

EVA/올레핀 블록공중합체/Clay 나노복합 가교 폼의 물리적 성질

정은재 · 정한모[†]

울산대학교 화학과

(2017년 3월 24일 접수, 2017년 5월 20일 수정, 2017년 5월 31일 채택)

Physical Properties of Crosslinked Foam of EVA/Olefin Block Copolymer/Clay Nanocomposite

Eun Jae Jeong and Han Mo Jeong[†]

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

(Received March 24, 2017; Revised May 20, 2017; Accepted May 31, 2017)

초록: 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA)와 올레핀 블록 공중합체(OBC)의 블렌드 물에 clay를 첨가한 나노복합 재료를 발포하여, 가교 폴리올레핀 폼을 제조하고 물성을 조사하였다. Clay에 의한 기핵 효과로 폼의 셀 크기는 감소하였으며 발포 정도는 증가하였다. 또 clay는 폼의 젤 함량을 증가시키고, 모듈러스, 인장강도, 신도 등 기계적 물성들을 향상시켰다. 폼 중에 분산된 clay는 고분자 사슬의 기동성을 감소시켜 유리전이온도에서의 $\tan \delta$ 피크가 더 높은 온도 영역까지 펼쳐지면서 높이가 감소하였고, 반발 탄성과 흡음성이 감소하였다. 또 clay는 rubbery plateau 영역에서의 이상 고무 탄성 거동을 감소시켰다.

Abstract: The crosslinked polyolefin foams of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)/olefin block copolymer (OBC)/clay nanocomposite were prepared to examine the effect of clay on the properties of the foam. The dispersed clay reduced the foam cell size and enhanced the expansion of the foam by nucleating effect. In addition, the gel content of the foam was increased, and the mechanical properties, such as modulus, tensile strength, and elongation at break, were improved by added clay. The dispersed clay reduced the polymer chain mobility and thus the $\tan \delta$ peak height at glass transition temperature decreased and the peak extended to higher temperature region. The rebound resilience, sound absorption coefficient, and the ideal rubber elasticity exhibited at rubbery plateau were also reduced by the clay dispersed in the foam because of the restricted chain mobility of the matrix polymer.

Keywords: poly(ethylene-co-vinyl acetate), olefin block copolymer, foam, clay, nanocomposite.

서 론

에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(poly(ethylene-co-vinyl acetate), EVA) 폼은 반발 탄성이 우수하여, 충격 흡수를 위한 바닥재, 신발 중창, 스포츠용품 등 여러 가지 용도에서 쿠션 재료로 사용되고 있으며, 이 밖에 흡차음 소재, 단열재료 등 다양한 용도에서도 사용되고 있다. 또 EVA는 내마모성, 내화확성, 내오존성 등 여러 가지 물성들이 우수하다. 그리고 EVA는 배합 및 성형 공정이 고무에 비해 단순한 장점이 있다.^{1,4}

최근, 시장의 품질 요구 수준이 높아지고 다양화해짐에 따

라, EVA 폼도 물성 고도화를 위해 폴리올레핀계 고분자, 고무, 혹은 나노 필러 등을 혼합하여 품질을 제고하는 방안들이 시도되고 있다.^{1-3,5-8} 한 예로, EVA를 올레핀 블록 공중합체(olefin block copolymer, OBC)와 혼합하여 사용하는 방법이 소개되고 있으나,^{9,10} 이 기술의 공업적 중요성에 비해 이와 관련된 공개 논문을 찾기가 쉽지 않아, 본 연구진은 앞선 논문에서 EVA/OBC 블렌드 가교 폼의 물성에 관한 자료들을 조사하고 보고한 바 있다.¹¹ OBC는 EVA에 비해 유리전이온도가 낮으면서 녹는점이 높아서, 유연하면서도 우수한 반발탄성이 상대적으로 넓은 온도 범위에서 유지된다. 또 비중이 상대적으로 낮으며, 반복되는 변형에 의한 반발탄성의 감소 혹은 영구변형의 생성이 EVA 폼에 비해 작은 장점을 가진다.¹²⁻¹⁴

고분자 중에 나노 크기의 나노 필러를 분산시키면, 소량 첨가로 고분자 재료의 모듈러스, 인장강도, 내열성 등 물성을

[†]To whom correspondence should be addressed.

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

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

크게 향상시킬 수 있다.¹⁵⁻¹⁹ 또한 폼 성형 시에 나노 필러를 첨가하면, 나노 필러 첨가에 의한 용융 물성의 변화와 필러에 의한 발포 기핵 작용 등으로 발포체의 물성이 크게 변화한다.¹⁹⁻²² 따라서 EVA 단독 혹은 EVA와 고무, 폴리올레핀계의 다른 고분자를 블렌드한 재료의 폼 성형에서 나노필러의 첨가에 의한 발포 셀 형상, 그리고 물리적 기계적 성질들의 변화에 관한 다양한 연구 결과들이 보고된 바 있다.^{1-3,5,7,8,21-23} 하지만, EVA/OBC 블렌드 가교 폼의 나노 필러와의 나노복합재료에 관한 기술 자료, 논문 등은 쉽게 찾을 수가 없다. 따라서 본 논문에서는 EVA/OBC 블렌드 가교 폼의 기계적 물성과 내열성의 향상을 위해, 대표적인 나노 필러인 clay를 첨가한 경우 폼의 형상 및 여러 가지 물성들의 변화를 조사하고 그 결과들을 보고한다.

실 험

사용한 재료들. OBC는 Dow Chemical Company의 Infuge™ 9507을, EVA는 한화케미칼의 EVA 1328(비닐아세테이트 함량; 28.0%)을 사용하였다. 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM)는 maleic anhydride(MAH)가 그래프트된 EPDM(MAH-g-EPDM)인 Addivant에서 공급하는 Royaltuf 498(에틸렌, 프로필렌, ethylidene norbornene, 그리고 MAH의 함량이 각각 72.5, 25.5, 1.0, 그리고 1.0% 임)을 사용하였다.²⁴ Clay는 sodium montmorillonite를 유기화제로 bis(hydrogenated tallow alkyl) dimethyl ammonium salt를 사용하여 개질한 Cloisite 20(BYK additives & Instruments)을 사용하였다.²⁵ 발포제는 동진세미켐에서 판매하고 있는 변성 azodicarbonamide 계열의 발포제인 DX3MT와 DX74HPMB를 사용하였다. 가교를 위한 과산화물로는 dicumyl peroxide(DCP, Akzo Nobel Polymer Chemistry)를 사용하였다.

폼의 제조. Table 1에 나타난 조성비로 OBC, EVA, EPDM-g-MAH, 그리고 clay를 일본 Moriyama사에서 제조한 믹서(D3-10 dispersion mixer)에 투입하여 110 °C에서 30 rpm으로 40분간 반죽하고, 추가로 발포제와 DCP를 투입하여 5분간 반죽하였다. 이후 롤 온도를 120 °C로 맞춘 투 롤 밀(two roll open mill, 10 inch)을 사용하여 추가로 혼련하였다. 이어서 혼합이 완료된 원료 물질 130 g을 발포용 프레스(극동기계, CMP150) 내의 금형(몰더)에 넣고, 170 °C, 147 bar로 10분간 압축 가열한 후 금형을 열어 발포된 폼을 제조하였다.

측정. Clay의 폼 중에서의 박리정도는 Cu K α X-선(파장; 0.154 nm)을 사용하는 X-선 회절분석기(Rigaku, Ultima IV)로 평가하였다. 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.

발포체의 밀도를 측정하기 위하여 대성테스트에서 제조한 비중측정기를 사용하여, 발포 후 하루가 지난 시료의 공기 중에서의 무게를 측정한 후, 물 속에서 부피를 측정한 뒤, 밀도를 계산하였다. 발포체의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope(SEM), JEOL, JSM-6500F)으로 시료를 백금으로 코팅한 후 가속전압 15 kV 조건에서 관찰하였다.

열적 성질들은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter(DSC), Q20, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 시료 10 mg을 상온에서 기기에 투입하고, 질소 분위기에서 -40 °C까지 냉각한 후 10 °C min⁻¹로 승온하면서 녹는점(T_m)과 녹음열(ΔH_m)을 측정하였다.

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

Table 1. Recipes for the Preparation of Polyolefin Foams

Sample	Composition (weight ratio)						
	EVA	OBC	EPDM-g-MAH	Clay	Blowing agent		DCP
					DX3MT	DX74HPMB	
E70B30 series							
E70B30C0	70	30	2	-	7	7	0.8
E70B30C1	70	30	2	1	7	7	0.8
E70B30C2	70	30	2	2	7	7	0.8
E70B30C3	70	30	2	3	7	7	0.8
E50B50 series							
E50B50C0	50	50	2	-	7	7	0.8
E50B50C1	50	50	2	1	7	7	0.8
E50B50C2	50	50	2	2	7	7	0.8
E50B50C3	50	50	2	3	7	7	0.8

포체의 인장물성은 발포한 시편을 박피하고, KS M 6518 아령 1호 형태의 인장시편(두께 3 mm, 폭 10 mm, 길이 40 mm)으로 만들어 일본 Shimadzu사의 AGS-X series(50 kN) 인장시험기를 사용하여 500 mm min⁻¹의 인장 속도로 5개의 시료를 측정하여 평균값을 구하였다.

경도는 일본 Kobunshi Keiki사의 Asker C 타입 경도계로 측정하였다. 반발탄성(rebound resilience)은 ball rebound tester(TT502, Time Tech Inc., USA)를 사용하여 ASTM D3574에 의거하여 측정하였다. 즉, 직경 16 mm, 무게 16.3 g인 금속구를 50 cm 높이에서 가로 10 cm, 세로 10 cm, 두께 1.5 cm인 폼 위에 자유낙하시킨 후, 자유낙하 높이 대비 튀어 오른 높이의 백분율로 표시하였다.

흡음률(sound absorption coefficient)은 Scien Co.에서 제작 판매한, 한 개의 스피커와 두 개의 마이크로폰이 부착된 음향관(acoustic duct)을 사용한 two-cavity 방식의 관내법으로 측정하였다.²⁶ 지름 110 mm, 두께 15 mm인 시료를 음향관의 한쪽 끝에 설치하고, 반대 편에 설치된 스피커에서 나온 소리가 반사되어 나오는 정도를 마이크로폰으로 측정하여 흡음률을 측정하였다. 흡음률은 폼에 부가된 소리 에너지 대비 반사된 소리 에너지의 분율을 1에서 뺀 값으로 하였다.

결과 및 토론

Table 1에 본 실험에서 사용한 시료들의 조성을 나타내었다. 각 시료들은 EVA/OBC의 중량 비를 70/30 혹은 50/50으로 고정하고, clay의 함량을 0, 1, 2, 3 부로 증량시켜 제조하여, clay 양의 증량에 따른 변화를 관찰하였다.

Figure 1에 clay와 EVA/OBC/clay 나노복합재료의 XRD 측정 결과를 도시하였다. Clay는 $2\theta=4.78^\circ$ 에서 피크를 가지며, 이는 Bragg 식으로 계산한 층간 간격이 1.846 nm임을 나타낸다(Figure 1(a)).²⁵ 이에 반해, Figure 2(b)에 나타낸, E70B30 series 나노복합재료 폼의 XRD 측정 결과에서는 이 피크의 위치가 약간 저각 쪽으로 이동함을 볼 수 있으며, 이는 clay 층간에 고분자가 삽입되어 층간 간격이 약간 늘어났음을 보여준다. 또 Figure 2(c)의 동일한 모양과 크기의 시료를 사용하여 XRD를 분석한 결과에서, E50B50 series는 Figure 2(b)의 E70B30 series에 비해 clay의 피크가 약간 더 고각 쪽에 위치하면서 피크의 강도가 상대적으로 더 강함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 상대적인 극성이 OBC보다 큰 EVA의 함량이 많은 E70B30 series에서의 clay 분산이 E50B50 series에서 보다 좋음을 보여준다. 폴리올레핀에 약간의 극성을 부여하는 경우 clay의 분산이 향상되는 유사한 현상은 이전의 다른 논문에서도 보고된 바가 있다.^{1,27}

젤 함량은 폴리올레핀 폼의 가교 정도의 척도로 많이 활용된다.^{28,29} Table 2에 발포 폼의 젤 함량을 측정하여 나타내었는데, 동일한 clay 함량인 경우는 E70B30 series가 E50B50

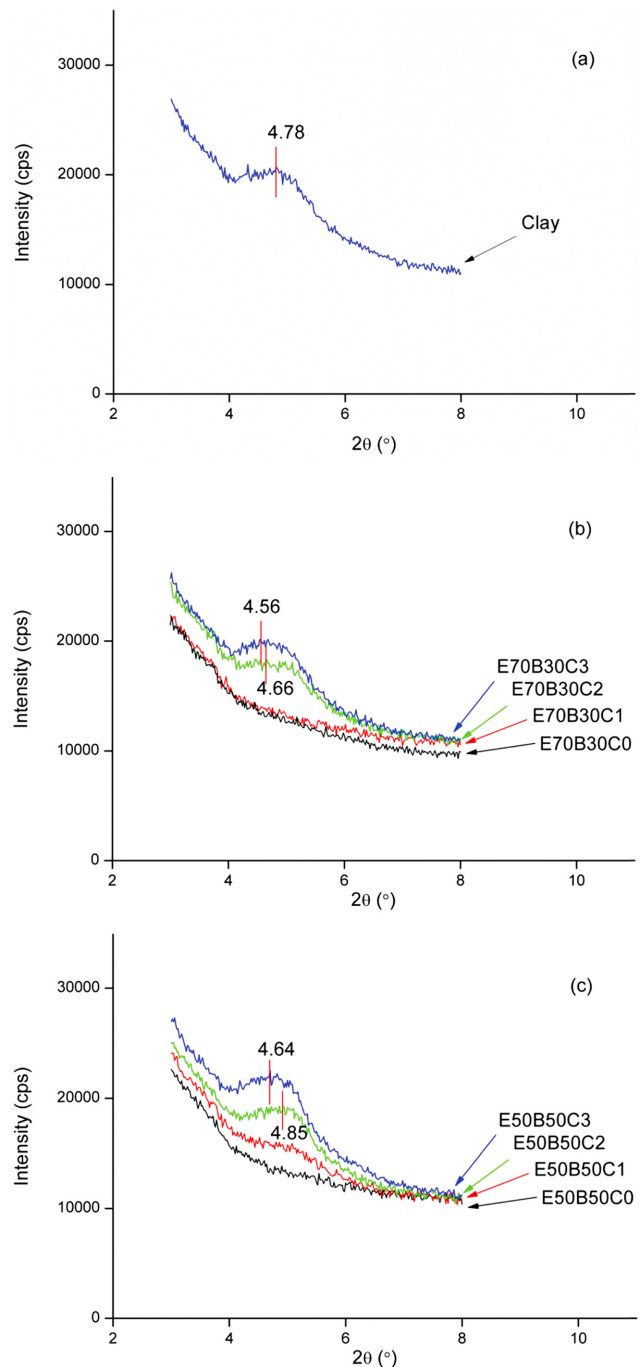


Figure 1. XRD patterns of (a) clay; (b) E70B30 series foams; (c) E50B50 series foams.

series보다 젤 함량이 더 높다. 이 결과는 EVA가 OBC 보다 더 효과적으로 과산화물에 의한 가교 반응에 참여함을 보여준다. 또 clay의 함량이 증가함에 따라 젤 함량이 증가함을 볼 수 있으며, 이러한 현상은 E50B50 series가 E70B30 series에 비해 더 뚜렷함을 볼 수 있다. 이러한 결과들은 clay가 과산화물에 의한 가교 반응에 참여하거나 반응을 증진시키며,

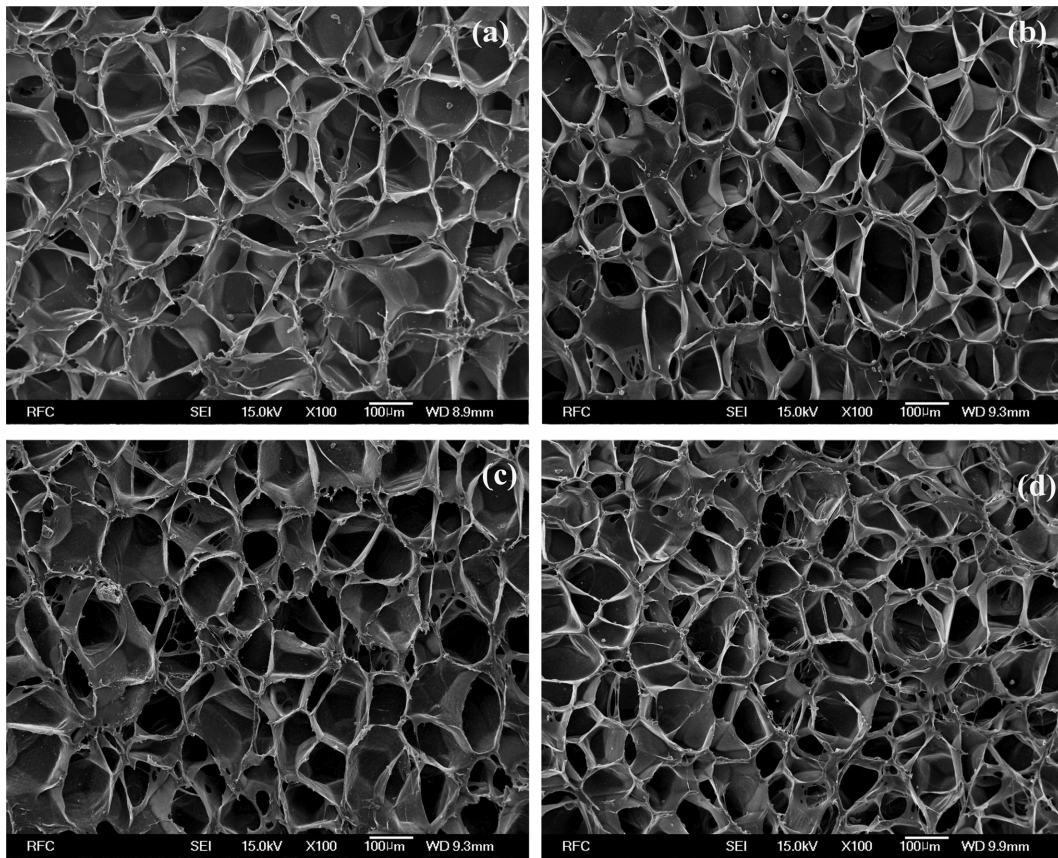


Figure 2. SEM micrographs of polyolefin foams: (a) E70B30C0; (b) E70B30C3; (c) E50B50C0; (d) E50B50C3.

Table 2. Characteristics of Polyolefin Foams

Sample	Gel content (%)	Cell		Density (g cm ⁻³)	Hardness	Rebound resilience (%)
		Size (μm)	Density (cells cm ⁻³)			
E70B30 Series						
E70B30C0	67.3	75.5±30.1	0.88×10 ⁶	0.103	24	60
E70B30C1	68.7	72.6±23.2	1.02×10 ⁶	0.103	24	59
E70B30C2	69.5	71.5±28.4	1.35×10 ⁶	0.103	25	58
E70B30C3	70.8	70.7±26.7	1.53×10 ⁶	0.103	25	57
E50B50 Series						
E50B50C0	42.2	72.9±22.7	0.93×10 ⁶	0.100	21	60
E50B50C1	47.2	72.4±15.3	1.11×10 ⁶	0.102	21	60
E50B50C2	53.9	72.2±19.9	1.21×10 ⁶	0.102	22	59
E50B50C3	60.4	69.7±21.8	1.55×10 ⁶	0.103	24	58

그 효과는 OBC의 함량이 많을 경우 상대적으로 더 뚜렷함을 보여준다. 이 결과는 EVA/탄소나노튜브 나노복합재료 가교 폼에서 탄소나노튜브를 투입한 경우 젤 함량이 감소한 것과는 다른 결과이다.⁷

Figure 2에 SEM으로 관찰한 발포 셀의 대표적인 형상을

나타내었는데, 전반적으로 닫힌 셀(closed cell) 구조를 가짐을 볼 수 있다. 셀 크기와 셀 밀도의 정량적인 값들은 Table 2에 나타내었다. 여기서, 셀 밀도는 식(1)에 의해 계산한 값이다.^{2,7,25,27} n 은 사진에서 관찰되는 셀의 수, $A(\text{cm}^2)$ 는 사진의 면적, M 은 사진의 배율이며, 셀의 밀도 N 는 단위 부피 당 셀

의 수(개 cm^{-3})이다. 두 series 모두에서 clay의 함량이 증가하면 셀의 평균 크기가 감소하면서 셀 밀도가 증가하며 그 정도는 E70B30 series에서 더 뚜렷함을 볼 수 있다. 일반적으로 폴리에틸렌 폼에 나노 필러를 분산하는 경우, 나노 필러의 기핵 작용으로 셀 크기가 감소하면서 셀 밀도가 증가하며, 그 정도는 나노 필러의 분산이 좋을수록 뚜렷하다.^{27,25,27} 그러므로 앞의 XRD 결과에서 상대적으로 clay의 분산이 좋은 E70B30 series에서 clay의 기핵 효과에 의한 셀 크기 감소와 셀 밀도 증가가 더 뚜렷이 나타난 것으로 생각된다.

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \quad (1)$$

Table 2에 발표된 폴리에틸렌 폼의 밀도를 측정하여 나타내었는데, E70B30 series의 경우는 clay 첨가에도 밀도의 변화가 거의 없고, E50B50 series의 경우는 약간 증가하는 경향을 보인다. 이 밀도 값들은 밀도 1.77 g cm^{-3} 인³⁰ clay가 첨가되어도 발포도가 변화하지 않는다는 가정으로 계산한 밀도 값보다는 대체적으로 약간 작은 값들이다. 이러한 결과는 clay의 첨가로 발포 정도가 약간 증가하였음을 보여준다. 폴리에틸렌의 발포에 영향을 주는 인자들은 다양한데, 앞서 기술한 바와 같이 clay에 의한 기핵 효과가 이러한 발포도 증가의 한 원인으로 생각된다. 또한 일반적으로 발포되는 매트릭스 고분자의 tensile viscosity의 tension stiffening 거동이 뚜렷할수록 발포 셀이 상대적으로 작으면서 균일하게 발포가 진행된다.^{31,32} 이러한 tension stiffening 거동은 초고분자량의 고분자가 소량 첨가되거나, 가교가 증진되거나, 필러가 첨가되는 경우 더 뚜렷해진다.^{33,34} 따라서 clay의 첨가에 의한 가교(젤 함량) 증진, 필러 첨가 효과 또한 발포 셀의 크기가 감소하면서 발포도는 약간 증가한 원인의 하나로 생각된다.

Figure 3에 발포 성형된 E70B30C0과 E70B30C3 시료를 DSC에서 승온하면서 얻은 thermogram들을 나타내었다.

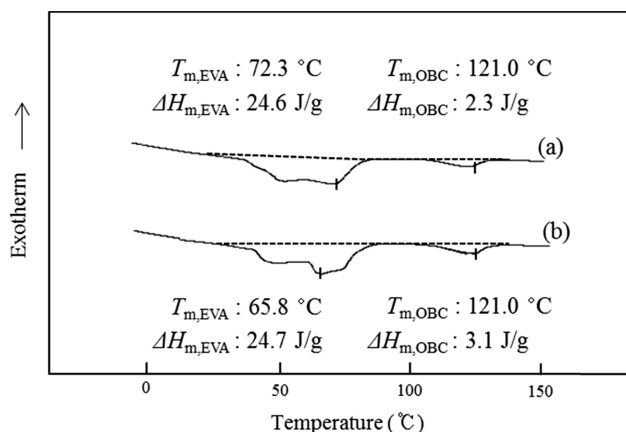


Figure 3. DSC thermograms obtained on heating of (a) E70B30C0; (b) E70B30C3.

40~80 °C 범위에서 EVA의 녹음에 의한 흡열 피크를, 105~130 °C 범위에서 OBC의 녹음에 의한 흡열 피크를 관찰할 수 있다. EVA의 녹음에 의한 흡열 피크 중 낮은 온도 영역에서의 흡열이 clay 첨가에 의해 상대적으로 커지고 높은 온도 영역에서의 흡열이 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 하지만, 흡열 피크의 모양이 복잡하며, ΔH_m 의 변화는 baseline 설정 방식에 따라 크게 변화하여, 신빙성 있는 설명을 정량적으로 하기에는 무리가 있었다. 따라서 DSC로 측정한 T_m 과 ΔH_m 등 열적 성질에 관한 정량적 데이터들을 상세히 제시, 논의하지는 않았다.

Figure 4에 E70B30 series 폼들의 동적 기계적 물성들을 도시하였고, 정량적인 값들은 Table 3에 나타내었다. EVA의 녹는점 이하 온도 영역에서의 점탄성 거동을 보면, storage modulus(E')와 loss modulus(E'') 모두가 clay의 함량이 증가함에 따라 증가하는 거동을 보인다. 이러한 결과들은 첨가된 clay의 보강 효과에 의해 폼의 모듈러스와 점성 모두가 증가

Table 3. Dynamic Mechanical Properties of Polyolefin Foams

Sample	E' (MPa) at 25 °C	E'' peak (°C)		Tan δ peak (°C)	
		OBC	EVA	OBC	EVA
E70B30 Series					
E70B30C0	0.567	-57.5	-36.6	-56.2	-27.6
E70B30C1	0.598	-57.1	-38.4	-56.3	-27.7
E70B30C2	0.735	-56.8	-36.4	-55.9	-27.5
E70B30C3	0.786	-56.2	-34.2	-54.9	-25.8
E50B50 Series					
E50B50C0	0.491	-63.2	-37.2	-53.9	-27.5
E50B50C1	0.623	-58.9	-36.6	-51.5	-25.0
E50B50C2	0.677	-58.2	-36.5	-52.7	-24.8
E50B50C3	0.772	-56.3	-34.5	-50.6	-23.5

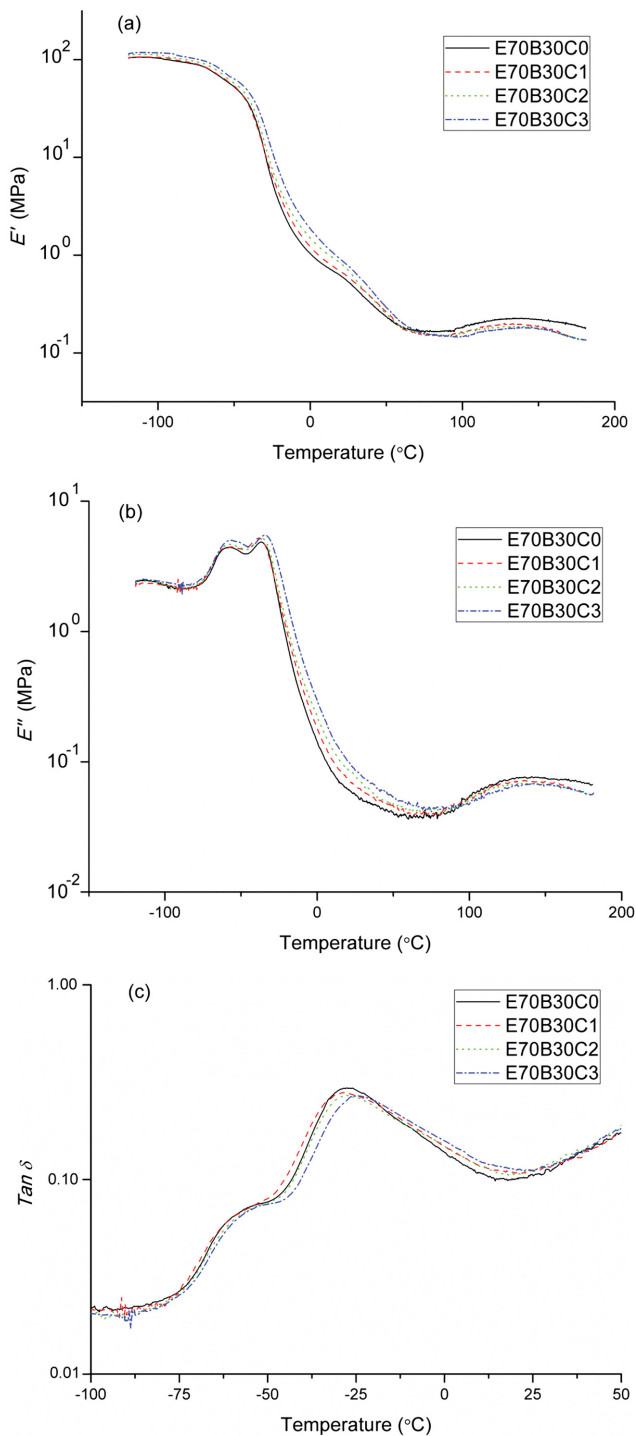


Figure 4. Dynamic mechanical properties of E70B30 series foams: (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) $\tan \delta$.

함을 보여준다(녹는점 이하인 상온(25 °C)에서의 E' 의 정량적인 값들은 Table 3에 나타내었다). 이에 반해, $\tan \delta$ 피크의 높이는 대체적으로 clay 첨가에 의해 약간 감소하는 경향을 보인다. 이는 clay가 첨가된 경우 외부에서 반복적으로 주어

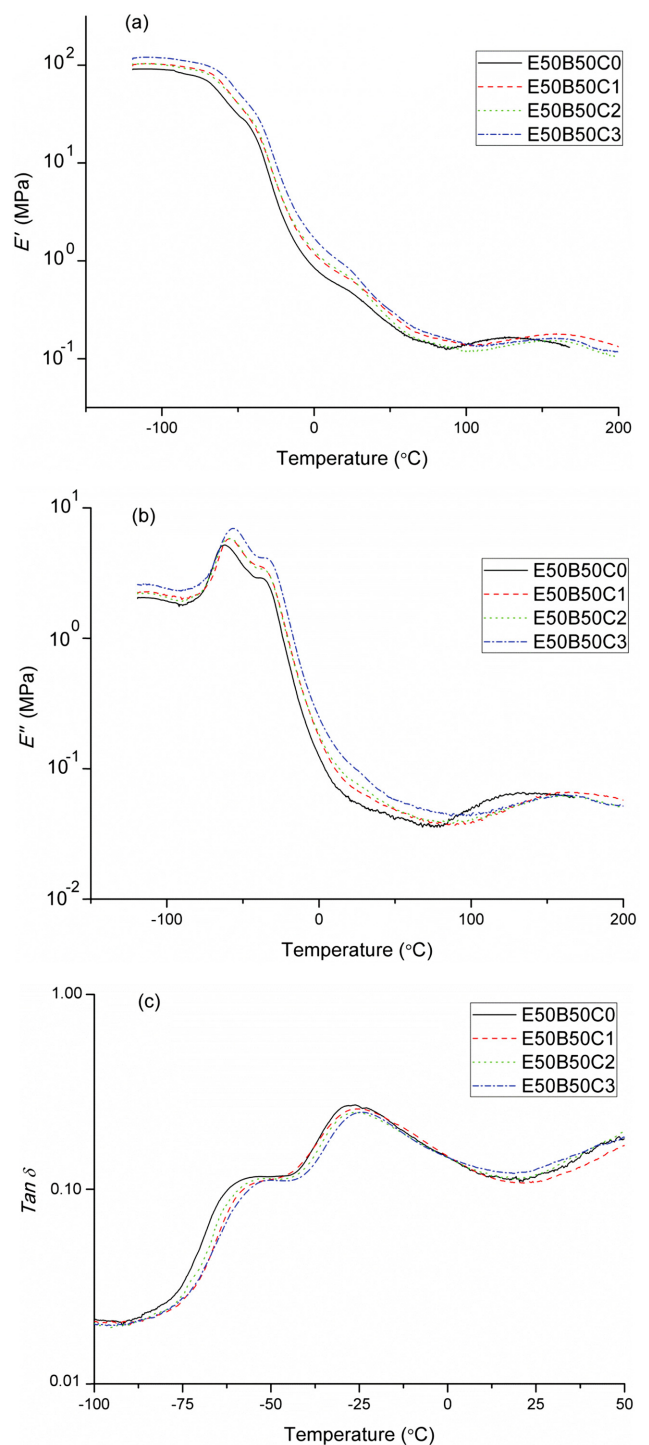


Figure 5. Dynamic mechanical properties of E50B50 series foams: (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) $\tan \delta$.

지는 힘에 순응하는 사슬의 기동성(mobility)이 감소하여, 사슬끼리의 마찰에 의한 주어진 에너지의 열로의 발산이 감소함을 나타낸다. 또 OBC와 EVA의 유리전이에 의해 E' 과 $\tan \delta$ 에서 나타나는 두 개 피크의 오른쪽 편이 대체적으로 더 높

은 온도 영역까지 걸쳐 나타남을 볼 수 있다.^{35,36} 이 결과 역시 첨가된 clay에 의해 상대적으로 더 높은 온도까지 사슬의 기동성이 제한 받음을 보여준다.³⁷ 한편, EVA의 $\tan \delta$ 피크의 피크점 온도는 clay 함량 증가에 따라 약간 감소하였다 증가하는 경향을 보이고, 일부 나노 복합재료에서 E' 과 $\tan \delta$ 피크의 왼쪽 편이 E70B30C0보다 약간 더 낮은 온도 쪽까지 걸쳐 놓이는 것은 고분자/clay 계면에서의 free volume의 증가에 따른 일부 사슬의 기동성 증가가 한 요인으로 작용한 것으로 생각된다.³⁸ Figure 4(a)에서 EVA의 녹는점 이상 온도 영역에서는 온도 증가에 따라 E' 이 증가하는 이상고무의 거동을 관찰할 수 있으며, 그 증가 정도는 clay의 함량이 적을수록 더 뚜렷함을 볼 수 있다. 이는 clay에 의해 고분자 사슬의 기동성이 방해 받지 않을수록, 이상고무에서 고무탄성의 원인이 되는 고분자의 무질서도, 즉 엔트로피의 온도에 따른 증가가 더 뚜렷함을 보여준다.

Figure 5에는 E50B50 series 폼들의 동적 기계적 물성들을 도시하였는데, clay가 나노복합재료의 점탄성에 미치는 영향은 위에서 기술한 Figure 4의 결과와 유사함을 볼 수 있다. 다만 온도 증가에 따라 E' 값이 증가하는 이상고무의 거동이 상대적으로 더 높은 온도인 100 °C 이상에서 발현되는 차이점은 있는데, 이는 녹는점이 상대적으로 높은 OBC의 함량이 E70B30 series 보다 많기 때문으로 생각된다.

Table 4에 폴리올레핀 폼의 인장물성들을 요약하여 나타내었다. 앞의 DMA 측정 결과에서와 같이, clay 첨가 시 보강 효과로 모듈러스가 증가함을 볼 수 있다. 인장강도와 파괴점에서의 신도 역시 clay의 첨가로 대체적으로 증가하는 경향을 보이나, clay가 4부 첨가된 경우는 3부 첨가된 경우보다 인장강도가 약간 감소하기도 한다. 이는 큰 변형에서 사슬의 재배치가 다량의 clay에 의해 일부 제한 받기 때문으로 생각된다. Clay 첨가에 의해 인장강도와 파괴점에서의 신도가 모

두 증가하는 결과들은 EVA/clay 나노 복합재료에 관한 다른 논문에서도 관찰 보고된 바 있다.^{8,39}

Table 2에 폴리올레핀 폼의 경도 측정 결과를 나타내었는데, clay 첨가에 의한 보강 효과로 경도가 약간 증가하는 경향을 보인다.³⁹ 한편, 폼의 반발 탄성의 경우는 clay 첨가로 대체로 감소하는 경향을 보인다(Table 2). 반발탄성은 외부에서 가해진 1회성 충격에 의해 야기된 고분자 사슬들의 변형이 즉시 회복되는 정도를 나타내는 척도이다.² 따라서 clay 첨가에 의한 반발 탄성의 감소는 앞에서 기술한 바와 같이 고분자 사슬의 기동성이 첨가된 clay에 의해 감소하여 변형이 즉시 회복되는 성질이 감소하였음을 나타낸다. 유사하게 다른 EVA 나노복합재료에서도 clay 첨가에 의해 반발 탄성이 감소하는 결과가 관찰 보고된 바 있다.^{2,3,39} 이와는 달리 EVA/탄소나노튜브 나노복합재료에서는 탄소나노튜브를 첨가하는 경우 반발 탄성이 증가하는 결과가 보고된 바 있다.⁷

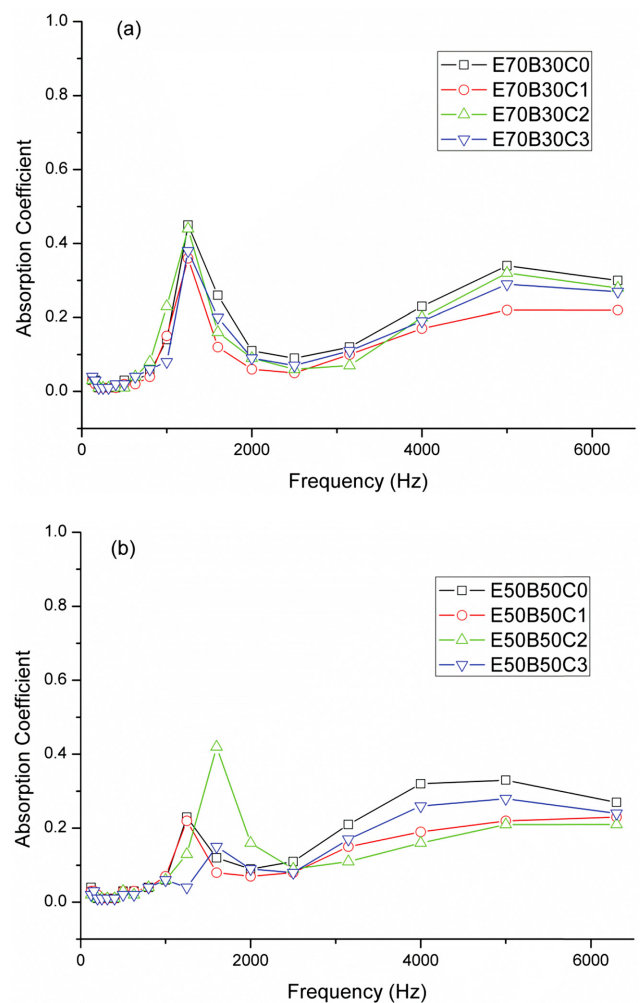


Figure 6. Sound absorption coefficient of (a) E70B30 series foams; (b) E50B50 series foams.

Table 4. Tensile Properties of Polyolefin Foams

Sample	Tensile modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
E70B30 Series			
E70B30C0	0.51±0.02	1.63±0.09	401±16
E70B30C1	0.53±0.02	1.63±0.08	465±14
E70B30C2	0.56±0.02	1.71±0.04	503±7
E70B30C3	0.60±0.02	1.68±0.04	540±11
E50B50 Series			
E50B50C0	0.35±0.02	1.26±0.08	459±24
E50B50C1	0.39±0.09	1.32±0.08	481±30
E50B50C2	0.41±0.02	1.38±0.09	505±27
E50B50C3	0.49±0.04	1.38±0.09	522±24

폴리올레핀 폼의 흡음률을 측정된 결과를 Figure 6에 나타내었는데, 흡음률이 전반적으로 높지 않음을 볼 수 있다. 이는 폼들이 닫힌 셀 구조를 가지고 있기 때문으로 생각된다. Clay 함량에 따라 흡음률이 일정한 경향으로 변화하지는 않지만, 높은 진동수 영역에서 clay가 첨가된 폼의 흡음률이 clay가 첨가되지 않은 폼에 비해 대체로 낮게 나타남을 볼 수 있다. 폼의 흡음성은 음이 통과하는 유로의 형상과 복잡성, 폼을 형성한 재료의 유변학적 물성 등 다양한 인자들에 의해 영향을 받는데,⁴⁰ 본 실험에서 사용한 폼은 닫힌 셀 구조를 가지므로 유로 인자보다는 재료의 물성이 더 큰 영향을 끼쳤을 것으로 생각된다. 음파에 의해 발포 셀 막이 진동 운동을 할 때, 고분자 사슬의 기동성이 큰 경우, 셀을 구성하는 고분자 사슬이 변형에 순응하여 잘 움직이면서 사슬간 마찰로 부가된 음 에너지를 열로 용이하게 발산하여 흡음성을 발현할 수 있다.^{40,41} 하지만, 첨가된 나노 필러에 의해 사슬의 기동성이 제한받는 경우는 이러한 흡음 메커니즘이 잘 작용할 수 없으며, 특히 진동수가 높은 영역에서 이러한 변화가 뚜렷하다.⁴⁰ 따라서 Figure 6에서 관찰된 clay 첨가에 의한 높은 진동수 영역에서의 흡음률의 감소는 첨가된 clay에 의한 고분자 사슬의 기동성 감소가 한 원인으로 생각된다.

결 론

본 연구의 결과들은, clay가 EVA/OBC 블렌드물의 발포 폼 내부에 잘 분산되어 효과적으로 보강효과를 발현함을 보여주었다. 즉, 분산된 clay는 발포 과정에서 발포 기핵제로 작용하여 발포 셀의 크기를 감소시키면서 단위 부피 당 발포 셀의 개수와 발포 정도를 증가시켰다. 또 발포 폼의 모듈러스, 인장강도, 신도 등을 향상시켰으며, 발포 폼의 경도와 젤 함량을 증가시켰다.

한편, 분산된 clay는 계면에서의 상호 작용으로 고분자 사슬의 기동성을 감소시켜 유리전이 온도 영역에서의 $\tan \delta$ 피크는 더 높은 온도 영역까지 확대되면서 높이는 감소하였고, 반발 탄성과 흡음성이 감소하였다. 또 rubbery plateau 영역에서의 이상고무 탄성 거동이 감소하였다.

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

참 고 문 헌

1. D.-W. Kim, K.-W. Park, S. R. Chowdhury, and G.-H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3259 (2006).
2. N. Lopattananon, J. Julianon, A. Mass, A. Kaesaman, C. Thongpin, and T. Sakai, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **21**, 134 (2015).
3. J. Ma, F. Deng, C. Xue, and Z. Duan, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **31**, 1170 (2012).
4. Web site; https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene-vinyl_acetate (accessed: February 21th, 2017).
5. K.-W. Park, G.-H. Kim, and S. R. Chowdhury, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1183 (2008).
6. M. Maiti, R. V. Jasra, S. K. Kusum, and T. K. Chaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 10607 (2012).
7. D.-R. Yu and G.-H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 3696 (2011).
8. Z. R. Xu, H. Y. Park, H. Y. Kim, and K. H. Seo, *Macromol. Symp.*, **264**, 18 (2008).
9. 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: February 21th, 2017).
10. 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: February 21th, 2017).
11. E. J. Jeong, H. S. Lee, and H. M. Jeong, *Polym. Korea*, **41**, 579 (2017).
12. 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: February 21th, 2017).
13. Y. Zhao, Y. Zhu, G. Sui, F. Chen, Q. Zhang, and Q. Fu, *RSC Adv.*, **5**, 82535 (2015).
14. Y. Lin, G. R. Marchand, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **52**, 1635 (2011).
15. S. Haider, A. Kausar, and B. Muhammad, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **55**, 723 (2016).
16. A. Okada and A. Usuki, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1449 (2006).
17. K. S. Lee and H. M. Jeong, *Polym. Korea*, **40**, 797 (2016).
18. S. M. Park, M. H. Kim, and O. O. Park, *Macromol. Res.*, **24**, 777 (2016).
19. Y.-H. Yun, J.-W. Yun, S.-D. Yoon, and H.-S. Byun, *Macromol. Res.*, **24**, 51 (2016).
20. L. Wang, H. Zhou, X. Wang, and J. Mi, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 26841 (2016).
21. O. Yousefzade, F. Hemmati, H. Garmabi, and M. Mahdavi, *eXPRESS Polym. Lett.*, **9**, 932 (2015).
22. R. Wilson, S. M. George, H. J. Maria, T. S. Plivelic, A. Kumar, and S. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2002 (2012).
23. L. Shao, Z. Ji, J. Ma, C. Xue, and F. Deng, *Polym. Bull.*, **74**, 413 (2017).

24. H.-M. Kwon, Y. Kim, S.-S. Choi, J. W. Bae, and J.-S. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5289 (2013).
25. Y.-W. Chang, D. Lee, and S.-Y. Bae, *Polym. Int.*, **55**, 184 (2006).
26. C.-M. Lee and Y. S. Wang, *J. Sound Vib.*, **298**, 350 (2006).
27. M. Riahinezhad, I. Ghasemi, M. Karrabi, and H. Azizi, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **16**, 229 (2010).
28. G. L. A. Sims and C. S. Sipaut, *Cell. Polym.*, **20**, 255 (2001).
29. 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).
30. BYK, *CLOISITE 20*, BYK-Chemie GmbH, Germany, 2013.
31. L. E. Nielsen, *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.
32. F. N. Cogswell, *Polymer Melt Rheology*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
33. Z. Mohammadian, M. Rezaei, and T. Azdast, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **29**, 1229 (2016).
34. H.-J. Tai, *J. Polym. Res.*, **12**, 457 (2005).
35. P. R. Raja, J. K. Wilson, M. A. Peters, and S. G. Croll, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 2624 (2013).
36. S. Pimbert, I. Stevenson, G. Seytre, G. Boiteux, and P. Cassagnau, *Macromol. Symp.*, **222**, 239 (2005).
37. H. Liu, C. Han, and L. Dong, *Polym. Compos.*, **31**, 1653 (2010).
38. J.-Y. Lee, K. E. Su, E. P. Chan, Q. Zhang, T. Emrick, and A. J. Crosby, *Macromolecules*, **40**, 7755 (2007).
39. J. Ma, Z. Duan, C. Xue, and F. Deng, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **26**, 555 (2012).
40. R. Verdejo, C. Saiz-Arroyo, J. Carretero-Gonzalez, F. Barroso-Bujans, M. A. Rodriguez-Perez, and M. A. Lopez-Manchado, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2790 (2008).
41. X. Sun and W. Liang, *Composites Part B*, **87**, 21 (2016).