

# 헥사메틸렌 디아민이 EVA/Itaconated EPDM 블렌드 발포체의 물성 및 접착강도에 미치는 영향 (I)

## Effect of 1,6-Hexamethylenediamine Content on the Properties/Adhesive Strength of EVA/Itaconated EPDM Blend Foams (I)

### \*Corresponding author

Young-Hee Lee  
(youngheelee@pusan.ac.kr)

정현지, 이영희\*, 김정수<sup>1</sup>, 이동진<sup>1</sup>, 김성열<sup>2\*\*</sup>

부산대학교 유기소재시스템공학과, <sup>1</sup>한국신발피혁연구원, <sup>2</sup>경북대학교 기계공학부

### \*\*Co-corresponding author

Sung Yeol Kim  
(sykim.knu@gmail.com)

Hyun-Ji Jung, Young-Hee Lee\*, Jung-Soo Kim<sup>1</sup>, Dong-Jin Lee<sup>1</sup> and Sung Yeol Kim<sup>2\*\*</sup>

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

<sup>1</sup>Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea

<sup>2</sup>School of Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received\_June 05, 2018

Revised\_June 21, 2018

Accepted\_June 24, 2018

**Abstract** Simplification of the manufacturing process in shoe making is essential to improve productivity and reduce production costs. To improve the adhesion of EVA foam used as a midsole, EVA/itaconated EPDM(EPDM-g-IA)(80/20wt%) blend was prepared using Torque Rheometer-Plasti-Corder, and 1,6-hexamethylenediamine/crosslinking agent/foaming agent/additive were mixed, followed by amidation reaction and foaming to prepare EVA/EPDM-g-IA foam for shoe midsole. In this study, we investigate the effect of the content of 1,6-hexamethylenediamine(0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0) on the mechanical properties, water-contact angle and adhesion of EVA/itaconated EPDM foam. As the content of 1,6-hexamethylenediamine increased, mechanical properties such as tensile strength, tear strength, tensile elastic modulus, hardness, and water-contact angle were lowered, but elongation at break and compression set(%) were increased. Both normal type and non-UV type adhesive strength increased with increasing diamine content. In particular, it was found that the adhesion strength of the non-UV type adhesion increased sharply with increasing diamine content. As a result, an adherend rupture occurs in a foam sample having a content of 1,6-hexamethylenediamine of 3phr. From this, it can be seen that the EVA/itaconated EPDM foam for shoe midsoles, which can be used for non-UV adhesion without primer and UV treatments, have been developed.

### Textile Coloration and Finishing

TCF 30-2/2018-6/107-116

©2018 The Korean Society of Dyers and Finishers

**Keywords** EVA foam, adhesive strength, non-UV adhesion, itaconated EPDM, amidation reaction

## 1. 서 론

에틸렌-비닐아세테이트(EVA), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리스타이렌(PS) 및 폴리우레탄(PU) 등의 다양한 고분자가 고분자 발포체(polymer foam)에 이용되고 있다. 이러한 고분자 발포체는 보온, 쿠션 및 흡수제 등 다양한 용도로 널리 사용되고 있는데, EVA

발포체는 신발 특히 운동화 및 캐주얼용 신발의 중창(mid-sole)에 주로 이용되고 있다. 신발은 각각의 제조 공정으로 제조된 밑창(out-sole), 중창(mid-sole), 안창(in-sole) 및 갑피(upper) 등의 부품을 주로 접착제를 사용하여 조립하여 제조된다. 따라서 신발의 각 부품간의 우수한 접착력은 신발제조에서 필수적인 사항이다.

신발 중창으로 주로 이용되는 EVA 발포체 소재에 요

구되는 다양한 물성 중에서 낮은 밀도와 높은 반발탄성이 가장 중요하다.

그런데 낮은 밀도의 발포체를 얻기 위한 기본적인 방법은 적절한 EVA 가교제 및 발포제를 적당히 사용하여 발포하는 것이다. 그러나 밀도는 기계적 물성과 반비례하기 때문에 낮은 밀도를 가지면서 기계적 물성의 손실이 적은 최적의 방법을 찾는 것이 중요하다<sup>1,2)</sup>. 이러한 문제를 개선하는 방법 중의 하나로 고무 혹은 특수한 물질의 고분자 수지를 EVA에 블렌딩하는 방법이 제안되고 있다<sup>3,4)</sup>.

일반적으로 극성이 낮은 고분자 소재는 2차결합력이 낮기 때문에 다른 물질과의 접착력이 매우 낮다. 따라서 이들 소재를 사용한 신발 제품에서 접착 불량 등의 문제점이 발생하기 쉽다. 극성이 낮고 성분이 다른 두 물질을 잘 결합/접착시키기 위해 가장 널리 이용되는 방법은 각종 표면처리가 활용되고 있다<sup>5-7)</sup>. 그런데 표면처리 공정을 거친다는 것은 생산공정을 복잡하게 하기 때문에 표면처리를 하지 않도록 근원적으로 고분자 소재에 극성 작용기를 도입하는 연구는 매우 필요하다.

Ethylene-propylene-diene monomer(EPDM) rubber는 불포화도가 낮아서 산소, 오존, 열 및 자외선에 대한 저항성이 우수하여 내후성, 내열연성 및 내연성이 요구되는 다양한 분야에 활용되는 고무이다. 열가공성이 용이한 이온성 EPDM 고무를 얻기 위하여 i) EPDM에 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)hexane과 같은 자유라디칼 개시제를 사용하여 maleic acid, citraconic acid 혹은 itaconic acid을 용융 graft 공중합하여 산 관능화된(carboxylic acid functionalized) EPDM을 얻고, ii) 산 관능화된 EPDM를 금속 이온으로 중화시켜 이온화된 EPDM 고무를 제조한다<sup>8-13)</sup>.

본 연구실에서는 citraconated/itaconated EPDM의 이온성 EPDM 고무에 대하여 연구한바 있으며, 이들 carboxylic group은 amino group(-NH<sub>2</sub>)과 amidation반응을 하여 아마이드기가 형성된다는 것을 확인하였다<sup>11)</sup>. 이온성 가교결합은 대체로 적당한 열을 받으면 용해되므로 이온성 고무는 열가소성 플라스틱처럼 열 가공이 가능하다. 따라서 이러한 열가소성 이온성 EPDM 고무는 열가소성 EVA에 블렌딩하여 사용이 가능한 소재이다.

그런데 EVA/itaconated EPDM(EPDM-g-IA) 블

렌드 물질에 보다 극성을 높일 수 있는 작용기를 도입하기 위하여 아미노기를 지닌 디아민을 반응시킨 연구는 국내외적으로 찾아보기 쉽지 않다.

따라서 본 연구에서는 궁극적으로 primer 및 UV처리 공정 없이 접착 가능한 신발 중창용 발포체를 개발하기 위하여 EVA에 itaconated EPDM(EPMD-g-IA)을 혼합한 후 1,6-헥사메틸렌 디아민(0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0phr)/중화제/가교제(EVA에 대하여 1phr)/발포제(3.4phr)를 혼합하여 카르복실레이트기의 amidation 반응과 발포에 의하여 극성이 높은 아마이드기와 아미노기가 도입된 발포체를 제조하였다. 그리고 본 연구에서는 가교제와 발포제를 통상적으로 사용되는 함량으로 고정하였을 때에 디아민의 함량이 발포체의 물성, 물에 대한 접촉각 및 normal type/non-UV type 접착력에 미치는 영향을 조사하였다.

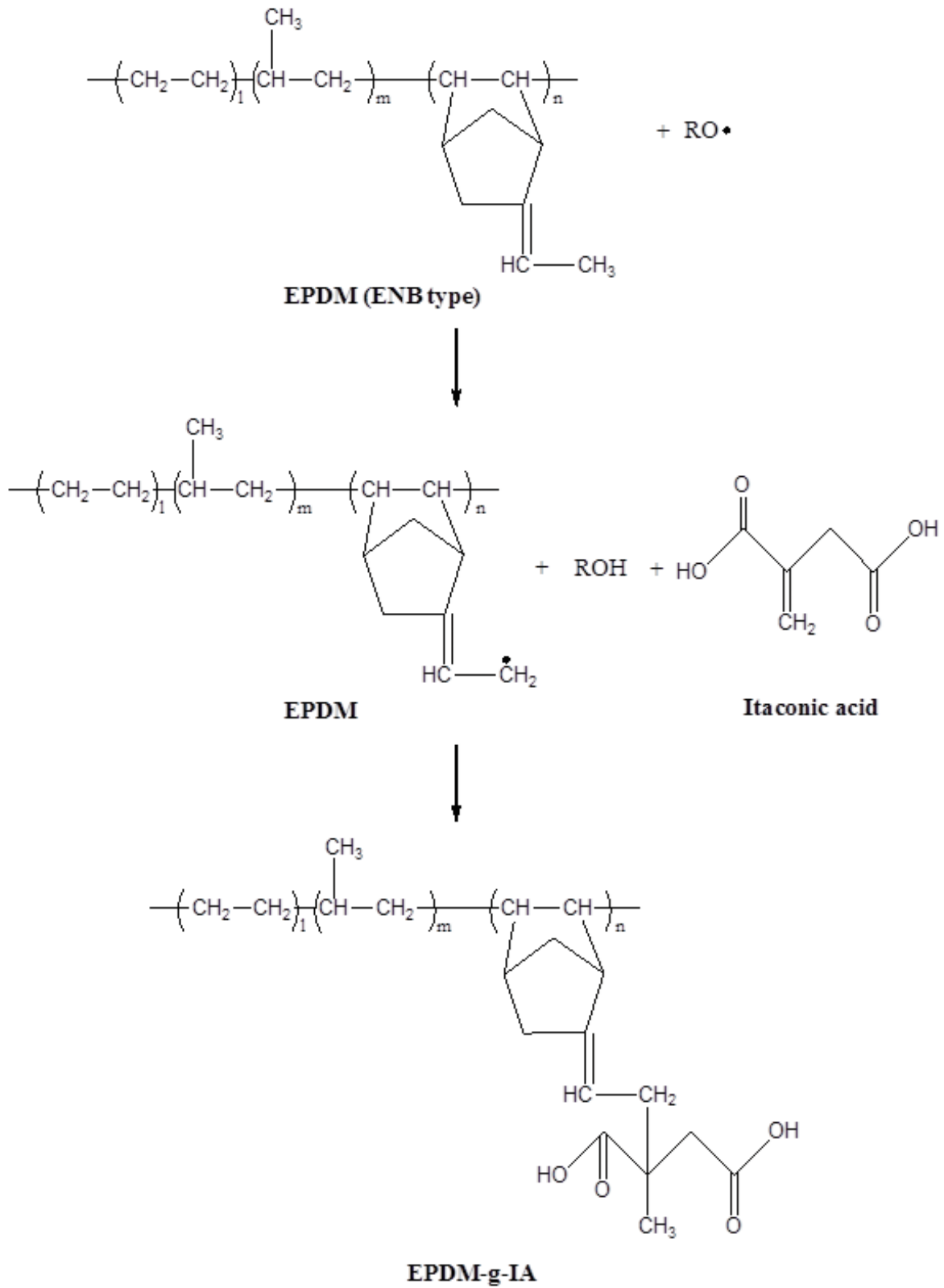
## 2. 실험

### 2.1 실험 재료 및 시약

Ethylene vinyl acetate copolymer는 EVA 1328 (vinyl acetate, content 28%, Hanhwa chemical, Korea), ethylene propylene diene monomer(EPDM)은 Nordel IP 4760P(ethylene/propylene/ENB = 67.5/27.5/5.0wt%, DOW chemical, USA), itaconic acid(IA, Sigma-Aldrich, USA), 개시제는 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane(Trigonox 101, AkzoNobel, Germany), Polar chain extender는 1,6-hexamethylene diamine(1,6-HMDA, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다. 산화방지제는 octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate(Songnox-1076, Songwon, Korea), 가교제는 dicumyl peroxide(DCP, AkzoNobel, Germany), 발포제는 JTR [azodicarbonamide(ADCA), KUMYANG, Korea], 발포조제는 산화아연(zinc oxide, Hanil Chemical Ind. Co., LTD, Korea)과 스테아린산(stearic acid, St/A, LG chemical, Korea), 백색도 증진제는 티타늄디옥사이드(TiO<sub>2</sub>, Dupont, USA)를 사용하였다.

### 2.2 EPDM-g-IA 중합

EPDM 100g에 IA 4phr, 개시제(T-101) 0.07phr,



**Scheme 1.** Synthesis process of itaconated EPDM.

**Table 1.** Sample code and composition of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams

Sample code	Compound composition							
	EVA	EPDM-g-IA	1,6-HMDA (phr)	ZnO (phr)	St/A (phr)	TiO <sub>2</sub> (phr)	DCP (phr)	JTR (phr)
Pure EVA	100	-	-	3	1	4	1.0	3.4
EVA/E/HD-0	80	20	0	3	1	4	0.8	3.4
EVA/E/HD-0.5	80	20	0.5	3	1	4	0.8	3.4
EVA/E/HD-1.0	80	20	1.0	3	1	4	0.8	3.4
EVA/E/HD-2.0	80	20	2.0	3	1	4	0.8	3.4
EVA/E/HD-3.0	80	20	3.0	3	1	4	0.8	3.4

산화방지제(Songnox-1076) 0.3phr의 함량으로 50rpm, 170℃, 10분의 조건에서 밀폐식 혼련기(Internal mixer, Torque Rheometer-PLASTI-CORDER, Brabender, Germany)로 용융 그래프팅하여 itaconated EPDM(EPDM-g-IA)를 합성하였다<sup>14)</sup>.

Scheme 1에 itaconated EPDM의 합성과정을 나타내었다.

### 2.3 발포체 제조

예비실험에서 EVA/EPDM-g-IA의 함량 변화에 따른 물성을 고찰 해 본 결과 EVA/EPDM-g-IA의 함량이 80/20 인 경우가 가장 물성이 우수한 것을 확인하였으므로 본 연구에서는 EVA/EPDM-g-IA의 함량을 80/20으로 고정하여 실험을 진행하였다.

EVA/EPDM-g-IA(80/20) 블렌드를 60rpm, 초기 온도 120℃로 설정된 internal mixer에 투입하여 5분간 충분히 혼련한 후 ZnO(3phr), St/A(1phr) 및 TiO<sub>2</sub>(4phr)를 추가하고 마지막에 함량을 달리한(0~3.0phr) 1,6-헥사메틸렌디아민을 투입하여 추가 혼련하였다. EVA/EPDM-g-IA에 첨가제/중화제/스테아린산(St/A), /산화아연(ZnO), 티타늄디옥사이드(TiO<sub>2</sub>) 및 디아민이 충분히 분산된 것을 확인하고 혼련기로부터 컴파운드를 취출한 후, 80℃의 roll mill (PK-RM20140903 8inch, POONGKWANG, Korea)에서 가교제(DCP, EVA에 대하여 1phr)와 발포제 JTR(3.4phr)을 분산시켜 시트(sheet)상으로 가공하였다. 시트상 발포체 제조에 사용된 각종 화합물의 조성을 Table 1에 나타내었다.

제조된 시트를 유압식 가열프레스(CMP150,

KUKDONG, Korea)로 170℃, 150~155kgf/cm<sup>2</sup>의 조건에서 10분간 가열 및 압축 성형하여 발포체를 제조하였다.

### 2.4 측정 및 분석

비중은 KS M ISO 1183-1에 준하여 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>, 1.59)와 n-헵탄(n-heptane, 0.68)의 혼합액을 사용한 밀도 구배관을 23℃로 유지한 상태에서 24시간 방치하고 시료를 투입한 후, 24시간 이후 측정하였다.

발포체의 발포배율(expansion ratio)은 아래 식(1)에 의하여 계산하였다.

$$ER(\%) = e1/m1 \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

where,

ER : The expansion ratio of foam(%)

e1 : The length of cooled foam

m1 : The size(length) of mold

경도는 경도계 (Shore C durometer, Asker, Japan)를 사용하였으며 KS M 3043 규격에 준하여 측정하였다. 발포체의 skin층인 on skin 상태를 각각 5회 반복 측정한 후, 평균 값을 구하여 평가하였다.

제조된 시편의 인장강도, 신장율은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, Instron, USA)를 사용하였으며 KS M 6518의 규격에 준하여 측정하였다. 또한 10mm min<sup>-1</sup>의 시험 속도로 인장시험을 하였고, 한 조건당 10개의 시험편으로 시험을 하

여 평균값을 사용하였다.

접촉각은 contact angle goniometer(phoenix 300, Surface eletro optics, Korea)를 사용하여 25℃에서 측정하였다. 접촉각 측정에 사용한 방법은 sessile drop method로써 시편 표면에 마이크로 실린지를 이용하여 증류수를 떨어뜨린 후 액체-고체-기체 접합점에서 액의 접선과 시편 표면이 이루는 각도를 시편의 표면 위치를 달리하여 10회 측정한 평균값을 접촉각으로 사용하였다.

인열강도는 KS M 6518의 규격에 따라 만능재료시험기를 사용하여 측정하였으며 각 시험편당 5개를 측정하여 평균값을 사용하였다.

영구압축줄임율(compression set, CS)은 KS M 6550에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 제조된 발포체를 약 10mm의 두께로 만든 후 지름이 28.7 ± 0.05mm인 원기둥 형태로 시험편을 제조하였다. 제조된 시험편을 2장의 평행 금속판 사이에 넣고 시험편 두께의 50%에 해당하는 스페이서를 끼운 후 위 아래의 압축판이 스페이서에 밀착할 때까지 압력을 가하여 고정하였다. 50℃가 유지되는 공기 순환식 오븐에서 6시간 동안 유지한 후에 압축장치에서 시험편을 꺼낸다. 상온에서 30분 동안 냉각시킨 후에 두께를 측정하여 영구압축줄임율 CS(%)를 구하였으며, 각 시험편 당 5개를 측정하여 평균값을 아래 식(2)에 구하였다.

$$CS (%) = \frac{(t_o - t_r)}{(t_o - t_s)} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

where,

t<sub>o</sub> : The original thickness of sample(1cm)

t<sub>r</sub> : The thickness of recovered sample after compressed at 50℃ for 6h and subsequently cooling down to room temperature for 30min

t<sub>s</sub> : The thickness(0.5cm) of compressed sample

발포체의 접착강도는 KS M 3725-87에 준하여 만능재료시험기를 사용하였으며, 접착시편은 EVA 발포체와 가황고무를 사용하였다. 발포체와 고무의 접착평가는 210cm로 시편을 자른 후, 접착공정은 normal type과 non-UV type으로 제작하였으며, 제조방법은 Scheme 2에 나타내었다. 고무용 수성 프라이머는

PR-505(HENKEL), 스펀지용 수성 프라이머는 P-7-2(HENKEL)를 사용하였다. 접착제 제조 시 HENKEL사의 접착제 W-50에 경화제 ARF-40을 5phr 첨가하여 제조하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 발포체의 비중 및 발포배율

Table 2에 발포체의 비중 및 발포배율을 나타내었다. 제조된 순수 EVA 발포체 및 EVA(80wt%)/EPDM-g-IA(20wt%)-1,6-HMDA(0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0phr) 발포체 시료 모두 비중은 0.19-0.20로 거의 일정한 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 그리고 디아민의 함량을 달리한 수지를 몰드에 넣어 제조한 발포체의 발포배율은 163-164%로 거의 일정한 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 디아민의 함량이 수지 EVA 및 EVA(80wt%)/EPDM-g-IA(20wt%)의 발포에는 거의 영향을 미치지 않았기 때문에 모든 발포 시료가 거의 동일한 비중과 동일한 발포배율을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 이러한 비중과 발포배율은 일반적으로 사용되는 신발 중창용 EVA 발포체에 요구되는 특성의 범위에 들어 가는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2 발포체의 경도

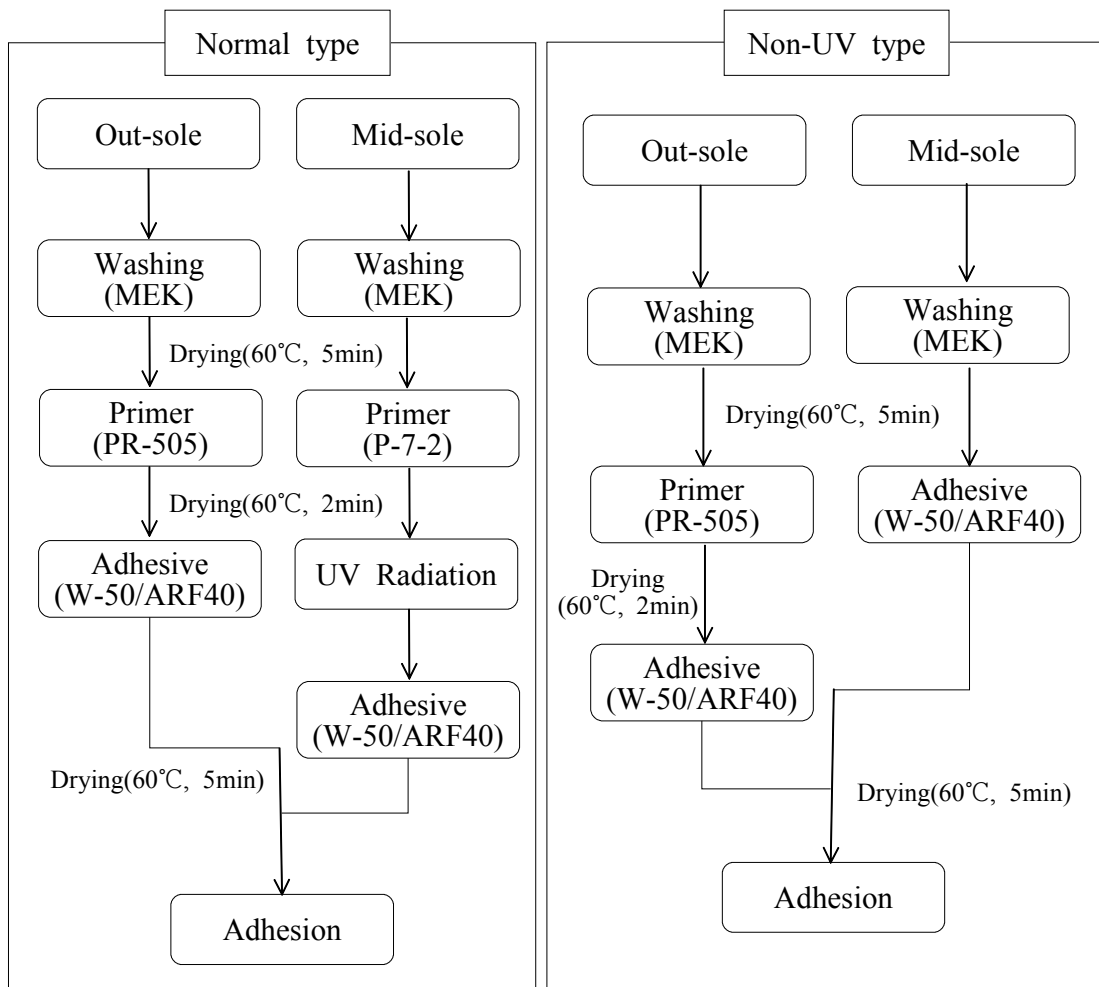
상업용 EVA 발포체의 경도 변화의 폭은 제품에 따라서 상당히 다르다. 즉 EVA 발포체의 경도(on skin)는 Shore C 42-73로 다양한 범위에 있다.

Figure 1에 각 시료의 경도를 나타내었다. 본 연구에서 사용한 순수 EVA 발포체의 경도는 55-56이었으나, 고무성분인 EPDM-g-IA가 20wt% 함유됨에 따라 45-46로 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 그런데 디아민의 함량(0-3phr)이 증가함에 따라서 경도가 약간 감소하다가 40-42로 거의 일정한 값에 도달하는 것을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서 제조된 발포체 시료는 아주 경도가 낮은 신발용 중창 소재로 사용하는데 적합할 것으로 생각되었다.

#### 3.3 발포체의 인장 물성

Figure 2에 발포체 시트의 stress-strain 곡선을 나타내었으며, 이들 물성 값을 Table 2에 나타내었다.



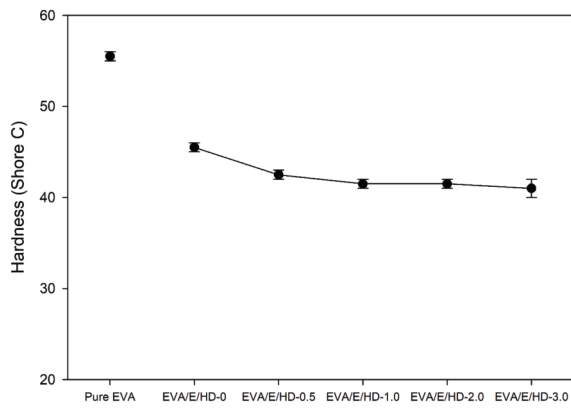
Scheme 2. Manufacturing process of adhesion samples.

본 연구에서 사용한 순수한 EVA의 인장강도가 38.0kgf/cm<sup>2</sup>인데 반하여 디아민을 함유하지 않은 EVA/EPDM-g-IA 브렌드 시료(EVA/E/HD-0)의 인

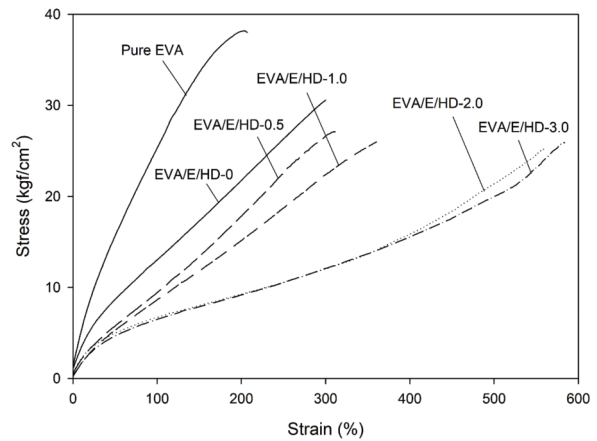
장강도는 30.6kgf/cm<sup>2</sup>로 순수한 EVA에 비하여 인장 강도가 약 20% 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 인장강도의 감소는 EVA 성분과 EPDM-g-IA 성분 사

Table 2. Mechanical properties of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams

Sample code	Specific gravity	Expansion ratio (%)	Mechanical properties				Compression set (%)	Hardness (Shore C) on skin
			Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Elongation at break (%)	Modulus at 100% (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tear strength (kgf/cm)		
Pure EVA	0.20	163	38.0	206.8	25.6	14.7	43.0	55-56
EVA/E/HD-0	0.19	164	30.6	300.0	13.1	14.3	53.6	45-46
EVA/E/HD-0.5	0.19	164	27.1	311.3	9.4	11.0	59.0	42-43
EVA/E/HD-1.0	0.19	163	26.0	360.4	8.7	10.9	59.3	41-42
EVA/E/HD-2.0	0.19	163	26.0	560.0	6.7	10.8	59.5	41-42
EVA/E/HD-3.0	0.20	163	25.9	583.6	6.5	10.5	60.0	40-42



**Figure 1.** Hardness of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.



**Figure 2.** Stress-strain curves of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.

이에 상용성이 다소 낮은 것에 기인하는 것이라 생각된다. 그리고 디아민의 함량이 증가함에 따라서 인장강도는 약간 감소하다가 거의 일정한 값에 도달하는 것을 알 수 있었다. 디아민의 함량이 3phr인 경우 인장강도는 25.9kgf/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 일반적으로 신발의 중창으로 사용되는 EVA 소재에 요구되는 인장강도는 경도에 따라서 약간의 차이는 있으나, 보통 20kgf/cm<sup>2</sup> 이상의 인장강도를 나타내는 것이 중창 소재로 사용된다.

따라서 본 연구에서 제조된 디아민을 처리한 모든 발포체 시료는 인장강도 측면에서 신발의 중창으로 사용할 수 있는 조건을 만족한다는 것을 알 수 있었다. 신도 100%에서의 인장 탄성률은 순수 EVA 발포체의 경우 25.6kgf/cm<sup>2</sup>인데, EPDM-g-IA가 20wt% 함유됨에 따라서 13.1kgf/cm<sup>2</sup>로 급격히 저하되었다. 그리고 디아민이 함유됨에 따라서 다소 감소되어 거의 일정한 값에 도달하는 것을 알 수 있었다.

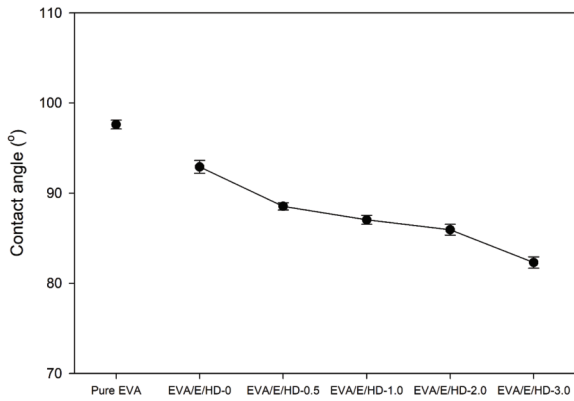
상업적으로 사용되는 EVA 발포체의 파단 신도는 250% 이상이 요구된다. 본 연구에서 사용한 순수한 EVA 발포체의 신도는 206.8%이었으나, 고무성분인 EPDM-g-IA가 20wt% 함유됨에 따라서 신도는 300.0%로 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 디아민의 함량이 증가할수록 현저하게 신도는 증가하여 583.6% 정도로 증가하는 것을 알 수 있었다. 디아민 함량이 증가함에 따라서 인장강도가 감소하고 신도가 증가한 이유는 EPDM-g-IA 중의 IA와 아민이 반응하여 그라프트 분자의 크기가 증가함으로 고분자쇄의 충진에 방해가 주었기 때문으로 생각된다.

### 3.4 발포체의 물에 대한 접촉각

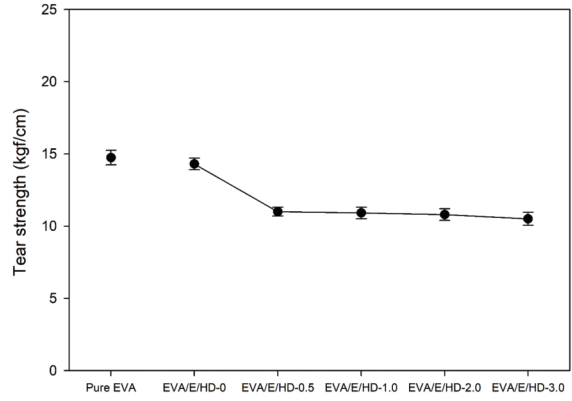
일반적으로 물에 대한 표면 접촉각은 젖음성과 소수성/친수성의 척도(친수성: <90°, 소수성: >90°)로 활용된다. 발포체 시트의 물에 대한 접촉각을 Figure 3에 나타내었다. 순수한 EVA 발포체의 물에 대한 표면 접촉각은 97.6°이었으나, EPDM-g-IA 성분이 EVA에 20% 도입됨에 따라서 접촉각은 92.9°로 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 디아민 함량이 증가함에 따라서 접촉각은 계속 감소되어 디아민 3phr에서 접촉각은 82.3°로 상당히 친수성이 높은 소재로 변화되는 것을 알 수 있었다. 디아민 함량의 증가에 따라 이러한 접촉각의 현저한 감소는 당연히 고분자 표면에 극성의 세기가 증가하였다는 것을 의미한다. 이러한 극성세기의 증가는 EPDM-g-IA 성분에 포함된 카르복실기와 아민이 반응하여 형성된 극성이 높은 아마이드기<sup>11)</sup>와 말단에 반응하지 않고 남아 있는 아주 큰 극성을 지닌 아미노기에 기인된 것으로 생각할 수 있었다.

### 3.5 발포체의 인열강도

발포체 시트의 인열강도는 Figure 4에 나타내었다. 상업적으로 사용되는 신발 중창용 EVA발포체의 인열강도는 10kgf/cm이상이 요구된다. 본 연구에서 사용된 순수한 EVA발포체의 인열강도는 14.7kgf/cm이었고 EPDM-g-IA이 20wt% 함유된 시료 EVA/E/HD-0의 경우 14.4kgf/cm로 인열강도는 거의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 그런데 디아민의 처리로 인열강도는 다소 감소하였다. 디아민이 처리된



**Figure 3.** Water contact angle of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.



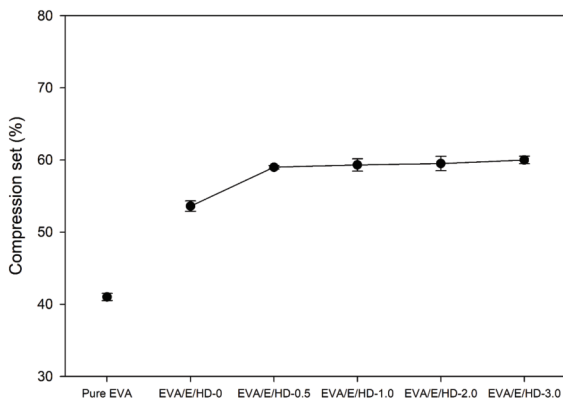
**Figure 4.** Tear strength of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.

모든 시료의 인열강도는 10-11kgf/cm로 거의 일정한 값을 나타내었으며, 이는 상업적으로 요구되는 인열강도 10kgf/cm 이상이 되는 것을 알 수 있었다.

### 3.6 발포체의 영구압축줄임율

압축에서 회복되는 성질은 발포체에서 매우 중요한 특성 중의 하나이다. 영구압축줄임율(compression set %)의 값은 낮을수록 압축에서 회복되는 것이 우수한 소재임을 나타내며, 상업용 신발 중창용 EVA 발포체의 영구압축줄임율은 60% 이하가 요구된다.

Figure 5에 발포체 시트의 영구압축줄임율을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 순수 EVA 발포체의 영구압축줄임율은 43%이었는데, EPDM-g-IA가 20wt% 함유됨에 따라서 53.6%로 급격히 증가하였다. 그리고

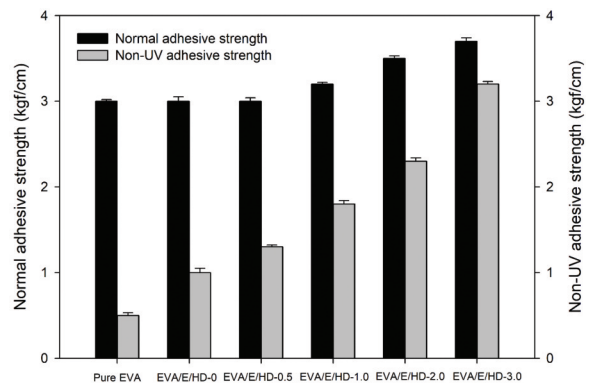


**Figure 5.** Compression set of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.

디아민 처리로 영구압축줄임율은 60%로 증가하였는데 디아민의 함량에 따라서는 큰 차이가 나지 않음을 알 수 있었다. 그리고 디아민 처리한 소재의 경우 영구압축줄임율이 신발용 중창 EVA소재에서 요구되는 값의 경계치 값에 해당되고, 이는 앞에서도 언급한 EVA가교제/발포체의 함량의 조절을 병행하면 충분히 낮은 영구압축줄임율을 달성할 수 있을 것이라 생각된다.

### 3.7 본 연구에서 제조된 발포체와 신발 밑창 고무와의 접착력

본 연구에서 제조한 신발 중창용 발포체와 신발 밑창 고무와 접착시험을 normal type과 non-UV type으로 시행하였다. Normal type의 경우는 발포체에 primer처리와 UV처리를 모두 한 경우이고, non-UV type의 경우에는 발포체에 primer처리와 UV처리를



**Figure 6.** Normal/non-UV adhesive strength of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.

모두 하지 않은 경우이다. 이러한 두 시험의 접착강도를 Figure 6에 나타내었다.

Normal type의 접착시험의 경우 접착강도는 3.0-3.7kgf/cm로 나타났고, 디아민 함량의 증가에 따라서 접착강도는 아주 미약하게 증가하는 경향을 보였으며, 모든 시료에서 피착제 파단이 발생하는 것으로부터 접착에 문제가 없음을 알 수 있었다. 반면 non-UV type의 접착시험의 경우에는 디아민의 함량이 증가함에 따라서 접착강도가 0.5kgf/cm에서 3.2kgf/cm로 상당히 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 디아민이 3.0phr인 경우에는 피착제 파단이 일어남을 알 수 있었다. 일반적으로 상범용 신발 중창용 EVA발포체의 경우 요구되는 접착강도는 3.2kgf/cm인데, 본 연구에서 제작한 시료 중에서 이러한 요구조건에 충족하는 시료는 디아민을 3.0phr 처리한 EVA/E/HD-3.0 시료임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Primer 및 UV처리 없이 접착 가능한 충분한 접착력을 지닌 신발 중창용 EVA발포체의 개발은 신발 생산 공정의 단순화를 위하여 대단히 중요하다.

따라서 본 연구에서는 EVA발포체의 접착력을 향상시키기 위하여, EVA(80wt%)에 EPDM-g IA(20wt.%)를 혼합하여 블렌드 물질을 제조하고, 이 혼합물에 1,6-헥사메틸렌디아민/경화제/발포제/첨가제를 혼합한 후에 amidation 반응과 발포를 시켜 신발 중창용 발포체 시트를 제조하였다. 또한 본 연구에서는 1,6-헥사메틸렌디아민 함량(0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0)의 변화가 신발 중창의 물성과 normal type/non-UV type접착력에 미치는 영향을 조사하였다. 디아민 함량이 증가함에 따라서 인장강도, 인열강도, 인장 탄성을 및 경도 등의 물성은 다소 감소하였으나, normal type 경우에는 접착강도가 아주 약간 증가하였다. 그러나 디아민 함량이 증가함에 따라 물에 대한 접촉각은 감소하였으며, non-UV형 접착강도가 현저하게 증가하는 것으로부터 amidation 반응에 의한 극성 개질의 효과를 알 수 있었다. 특히 1,6-헥사메틸렌디아민의 함량이 3phr에서 피착제 파단이 일어나는 것으로부터 primer 및 UV처리 공정을 생략한 non-UV형 접착에서 사용 가능한 신발 중창용 발포체 소재가 개발된 것을 알 수

있었다. 일반적으로 발포체의 성능은 가교제 및 발포제의 함량에 크게 의존한다.

그런데 본 연구에서는 EVA 가교제 및 발포제의 함량을 일정하게 고정하고 디아민의 함량의 변화가 발포체의 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였지만, 신발 중창용 발포체로서 상업적으로 요구되는 충분한 성능을 만족하는 소재를 개발하기 위하여 본 연구를 바탕으로 디아민 사용과 함께 가교제 및 발포제 함량의 변화에 대한 보완 연구를 차후 2보에서 수행할 계획이다.

#### References

1. M. Sato, M. Matsumura, N. Emura, and M. Uemura, Mechanism of Crosslink Formation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer with DCP, *The Society of Rubber Science and Technology*, **43**(9), 753(1970).
2. M. A. R. Perez, Crosslinked Polyolefin Foams: Production, Structure, Properties, and Applications, *Advanced Polymer Science*, **184**, 97(2005).
3. S. Mishra, B. Baweja, and R. Chandra, Studies on Dynamic and Static Crosslinking of Ethylene Vinyl Acetate and Ethylene Propylene Diene Tercopolymer Blends, *J. of Applied Polymer Science*, **74**, 2756(1999).
4. Y. W. Chang, J. K. Mishra, S. K. Kim, and D. K. Kim, Effect of Supramolecular Hydrogen Bonded Network on the Properties of Maleated Ethylene Propylene Diene Rubber/Maleated High Density Polyethylene Blend Based Thermoplasticelastomer, *Materials Letters*, **60**, 3118(2006).
5. C. C. Park, The Effect of Low Temperature Plasma on the Contact Angle of EVA Foam, *Applied Chemistry*, **4**(1), 53(2000).
6. C. C. Park and C. Y. Park, The Effect of Low Temperature Plasma Treatment Condition on the Peel Strength of EVA Foam for Shoe Mid-sole, *Elastomer*, **35**(4), 296(2000).
7. H. L. Park, J. M. Lim, S. D. Seul, W. N. Lee, and J. B. Moon, A Study on Polymer Surface Treatment Using Plasma, *J. of the KOSOS*, **20**(1), 94(2005).
8. M. A. J. Vandermeer and J. G. P. Goossens, Thermoreversible Crosslinking of Maleated Ethylene/Propylene

- Rubber Using Ionic Interactions, Hydrogen Bonding and Combination Thereof, *Rubber Chemistry and Technology*, **81**(1), 96(2008).
9. S. Datta, S. K. De, E. G. Kontos, and J. M. Wefer, Ionic Thermoplastic Elastomer Based on Maleated EPDM Rubber I, Effect of Zinc Stearate, *J. of Applied Polymer Science*, **61**, 177(1996).
  10. A. J. Ostenbrink and R. J. Gaymans, Maleic Anhydride Grafting on EPDM Rubber in the Melt, *Polymer*, **33**(14), 3086(1992).
  11. J. S. Kim, J. W. Bae, J. H. Lee, Y. H. Lee, and H. D. Kim, Preparation and Properties of High-performance Recyclable Ethylene Propylene Diene Rubber, *J. of Applied Polymer Science*, **132**, 42718(2015).
  12. J. W. Bae, J. S. Kim, J. H. Lee, G. N. Kim, S. T. Oh, Y. H. Lee, and H. D. Kim, Mechanical Properties and Recyclability of Ionic Thermoplastic Rubber Based on Citraconated Ethylene propylene Diene Monomer, *Asian J. of Chemistry*, **25**(9), 5272(2013).
  13. J. S. Kim, J. W. Bae, J. H. Lee, G. N. Kim, S. T. Oh, Y. H. Lee, and H. D. Kim, Melt Grafting of Citraconic Acid onto an Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (EPDM), *Elastomers and Composites*, **48**(1), 39(2013).
  14. K. J. Kim, J. W. Bae, J. S. Kim, J. H. Lee, G. N. Kim, S.T. Oh, and W. H. Kim, Melt Grafting of EPDM and Itaconic Acid: Effect of Reaction Conditions and Initiator Type/Concentration, *Elastomers and Composites*, **49**(3), 181(2014).