) PVC 배합물을 가열하여 가공할 때 약 120℃ 이상이 되면 급격히 점도가 증가하면서 겔화되어 더 이상 어떤 형태로 가공하기 어렵다. 또한, 한번 냉각이 되면 재가열시 용융이 일어나지 않는다. 따라서 가소제 함량이 작은 PVC 배합물은 실제 줄눈 등에 시공할 때는 완전 겔화 직전에 가공해야 하거나 시공 직전에 현장에서 원료를 컴파운딩하여 용융상태에서 바로 시공해야하는 단점이 있어 핫멜트형으로는 적합하지 않다.³⁰ 그러나, 가소제 함량을 증가시키는 경우(Songcizer P-3000의 경우 400 phr 이상)에는 가열 혼합시 겔화과정을 거쳐 완전히 용융이 되면 180℃에서 점도가 충분히 낮아 가공이 용이하였고 냉각 후 재가열에 의해 다시 용융상태가 얻어지므로 문제가 없었으나 가소제 함량이 높아 침입도가 매우 높은 즉, 매우 부드러운 재료가 얻어지는 단점이 있었다. PVC는 특히 열에 약하므로 열안정제를 첨가하는 것 외에 가소제 함량, 혼합 조건 및 온도를 최적화 하는 것이 필요하므로 교반기내에서 균일한 조성과 온도 분포를 갖는 것이 중요하다. 교반기로는 Impeller Mixer, Ribbon Mixer, High Shear Mixer, Banbury Mixer(Internal Mixer), Extruder, Roll mill 등이 있는데²⁹ 본 연구에

서는 임펠러형의 교반기를 사용하였으며 이는 고전단 믹서, 반바리 믹서 등에 비해 혼합성능이 떨어지는 단점은 있으나 조성의 비교 실험에는 큰 문제가 없다고 사료된다.

3-1 함침전후의 침입도 변화

PVC 배합물에서 가소제의 양이 많아지면 플라스틱은 점도가 매우 낮아지고 고화 후에도 물성이 부드러워지는 경향을 알 수 있다. 본 실험에서도 침입도 실험에서 Songcizer P-3000 또는 DOP의 함량에 비례하여 침입도가 증가하는 것(즉, 부드러워지는 것)을 Table 1 및 2에서 알 수 있고 동일 함량에서 DOP의 가소화 효과가 더 크게 나타났음을 알 수 있다. 내제트유성 실란트의 미국 규격인 ASTM D 1854, D 3569 및 D 3581(Table 3)에는 모두 침입도가 130 이하로 규정하고 있으므로 Songcizer P-3000 또는 DOP를 400 phr 이상 첨가한 모든 경우에서 최소 151 이상으로 부적합하다. 그러나, 침입도 값은 DCPD (dicyclopentadiene)계 석유수지인 Sukorez SU-120을 첨가할 경우 PVC/ Songcizer P-3000 및 PVC/DOP 배합물 모두에서 약간의 침입도 감소가 나타났다. 이는 PVC의 T_g 가 약 81℃이나 Sukorez SU-120의 연화점(KS M 2250, 환구법)은 120℃로 상대적으로 높기 때문에 상온에서 배합물의 경도를 증가시키는 것으로 생각된다. 또한, 탄산칼슘 첨가에 의해 침입도 감소가 크게 나타나 Songcizer P-3000 500 phr 및 Sukorez SU-120을 100 phr 첨가한 PVC 실란트에서는 탄산칼슘을 200 phr 이상 포함하는 P9, P10 및 P11 처방에서 130 이하로 ASTM 기준을 만족시킬 수 있었다. 그러나, DOP를 500 phr 첨가한 PVC 배합물에서는 DOP의 가소화 효과가 크게 나타나는데 탄산칼슘을 400 phr 첨가한 경우(D10 처방)에도 침입도가 229로 매우 커서 ASTM 기준을 만족시킬 수가 없었다. PVC 실란트의 경우 가열시 낮은 점도를 갖는 핫멜트형으로 만들기 위해서는 가소제 함량을 많이 요구하기 때문에 가소화 효과가 작은 Songcizer P-3000이 DOP 보다는 유리하다 할 수 있다. 또한, 재가열시 용융되는 속도도 동일 함량에서 Songcizer P-3000이 DOP 보다 빠르게 나타났다. 연

료유 함침에 따른 실란트의 물성 변화는 연료유의 확산 및 가소제, 점착제 등의 용해에 의한 제거에 기인한 것이다.¹⁸ 연료유가 실란트 내부로 확산 될 경우 질량의 증가, 침입도의 증가, 접착 계면의 약화 및 기계적 물성의 감소 등을 일으킨다. 따라서 함침후 1시간 건조한 다음의 침입도는 Table 1 및 2에 나타난 대로 Songcizer P-3000을 사용한 경우와 DOP를 사용한 경우 모두 증가하였다. 그러나, 연료유에 의해 가소제, 점착제, 열안정제 등이 용출됨에 따른 영향은 ASTM 시험의 함침후 1시간 건조 조건으로는 알 수 없다. 따라서 본 연구에서는 확산된 연료유가 거의 모두 증발 제거되는 30일 건조후의 침입도 변화를 측정하여 PVC 배합물에서 제거된 가소제에 의한 침입도 감소 효과 정도를 추가로 확인할 수 있었다. 함침후 30일 건조한 다음의 침입도는 Table 1 및 2에 나타난 대로 Songcizer P-3000을 사용한 경우와 DOP를 사용한 경우 모두 감소하였고 감소 정도는 Songcizer P-3000을 사용한 경우가 DOP를 사용한 경우보다 작아 Songcizer P-3000의 내제트유성이 상대적으로 우수한 결과를 나타냈다. 연료유 함침후 1시간 건조후 측정된 침입도는 모든 PVC 배합물에서 증가하였는데 이는 용출 제거된 가소제에 의한 침입도 감소 효과보다 연료유의 확산 침투에 따른 잔류 연료유의 양에 비례하여 가소화 효과가 더 크게 나타난 때문이고 연료유 함침후 30일 건조한 다음 측정된 침입도는 모든 PVC 배합물에서 감소하였는데 이는 확산 침투된 연료유가 거의 모두 증발하여 가소제의 양이 연료유에 의해 용출 제거되어 함침전에 비해 가소제의 양이 감소된 것에 기인함을 알 수 있다. 그러나 연료유의 완전한 제거를 위해서는 30일 건조로도 충분하지 않으나 증량 감소 정도가 완만해진 상태이므로 비교 목적을 위해서는 충분한 기간으로 사료된다.

가소제로 Songcizer P-3000을 사용한 경우 함침후 1시간 건조한 시료의 침입도 증가량에 대한 SU-120의 영향은 SU-120 함량 증가시 침입도 증가량이 커진 것으로 보아 확산을 돕는 것으로 나타났다. 연료유 함침후 30일 건조한 시료의 침입도는 아직 남아 있는 연료유의 양을 미량으로 간주할

때 SU-120 함량 증가시 침입도 감소량이 증가하는 것으로 보아 SU-120이 연료유에 의한 가소제의 용해를 약간 촉진시킨 것으로 나타났다. 가소제로 DOP를 사용한 경우에는 연료유 함침후 30일 건조한 시료에서 SU-120 함량 증가시 침입도 감소량이 약간 감소하는 경향을 보인 바 SU-120이 DOP의 용해를 약간 방해하는 것으로 판단된다. 탄산칼슘의 경우는 Songcizer P-3000을 사용한 PVC 배합물에서는 탄산칼슘의 함량에 비례하여 연료유의 확산에 따른 침입도 증가량(연료유 함침후 1시간 건조)은 약간 증가하는 부정적인 경향을 보였고 가소제 용해에 따른 침입도 감소량(연료유 함침후 30일 건조)은 감소시키는 긍정적 결과를 보였다. DOP를 사용한 PVC 배합물에서는 연료유 함침 전후 침입도 변화에서 탄산칼슘 함량 증가시 연료유 확산에 따른 침입도 증가량(연료유 함침후 1시간 건조)은 약간 감소하는 긍정적인 경향을 보였으나 침입도 감소량(연료유 함침후 30일 건조)이 크게 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단할 때 탄산칼슘이 연료유의 확산을 약간 방해하나 연료유에 의한 DOP의 용해도를 대폭 증가시키는 것으로 사료된다. 함침 전후의 침입도 변화만을 갖고 PVC 배합물의 내제트유성을 판단할 때 Songcizer P-3000을 가소제로 사용한 경우에는 SU-120은 모든 면에서 부정적인 결과를 보였고 탄산칼슘은 연료유 확산에는 약간 부정적이나 가소제 용해에 대해서는 매우 긍정적인 결과를 보였다. 이와 반대로 DOP를 가소제로 사용한 경우에는 SU-120 및 탄산칼슘이 모두 가소제 용해에 대해서는 부정적인 결과를 보였다. 점착제 및 증량제 첨가에 따른 가소제의 희석효과에 따른 내제트유성 증가(침입도 변화의 감소)를 예상할 수 있으나 실험 결과 SU-120은 내제트유성에 부정적인 결과를 보였고 탄산칼슘은 가소제의 종류에 따라 부정적이거나(DOP 사용시) 긍정적인(Songcizer P-3000 사용시) 정반대의 결과를 보였다. 실제 SU-120은 DCPD계 석유 수지로 Iso-octane과 톨루엔의 혼합물인 연료유에 용해도가 크므로 PVC 컴파운드의 내제트유성에 좋지 않은 결과를 초래한 것으로 판단된다. 그러나 탄산칼슘은 무기 충전제로 분산이 잘 되고 고분자와 접착이

잘되었을 경우에는 연료유의 확산을 차단하고 가소제 용해를 방해할 것으로 예상할 수 있다. 확산된 연료유에 의한 침입도 증가와 가소제의 용출 제거에 의한 침입도 감소 효과가 서로 상반되므로 보다 정확한 내유성 평가를 위해서는 용해도 변화 거동과 관련하여 연료유 함침 전후의 침입도 변화를 고찰하는 것이 바람직하다.

가소제를 선택할 경우에 경제성 및 최종제품의 물성과 가공성이 중요하나 최근에는 독성 문제도 매우 중요하게 대두되고 있다. 프탈레이트계 가소제인 DOP의 경우 발암물질 및 환경호르몬의 의심을 받고 있으나 Songcizer P-3000과 같은 폴리에스터계 가소제는 저독성의 친환경적 가소제로 평가받고 있어 그 사용량이 증가하고 있다.¹⁷

3-2 흐름성

가소제로 Songcizer P-3000을 사용한 경우에는 Table 1에 주어진 대로 60℃에서 5시간 75° 각도로 세워 열에 노출시킨 결과 전혀 흘러내리지 않았다. 이는 상대적으로 낮은 침입도를 갖는 것에서도 예상할 수 있고 Songcizer P-3000의 분자량이 약 3000인 아디프산 글리콜 폴리에스터로 내열성이 높은 가소제이기 때문으로 사료된다. 또한, Songcizer P-3000과 유사한 poly(propylene glycol adipate)를 사용한 경우 TGA 실험 결과 PVC 플라스틱질의 내열성이 가공 온도 및 가소제 함량에 영향을 받고 프탈레이트계 가소제의 대체가 가능한 내열성을 보인다고 보고 되었다.¹⁷

3-3 용해도

가소제로 Songcizer P-3000을 사용한 PVC 배합물인 P4, P8~P11(Table 1)에 대한 용해도 시험의 결과를 탄산칼슘 함량에 대하여 Figure 2에 나타냈고 DOP를 사용한 D4, D7~D10(Table 2)에 대해서는 Figure 3에 각각 나타내었다. ASTM 규격에 따라 연료유 함침후 1시간 건조한 경우의 중량 변화와 용해도를 보다 정확히 규명하기 위해 본 연구에서 추가로 사용된 30일 건조 후의 중량변화율식 (1)로 계산하여 같이 도시하였다. 식 (1)에 따른 중량변화(weight change, %)가 음(-)의 값인 경우는 연료유 함침시 실란트로 연료유가 확산되어 오히

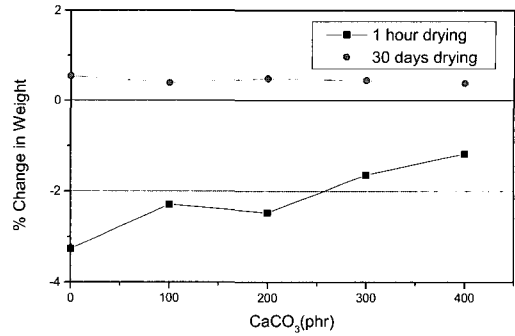


Figure 2. Percent weight change of PVC sealant compounds containing Songcizer P-3000 plasticizer depending on the content of CaCO₃(dried for 1 hour and 30 days after fuel immersion).

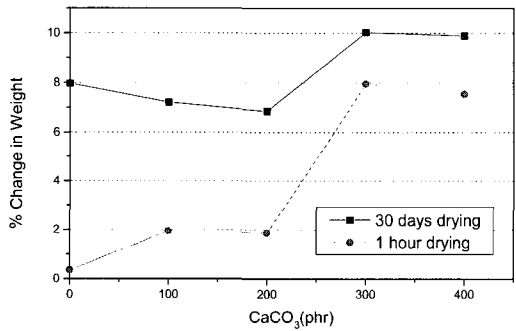


Figure 3. Percent weight change of PVC sealant compounds containing DOP plasticizer depending on the content of CaCO₃(dried for 1 hour and 30 days after fuel immersion).

려 중량이 증가한 것이고 중량변화가 양(+)의 값인 경우는 가소제가 연료유에 용해 추출되어 중량이 감소한 결과이다. Table 3의 ASTM 규격(D 1854, D 3569 및 D 3581)에는 1시간 건조후 용해도 변화가 ±2%이하로 규정되어 있다. 따라서 이 기준을 만족하는 것은 Songcizer P-3000의 경우 탄산칼슘이 각각 300 및 400 phr 포함된 P10 및 P11이고 DOP를 사용한 경우는 탄산칼슘이 각각 0, 100 및 200 phr 포함된 D4, D7 및 D8 배합물들이다. 그러나, 이 기준을 30일 건조후로 적용하면 DOP를 사용한 경우는 모두 부적합하고 Songcizer P-3000을 사용한 경우에는 모든 배합물이 적합하다. 이러한 차이는 원론적으로 Songcizer P-3000이 DOP 보다 내제트

유성이 우수하기 때문에 초래된 결과이고 ASTM 기준인 연료유 함침후 1시간 건조시에는 실란트 내부로 확산된 연료유의 건조가 불충분하여 연료유가 제거된 가소제를 대체함으로써 중량 변화가 서로 상충되는 결과로 판단된다. 따라서 ASTM 기준의 1시간 건조로는 충분하지 않고 최소 30일 이상은 건조시켜야 확산된 연료유를 제거하고 연료유에 의해 용출된 가소제의 양을 측정하여 실란트의 내제트유성을 제대로 평가할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서 ASTM 시험방법(D 5329)에 따르면 내제트유성이 나쁜 시료가 ASTM 규격을 만족하고 반대로 내제트유성이 우수한 시료가 ASTM 규격을 따르지 않는 모순이 발생할 수 있다. 그러나, 실란트의 내제트유성이 매우 우수하면 연료유 확산에 의한 중량 증가가 작아지기 때문에 ASTM 시험방법은 실란트에 사용된 가소제가 연료유에 의한 용출에 대한 내성이 크면서 동시에 실란트 내부로의 연료유 확산이 낮은 재료에만 적합함을 알 수 있다.

본 실험에서 SU-120의 영향은 Songcizer P-3000을 사용한 PVC 배합물(Table 1의 P4~P7)의 1시간 건조후 용해도가 SU-120의 함량 증가에 따라 마이너스 값으로 커지는 것으로 보아 연료유의 확산을 증가시키고 30일 건조후의 용해도가 증가하는 것으로 볼 때 가소제의 용출량도 증가시키는 결과에서 함침전후의 침입도 변화와 동일하게 실란트의 내제트유성을 저하시키는 것으로 나타났다. 또한, DOP를 사용한 PVC 배합물(Table 2의 D4~D6)에서도 SU-120의 함량이 증가할 때 용해도가 약간씩 증가하는 결과를 보였다. 따라서, 침입도 및 용해도 실험 결과로 판단할 경우 SU-120은 석유계 수지로 연료유에 의해 용해가 쉽기 때문에 PVC 실란트의 내제트유성을 저하시키는 것으로 판단된다.

용해도 실험 결과 탄산칼슘의 경우는 함침전후의 침입도 변화와 유사하게 가소제에 대한 의존성이 강하게 나타났다. 가소제로 Songcizer P-3000을 사용한 경우에는 탄산칼슘의 함량이 증가함에 따라 1시간 건조에서는 용해도가 마이너스 값으로 절대값이 줄어드는 것으로 보아 중량 증가가 탄산칼슘에 의해 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 탄

산칼슘에 의한 희석 효과와 연료유의 확산을 차단시키는 역할을 동시에 수행한 결과로 볼 수 있다. 또한 30일 건조시에는 탄산칼슘 첨가에 의해 용해도가 약간씩 감소하는 경향을 보였는데 200 phr의 함량에서 감소시키는 정도가 가장 작았다. 그러나 함침후 1시간 건조시의 침입도 변화에서는 탄산칼슘 함량 증가시 침입도 증가량이 약간 증가하는 것으로 나타나는 즉, 연료유 확산을 증가시키는 상반된 결과를 보였으나 침입도의 경우 연료유의 가소화 효과가 가소제 함량이 작은 경우에 크게 나타날 수 있으므로 이는 보다 정확한 용해도 감소 결과로 판단하여 탄산칼슘이 연료유의 확산을 차단하는 것으로 결론지을 수 있다. 탄산칼슘 함량 증가에 따른 함침후 30일 건조시의 침입도 감소량은 용해도 감소 경향과 대체로 일치하는 결과를 보였다.

가소제로 DOP를 사용한 PVC 배합물에서는 내유성이 불량하여 D1 및 D2의 연료유 함침후 1시간 건조시만을 제외하고 모든 경우 용해도가 양의 값으로 오히려 중량이 감소하는 결과를 보였다. 이는 확산된 연료유의 양이 많음에도 불구하고 연료유에 의한 가소제의 제거량이 더 많아 중량 감소가 초래된 결과로 보여진다. 그러나 가소제 제거에 의한 중량 감소에도 불구하고 함침후의 1시간 건조시 침입도는 연료유 확산 침투에 따른 침입도 증가로 나타났고 30일 건조후 침입도는 연료유가 모두 건조 제거되어 가소제 감소로 인한 대폭적인 침입도 감소결과를 보였다. 함침후 1시간 건조시 용해도를 보면 탄산칼슘이 연료유에 의한 가소제 용해에 따른 중량 감소를 300 phr의 함량(D9의 7.95%)에서 0 phr(D6의 1.33%)에 비해 약 6배 정도로 크게 촉진하였으나 최종적으로 30일 건조시의 결과에서는 100 및 200 phr의 함량에서는 0phr에 비해 용해도를 감소시키고 300 phr 이상에서는 용해도를 증가시켰다(Table 2). 결론적으로 DOP를 500 phr 포함하는 PVC 배합물에서 탄산칼슘은 100 및 200 phr의 함량일 때 가소제의 용출을 방해하는 효과를 갖고 300 phr 이상에서는 연료유의 확산을 감소시키나 가소제의 용출을 촉진하는 역할을 한다고 판단된다.

Table 4. Calculated Fuel Content of PVC Sealant Compounds Dried for 1 Hour after Fuel Immersion

	P4	P8	P9	P10	P11	D6	D7	D8	D9	D10
Fuel content (wt%)	3.81	2.69	2.96	2.09	1.57	6.93	5.25	4.99	2.07	2.35

실험 결과의 분석을 통해 연료유 함침후 1시간 건조하였을 때 PVC 배합물에 확산 침투된 연료유의 함량을 계산할 수 있다. PVC 배합물을 49°C에서 연료유에 함침하는 24시간 동안에 실란트 성분 중에서 가소제만 제거되고 30일간의 건조시 PVC 배합물의 질량 감소가 연료유의 증발에만 기인하며 30일 건조기간 내에 실란트 내부로 확산되어 들어온 연료유가 전부 증발하였다고 가정한다면 연료유 함침후 1시간 건조하였을 때 PVC 배합물에서의 연료유 함량은 30일 건조후의 용해도에서 1시간 건조후의 용해도 값을 뺀 값이 되고 가소제 용해량은 확산된 연료유가 모두 제거된 30일 건조후의 용해도가 된다. 계산된 결과(Table 4)에 의하면 Songcizer P-3000 또는 DOP를 사용한 PVC 배합물에서 모두 탄산칼슘의 함량 증가에 비례하여 확산된 연료유의 양이 크게 감소하였다. 이 결과는 탄산칼슘의 희석효과 및 연료유 확산의 차단효과로 설명될 수가 있다. 희석효과는 일반적으로 충전제의 함량 증가시 상대적으로 연료유가 확산되는 PVC/가소제 혼합물의 부피가 감소하는 것에 기인한다. 그러나, 가소제의 용출량(30일 건조시의 용해도)은 탄산칼슘의 함량 증가시 Songcizer P-3000의 경우 대체로 약간 감소하는 경향을 보이고 DOP의 경우 감소하다 증가하는 복잡한 결과를 보였는데 이는 희석효과 및 차단효과만으로는 설명할 수가 없고 충분한 설명을 위해서는 탄산칼슘을 첨가한 PVC 배합물의 기계적 물성 및 형태학적 연구 등을 통해 탄산칼슘의 분산 정도 및 수지와의 접착력 등에 의한 연료유의 확산 방지 및 용출 방지 기구에 대한 많은 정보가 요구된다.

3-4 인장 접착-신율(%)

인장 접착 시험시 모든 PVC 배합물은 접착면에서 파괴가 발생하였다. 파괴시의 신율은 가소제의

양을 증가시킴에 따라 침입도가 증가하는 즉, 경도가 감소하여 크게 증가하였다. DOP의 경우 600 phr의 함량(D3 처방)에서 265% 정도로 큰 값을 보였고 Songcizer P-3000의 경우 600 phr(P3 처방)에서 105% 정도로 상대적으로 작은 값을 보였다. 이는 침입도에서 보는 바와 같이 경도가 작을수록 접착 강도에 비해 인장강도가 작아지는 것에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 연질 PVC는 접착하는 성질은 있으나 접착성이 크지 않아서 보통 접착성 향상제(adhesion promoter)를 사용하여 실란트나 접착제를 제조하고 있다. 선행된 연구들에서는 접착성 향상제로 불포화 유기실란, 아크릴산 단량체, 불포화산 및 무수물,^{10,12,15} NCO(isocyanate) 그룹이 부착된 blocked polyisocyanurate,¹³ polyaminoamide,¹⁴ 페놀수지¹⁸ 등이 사용되었으며 비닐 말단기를 갖는 diene-acrylonitrile 공중합체를 라디칼 개시제로 경화하는 경우¹¹도 접착성이 향상되었다고 보고된 바 있다. 본 연구에서는 이러한 목적으로 DCDP계 석유수지인 Sukorez SU-120을 사용하였으나 첨가하지 않은 것 보다 인장 접착 신율이 낮게 나타났다(Table 1 및 Table 2). 그러나, 침입도 감소에 따른 인장 강도의 증가가 접착강도 보다 큰 경우 접착 파괴시 신율이 크게 감소하므로 침입도가 비슷한 경우의 비교시에만 접착성 향상제로 사용된 Sukorez SU-120의 효과를 알 수 있다. 따라서 침입도 감소에 따른 인장 강도 증가에 기인하는 신율의 감소효과를 감안하면 DOP의 경우(Table 1의 D4~D6)는 Sukorez SU-120의 접착성 향상효과가 매우 큰 반면 Songcizer P-3000의 경우(Table 2의 P4~P7)에서는 반대로 Sukorez SU-120의 첨가에 따라 접착 파괴시 신율이 감소하는 결과로 보아 침입도 감소(경도 증가)에 따른 신율 감소가 더 크게 나타났음을 알 수 있다. 탄산칼슘의 첨가시에는 DOP를 첨가한 PVC 배합물(Table 1의 D7~D10)에서 100 phr(D7)을 제외하고는 모두 0 phr(D6)에 비해 증가하는 경향을 보였다. 반면에 Songcizer P-3000을 첨가한 경우(Table 2의 P8~P11)에서는 탄산칼슘을 200 phr 첨가한 것(P9)에서 최대 신율인 85%를 보였고 이는 0 phr(P4)에 비해 10% 증가한 값이다.

결과를 종합해보면 침입도가 130이하의 기준 (Table 3)을 만족하는 P9 및 P10이 압축 및 인장 형태의 힘을 받는 버트형 조인트(butt joints)에서 접착 파괴시 신율이 85% 및 70%로 크게 나타났고 이는 일반 실란트의 수용 가능한 신율이 보통 35% 이하임을³¹ 감안할 때 충분하나 ASTM D 3569 (Table 3)에서는 매우 높은 값인 최소 500% 이상을 규정하고 있다. 본 연구에서는 용융 가열식(hot melt type) 내제트유성 실란트의 미국 규격인 ASTM D 1854(Table 3)를 만족하는 내제트유성 PVC 실란트로 P10 및 P11을 제조하였고 내유성 및 경도는 P11이 우수하나 접착성은 P10이 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 내유성 가소제로 폴리에스터계 가소제인 Songcizer P-3000을 사용하여 내제트유성 PVC 실란트를 제조하였고 DOP를 사용한 것과 물성을 비교하였으며 접착성 향상제로 DCDP계 석유수지(Sukorez SU-120)를 배합 실험하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PVC 실란트의 가소제로서 Songcizer P-3000이 DOP에 비해 내유성이 우수함을 연료유 함침 전후의 침입도 변화 및 용해도 시험으로 알 수 있었다.
2. 탄산 칼슘은 연료유의 확산을 방지하는 효과를 보였다. 또한, 탄산칼슘은 DOP를 가소제로 사용한 PVC 배합물에서는 용해도를 증가시키는 부정적인 영향을 보였으나 Songcizer P-3000을 사용한 경우에는 용해도를 감소시키는 긍정적인 효과를 보였다.
3. 접착성 향상제인 DCDP계 석유수지(Sukorez SU-120)의 첨가는 침입도를 약간 감소시키고 내유성을 약간 저하시켰다. DOP를 가소제로 사용한 PVC 배합물에서는 접착과파괴시의 신율을 크게 증가시키나 Songcizer P-3000을 사용한 경우에는 신율이 약간 감소하는 결과를 보였다.
4. ASTM D.1854의 침입도, 함침후 침입도, 용해도 및 흐름성을 만족하는 PVC 실란트를 제조하였다.

참 고 문 헌

1. E. M. Petrie, "Handbook of Adhesives and Sealants", McGraw-Hill, New York, 2000.
2. L. J. Clark and M. A. Cosman, "Use of Permapol[®] P3.1 Polymers and Epoxy Resins in the Formulation of Aerospace Sealants", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **23**, 343 (2003).
3. A. Mahon, T. J. Kemp, and R. J. Coates, "Thermal and Photodegradation of Polysulphide Pre-polymers: Products and Pathways", *Polymer Degradation and Stability*, **62**, 15 (1998).
4. G. B. Lowe, "The Cure Chemistry of Polysulfides", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **17**, 345 (1997).
5. R. Karr, "Low-Temperature Resistant, Elastic Adhesives and Sealants for Gas Tank Insulation", *Cryogenics*, **38**(1), 119 (1998).
6. M. Y. L. Chew and X. Zhou, "Enhanced Resistance of Polyurethane Sealants against Cohesive Failure under Prolonged Combination of Water and Heat", *Polymer Testing*, **21**, 187 (2002).
7. M. Y. L. Chew, "Curing Characteristics and Elastic Recovery of Sealants", *Building and Environment*, **36**, 925 (2001).
8. J. Comyn, F. Brady, R. A. Dust, M. Graham, and A. Haward, "Mechanism of Moisture-Cure of Isocyanate Reactive Hot Melt Adhesives", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **18**, 51(1998).
9. K. Shimoto, "Concrete Joint Sealants", US Patent 4288354 (1981).
10. M. J. Grace and J. M. Grace, "Hot Applied Plastisol", US Patent 4900771 (1990).
11. E. F. Gola and U. C. Desai, "Polyvinylchloride Plastisol Based Curable Composition", US Patent 4988768 (1991).
12. J. M. Grace and M. J. Grace, "Electrophoretic Coatable Sealant Compositions Comprising Polyvinylchloride and Furnace Carbon Black", US Patent 5143650 (1992).
13. Y. Nataka and H. Tomoyasu, "Blocked Polyisocyanurate and Poly(Vinyl Chloride) Plastisol Composition Containing the Same", US Patent 5204391 (1993).
14. A. C. Palermo, K. F. Schimmel, and M. M. Chau,

- "Polyvinyl chloride Plastisol Composition Suitable as Sealant", US Patent 5248562 (1993).
15. T. Hyunh-Tran, "Acidic Adhesion Promoters for PVC Plastisols", US Patent 5032432 (1991).
 16. J. C. Garcia and A. Marcella, "Rheological Study of the Influence of the Plasticizer Concentration in the Gelation and Fusion Processes of PVC Plastisol", *Polymer*, **39**(15), 3507 (1998).
 17. A. Jimenez, L. Torre, and J. M. Kenny, "Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) Plastisols Based on Low-migration Polymeric Plasticizers", *Polymer Degradation and Stability*, **73**, 447 (2001).
 18. E. R. Griffin, "Adhesion Promotor for PVC Compounds", US Patent 447789 (1995).
 19. J. Comyn, J. Day and S. J. Shaw, "Durability of Aluminum-Sealant Joints in Jet-Fuel, Water and Antifreeze", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **17**, 213 (1997).
 20. F. de Buyl, "Silicone Sealants and Structural Adhesives", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **21**, 411 (2001).
 21. J. Comyn, F. de Buyl, N. E. Shephard, and C. Subramaniam, "kinetics of Cure, Crosslink density and adhesion of Water-reactive Alkoxysilicone Sealants", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **22**, 385 (2002).
 22. M. G. Bouldin, J. H. Collins, and A. Berker, "Rheology and Microstructure of Polymer/Asphalt Blend", *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 577 (1991).
 23. F. J. Navarro, P. Partal, F. Martinez-Boza, C. Valencia, and C. Gallegos, "Rheological Characteristics of Ground Tire Rubber-Modified Bitumens", *Chemical Engineering Journal*, **89**, 53 (2002).
 24. F. R. Davis, "Method of Modifying Asphalt with Thermoplastic Polymers, Ground Rubber and Composition Produced", US Patent 4485201 (1984).
 25. J. Comyn, J. Day and S. J. Shaw, "Effect of Surface Treatment on the Durability of aluminum Joints Bonded with a Butadiene-Acrylonitrile-Epoxy sealant", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **20**, 77 (2000).
 26. M. Lavery, "Sealants in the Automotive Industry", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **22**, 443 (2002).
 27. 원호연, 김일원, "가소제의 제조 특성 및 용도", *고분자 과학과 기술*, **6**(2), 101 (1995).
 28. John T. Lutz, JR, "Thermoplastic Polymer Additives", Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1989.
 29. D. G. Baird and D. I. Collias, "Polymer Processing", Butterworth-Heinemann, Boston, 1995.
 30. S. Shin, "신규 내제트유성 실란트의 개발(Development of A New Jet-Fuel Resistant Sealant)", Thesis, Kunsan National University, 2001.
 31. M. Y. L. Chew, "Joint Sealant for Wall Cladding", *Polymer Testing*, **19**, 643 (2000).