

# 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.

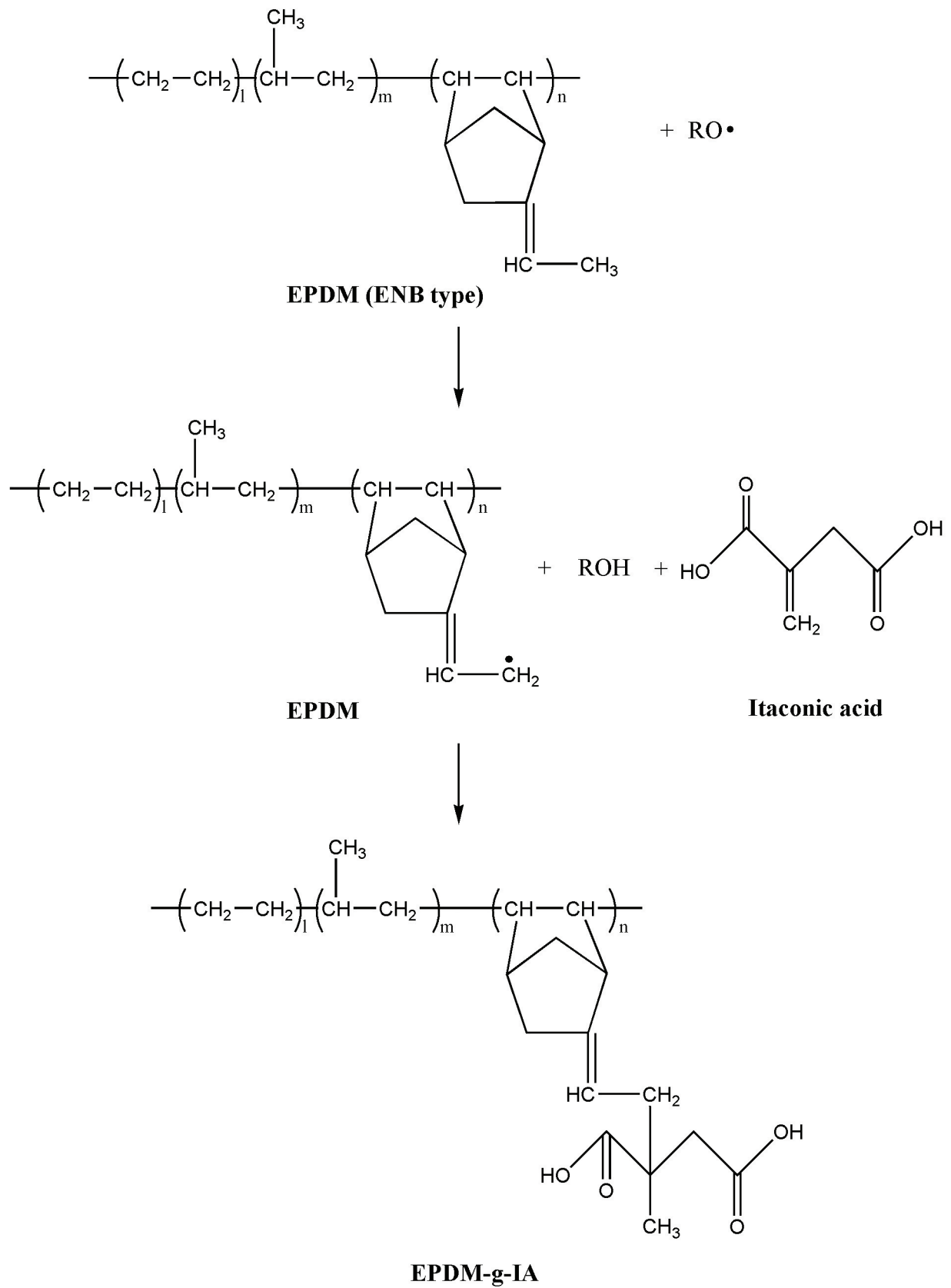
## 2. 실험

### 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 분산 시켜 시트(sheet)상으로 가공하였다. 시트상 발포체 제조에 사용된 각종 화학물의 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.

$$CS (%) = \frac{(t_0 - t_r)}{(t_0 - t_s)} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

where,

t<sub>0</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 of compressed sample(0.5cm)

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 나타낼 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

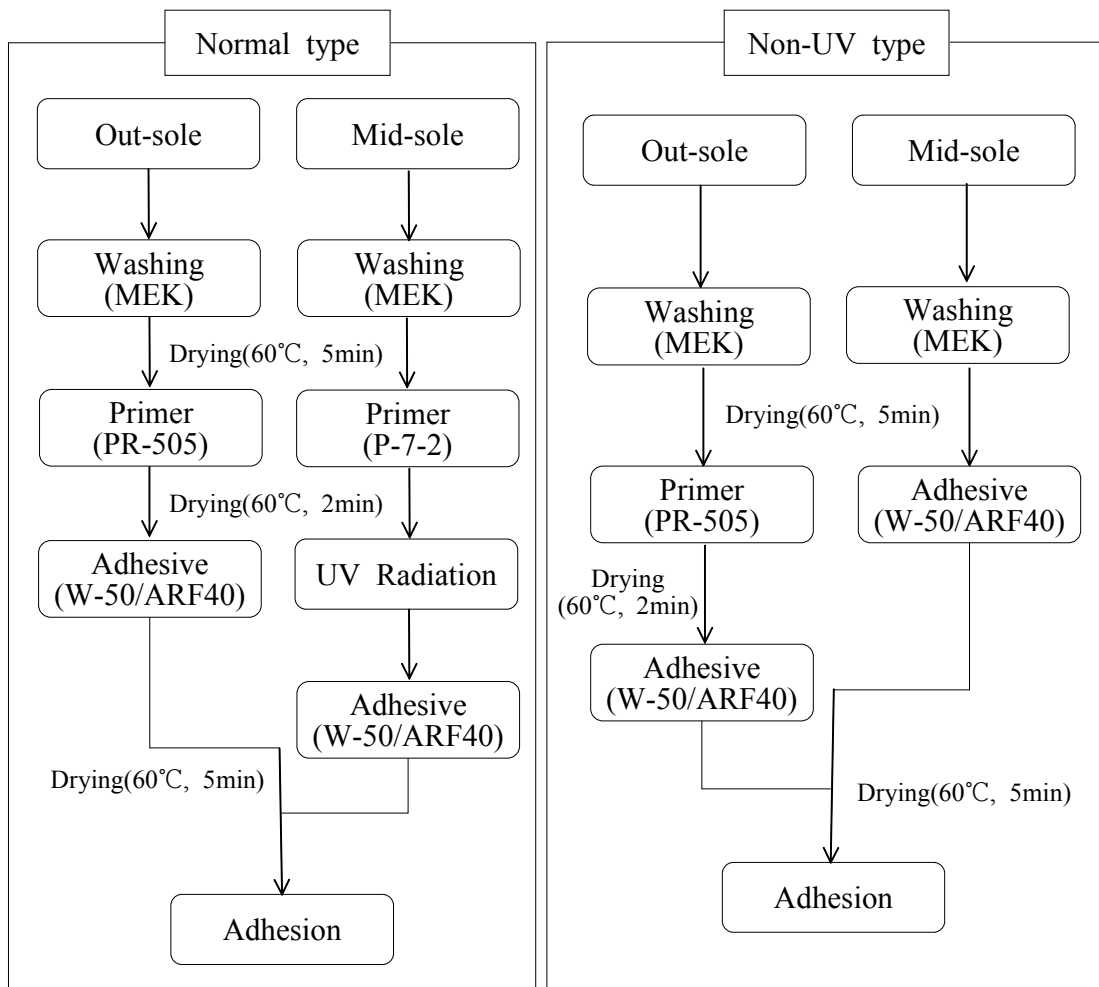
상업용 EVA 발포체의 경도 변화의 폭은 제품에 따라서 상당히 다르다. 즉 EVA 발포체의 경도(on skin)는 Shore C 42-73로 다양한 범위에 있다.

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.



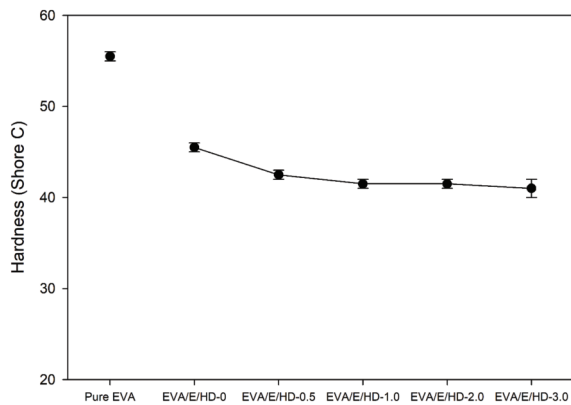
Scheme 2. Manufacturing process of adhesion samples.

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

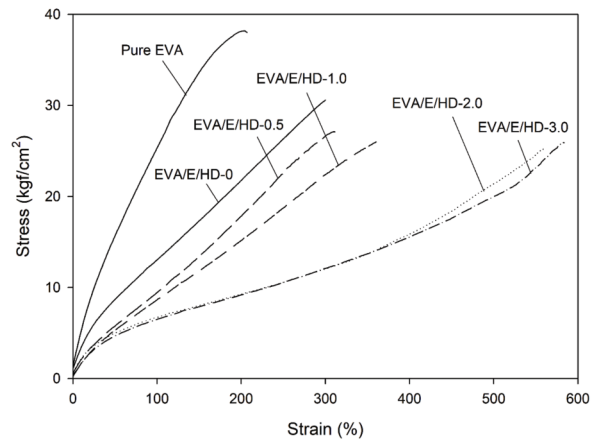
장강도는 30.6kgf/cm<sup>2</sup>로 순수한 EVA에 비하여 인장 강도가 약 20% 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 인장강도의 감소는 EVA 성분과 EPDM-g-IA 성분 사

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.

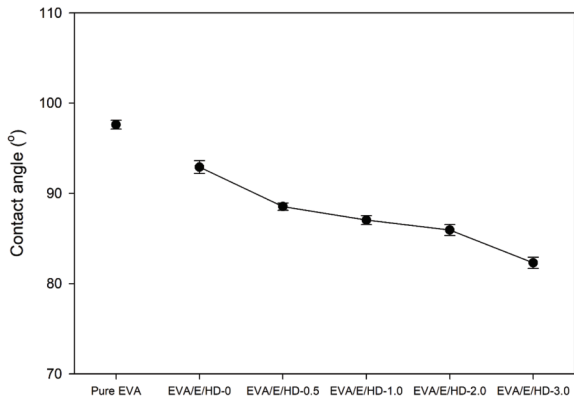
상업적으로 사용되는 EVA 발포체의 파단 신도는 250% 이상이 요구된다. 본 연구에서 사용한 순수한 EVA 발포체의 신도는 206.8%이었으나, 고무성분인 EPDM-g-IA가 20wt% 함유됨에 따라서 신도는 300.0%로 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 디아민의 함량이 증가할수록 현저하게 신도는 증가하여 583.6% 정도로 증가하는 것을 알 수 있었다. 디아민 함량이 증가함에 따라서 인장강도가 감소하고 신도가 증가한 이유는 EPDM-g-IA 중의 IA와 아민이 반응하여 그라프트 분자의 크기가 증가함으로써 고분자쇄의 충진에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

### 3.4 발포체의 물에 대한 접촉각

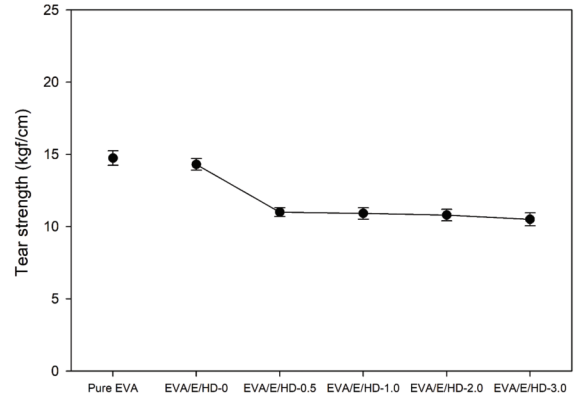
일반적으로 물에 대한 표면 접촉각은 젖음성과 소수성/친수성의 척도(친수성: <90°, 소수성: >90°)로 활용된다. 발포체 시트의 물에 대한 접촉각을 Figure 3에 나타내었다. 순수한 EVA 발포체의 물에 대한 표면 접촉각은 97.6°이었으나, EPDM-g-IA 성분이 EVA에 20% 도입됨에 따라서 접촉각은 92.9°로 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 디아민 함량이 증가함에 따라서 접촉각은 계속 감소되어 디아민 3phr에서 접촉각은 82.3°로 상당히 친수성이 높은 소재로 변화되는 것을 알 수 있었다. 디아민 함량의 증가에 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/cm 이상이 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.



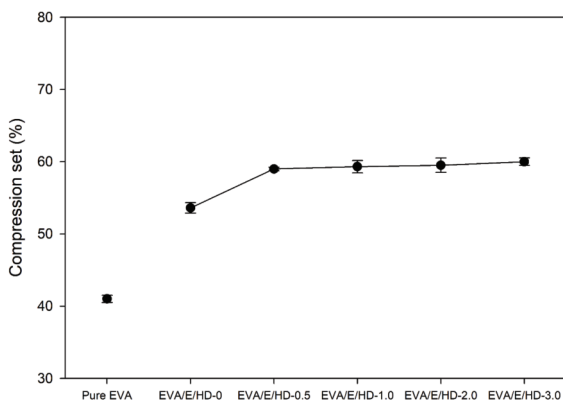
**Figure 4.** Tear strength of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.

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

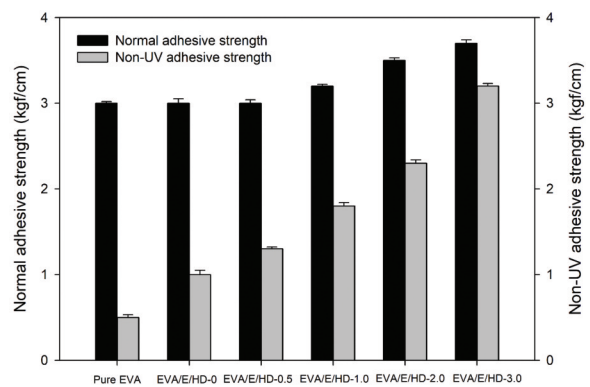


**Figure 5.** Compression set of pure EVA, EVA/E/HD-0, EVA/E/HD-0.5, EVA/E/HD-1.0, EVA/E/HD-2.0, and EVA/E/HD-3.0 foams.

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/발포제 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 type 접착력에 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. Vandermeel 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).