

Ethylene Vinyl Acetate / Styrene Vinyl Isoprene Styrene Triblock Copolymer 블렌드의 발포특성

허 재 영 · 김 진 태 · 김 원 호[†] · 윤 정 식* · 유 종 선*

부산대학교 공과대학 화학공학과, *한국신발피혁연구소

(2000년 4월 29일 접수)

Foaming Characteristics of Ethylene Vinyl Acetate/Styrene Vinyl Isoprene Styrene Triblock Copolymer Blend

Jae-Young Heo, Jin-tae Kim, Wonho Kim[†], Jung-sik Yoon* and Jong-sun Yoo*

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

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

(Received April 29, 2000)

요 약: 상온에서의 충격 흡수특성과 compression set 특성을 향상시키기 위하여 ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)와 styrene vinyl isoprene styrene triblock copolymer (SVIS)를 블렌드하여 발포체를 제조하였다. 발포제 및 EVA/SVIS 블렌드비가 발포배율 및 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. SVIS 함량이 증가함에 따라 블렌드의 점도는 증가하였고 가교 속도는 감소하였으며, 발포배율은 감소하여 비중은 증가하였다. 발포제 함량 증가, 즉 발포배율 증가에 따른 반발탄성은 변화가 없는 반면에, SVIS 함량 증가에 따라 발포체의 상온에서의 $\tan \delta$ 값은 증가하였으며 따라서 반발 탄성은 감소함을 알 수 있었다. EVA/SVIS 블렌드 발포체에서 SVIS 함량 증가에 따라 가교밀도와 비중이 증가하므로 compression set 값도 낮은 값을 나타내었다.

ABSTRACT: The foam of ethylene vinyl acetate (EVA)/styrene-vinyl isoprene-styrene triblock copolymer(SVIS) blend was prepared to improve the shock-absorption and compression set characteristics at room temperature. The effects of blowing agent and blend ratio of EVA/SVIS on expansion ratio, cell structure and mechanical properties of the foam were investigated. As the SVIS content increased, the viscosity of blends was increased but the crosslinking rate was slow down, the expansion ratio was decreased, and the specific gravity was increased. At room temperature, the resilience was not affected by increasing the amount of blowing agent. The value of $\tan \delta$ was increased by increasing the amount of SVIS. As a result, the value of compression set was decreased. This is due to the increased values of specific gravity and crosslinking density of the EVA/SVIS foam.

Keywords: ethylene vinyl acetate (EVA), blends, foam, shock-absorption, compression set.

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

I. 서 론

예로부터 널리 사용해온 목재, 가죽, 섬유 등은 대부분 고분자 물질임과 동시에 다공질이었다. 인공적으로 만들어진 최초의 발포체는 독일의 Hans Pfleumer에 의한 천연고무 라텍스 폼이었으며 이후 천연고무뿐만 아니라, 합성고무 라텍스 등이 발포체 원료로 응용되었다.¹ 제 2차 세계대전을 거치면서 EVA, PE, PP, PVC 등 탄성이 있는 각종 플라스틱 발포체가 등장하였으며 최근에는 급격한 양적 성장과 함께 발포 기술도 크게 발전되어 왔다.² 이중 ethylene vinyl acetate (EVA) copolymers는 유연성, 충격 강도, 투명성, 가공성, 내오존성이 우수하여 신발 소재, 자동차 산업, 전기, 전자제품 등으로 광범위하게 이용되고 있으며 특히 발포 EVA는 신발용 중창으로 많이 이용되고 있다.³

초기 신발의 개념은 단순히 발을 보호하는 도구로써 인간에게 보급되었으며 우리 나라의 경우는 B. C. 30년대의 마한시대에 그 근원을 두고 있다. 그러나 현대에 와서 신발이란 단순히 발의 보호라는 기본적인 개념을 떠나서 인체공학, 생물공학, 그리고 고분자 공학 등의 첨단 기술이 종합된 패션(fashion) 상품으로 자리 잡고 있으며 또한 레저와 스포츠에 있어서는 인간의 욕망을 달성하기 위한 필수적인 도구로 사용되고 있다. 신발의 구조 중 midsole 부분은 인체의 보호에 대단히 중요한 영향을 미치는 주요 관심 부품의 하나로 알려져 있다.

이러한 신발의 구조는 Fig. 1⁴과 같이 피혁이나 인조 섬유로 구성된 신발의 upper부분과 바닥 면과 접지되는 탄성체인 insole, midsole, outsole로 구분된다. 이중 midsole은 insole과 outsole의 중간에 위치해서 쿠션기능을 부여하는 부품으로서 인체에 가해지는 충격을 완화하여 인체 보호에 대단히 중요한 역할을 하게 된다. 보행이나 특히 주행시 인체가 받게되는 충격은 발목에서 허리를 통하여 대뇌에 까지 전

달릴 수 있으며 이러한 충격의 흡수는 점탄성 특성과 관련이 깊다. 고분자의 점탄성 특성은 큰 분자량과 사슬분자의 segment단위의 미세 브라운 운동(micro-brownian motion)에 의해 유발되는 것으로 알려져 있다.^{5~7}

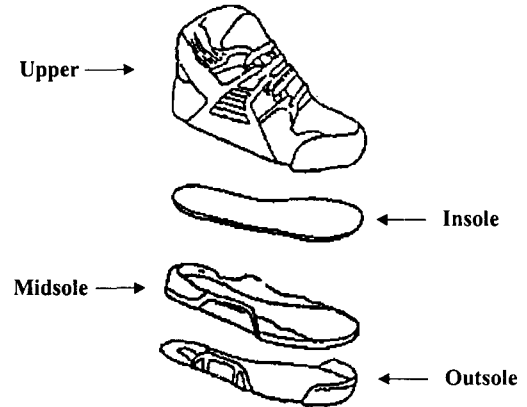


Fig. 1. Composition of sports-shoes⁴.

고분자의 점탄성 특성은 반복되는 변형에 대해 기계적인 에너지를 흡수하고 동시에 고분자 물질을 일정한 형태로 유지시키는 역할을 한다. 점탄성 물질에 대한 물리적 성질은 온도와 주파수의 함수로 정의되며 이러한 특성을 개선하는 방법으로는 가교도(cross-linking density) 또는 충전제의 종류 및 함량에 따라서 동역학적 성질이 크게 바뀌며 제진 및 충격흡수(damping) 특성에 큰 영향을 미친다.⁸

일반적으로 고분자 재료는 유리전이(glass transition) 영역의 온도 폭이 좁아 요구되는 온도 영역(예를 들면, midsole의 경우 $-30^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$)이나 진동영역에서 제진성 혹은 충격흡수를 충분히 발휘하지 못한다. 따라서 유리전이 영역의 온도 폭을 넓혀 요구되는 온도 영역에서의 충격흡수를 향상시키기 위해서 blending, copolymerization, IPNs 등의 기술이 개발되어 왔다.⁹⁻¹⁰ 그러한 연구 결과, 점탄성고분자 물질의 $\tan \delta$ 값과 손실 탄성율(E'')값이 중요한 인자로

는 것이 밝혀졌다.¹¹

현재 신발 midsole에 사용되고 있는 EVA발포체는 PU 발포체에 비하여 가볍고, 백색도가 우수하고 내변색성이 우수하며 가격이 저렴하여 많이 이용되고 있지만 오랫동안 신발을 착용했을 때 영구압축줄음을 특성과 상온에서의 충격흡수성이 낮은 단점이 있다.

본 연구에서 사용된 SVIS는, 특히 polyisoprene block이 주로 3,4- 결합으로 구성되어 있어(본 논문에서는 "vinyl isoprene"으로 표기함) T_g가 상온영역이기 때문에, 상온에서 고도의 충격흡수 특성(damping 특성)을 나타낼 것으로 판단된다. 따라서 EVA/SVIS 블렌드가 신발용 midsole에 응용될 수 있는지를 모색하고자 물리적 성질을 측정하였으며 또한 블렌드 발포체의 비중, 압축강도, 저장 탄성율(E'), tan δ의 변화를 고찰하였다.

II. 실험

실험재료. 본 연구에 사용한 ethylene vinyl acetate (EVA)는 Dupont(주)에서 제조한 VA 함량이 18wt%인 EVA-460(비중 : 0.941)을 사용하였으며, styrene vinyl isoprene styrene triblock copolymer(SVIS)는 Kuraray(주)에서 제조한 styrene 함량이 20 wt %인 VS-1(비중 : 0.94)을 사용하였다.

화학발포제(chemical blowing agent[CBA])로

azodicarbonamide (ADCA)는 금양(주)의 Cellcom-JTR을 사용하였다. 윤활제는 평화(주)에서 제조된 stearic acid(St/A)를 사용하였으며 열전달과 가교 반응속도를 안정화시키기 위하여 길천(주)에서 제조된 고무용 1호 ZnO를 사용하였다. 가교제는 유기과산화물(dicumyl peroxide; 순도 99%)을 사용하였다.

혼련 및 가교특성. 발포체 제조과정은 혼합(mixing)과 성형(molding)의 두 단계로 나누어서 진행되었다. 혼련은 지름 6", 길이 15", 회전비 1:1.25의 two roll을 사용하였다. Roll 간격은 2.5~3 mm로 조정하였으며, roll 온도는 110℃ 이하로 하여 수지와 아연화, 스테아르산, 가교제, 발포제 순으로 배합하였다. 이 배합물을 시트 형태로 성형한 후 24시간 동안 숙성시켰다. 숙성시킨 시이트는 전기가열식 프레스에서 155℃, 150 kg/cm²의 조건으로 20분 동안 성형시킨 후 순간적으로 압력을 제거하여 발포체

Table 1. Formulation of EVA/SVIS Blend Compounds

Materials	Amounts(phr)				
EVA	100	90	80	70	60
SVIS	0	10	20	30	40
Zinc oxide	3				
Stearic acid	1				
Dicumyl peroxide	0.5				

Table 2. Formulation of EVA/SVIS Blend Foams

Materials	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3
EVA	100	100	100	90	90	90	80	80	80	70	70	70
SVIS	0	0	0	10	10	10	20	20	20	30	30	30
Zinc oxide	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Dicumyl peroxide	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Blowing agent	3.5	4.5	5.5	3.5	4.5	5.5	3.5	4.5	5.5	3.5	4.5	5.5

를 얻었다. 고무컴파운드의 가교특성은 oscillating disk rheometer를 이용하여 155°C에서 KS M 6687 방법으로 조사하였다. 가교특성을 조사하기 위한 배합은 Table 1에 나타내었다. EVA/SVIS 블렌드 발포체의 배합은 Table 2에 나타내었다.

발포체의 물리적 특성, 발포체의 비중은 skin-off 상태에서 Ueshima사의 자동비중 측정장치 (model DMA-3)를 사용하여 측정하였다. 발포체의 cell 특성은 발포체를 액체 질소로 냉각하여 파단시킨 후 파단면에 대하여 scanning electron microscope (SEM)를 이용해 일정한 배율 ($\times 100$)로 표면의 발포상태를 비교 검토하였다. 또한 발포체의 점탄성을 조사하기 위하여 Rheometric사의 RDS-II (rheometrics dynamic spectrometer II)을 사용하였으며, 10Hz에서 승온 속도는 3°C/min으로 하였다. 경도시험은 Asker C type의 경도계로 ASTM D 2240 방법으로 측정하였으며, 반발탄성시험은 ASTM D 1054 방법으로 자유롭게 3번 예비타격한 후에 4번째 반발높이의 수치를 반발탄성값(%)으로 기록하였다. 또한 압축 응력-변형 측정은 독일 Zwick사의 UTM (model 1435)을 이용하여 10mm/min의 속도로 압축하여 시험하였다. 영구압축줄음을 시험은 ASTM D-3754 방법으로 시험하였으며 gel 함량 측정은 ASTM D-2765에 따라 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2에 155°C에서 EVA/SVIS 블렌드 혼합물의 가교 반응에 따른 토크의 변화를 oscillating disk rheometer로 측정한 결과를 나타내었다. EVA/SVIS 혼합물들은 가교가 진행됨에 따라 토크가 증가하였으며, SVIS 함량이 증가할수록 토크의 최소값과 최대값은 증가하였다. SVIS 함량의 증가에 따른 초기 토크값의 증가는 SVIS가 EVA보다 점도가 높기 때문이라고 생각된

다.¹² 한편 가교가 진행됨에 따라 나타나는 최대 토크값과 최소 토크값의 차이는 SVIS 함량이 증가함에 따라 증가하였다.

또한 Table 3에 나타난 바와 같이 EVA/SVIS 블렌드들은 SVIS 함량이 증가할수록 가교가 늦어지는 경향이 관찰되었다. 이는 가교를 위하여 투입된 DCP의 SVIS에 대한 낮은 용해도에 기인하는 것으로 판단된다.¹³⁻¹⁵

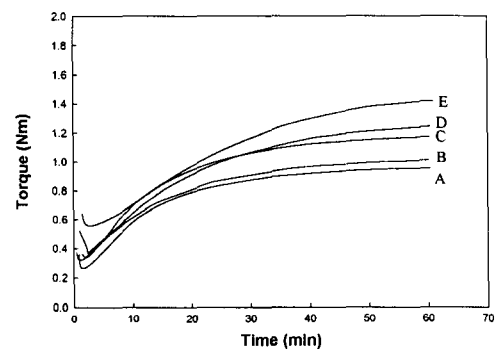


Fig. 2. Cure curves of EVA/SVIS blends by different blend ratio (by wt %) at 155°C: (A)100/0; (B)90/10; (C)80/20; (D)70/30; (E)0/100.

Table 3. Cure Characteristics of EVA/SVIS Blend Compounds

Cure Curve Value	100/0	90/10	80/20	70/30	0/100
t_{10} (min)	3.8	4.1	4.8	5.2	7.7
t_{90} (min)	32	32.3	33.3	39.8	43.6
M_L (Nm)	0.263	0.319	0.337	0.386	0.556
M_H (Nm)	0.953	1.01	1.171	1.232	1.417
dM (Nm)	0.69	0.69	0.834	0.846	0.861

일반적으로 가교 발포에 있어서 발포배율, 즉 발포체 비중은 가스 발생량과 수지 점도의 상관관계로 결정되는데¹⁶ 발포제 및 가교제의 첨가량이 지배적이다. EVA/SVIS 블렌드 발포체 비중은 가교속도와 수지의 점도에 영향을 받

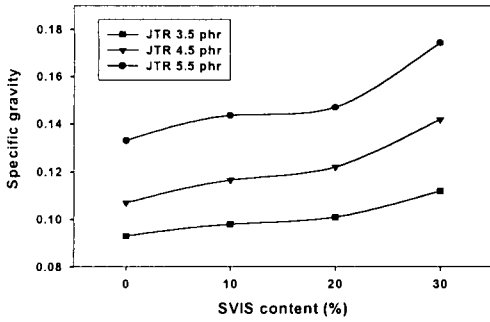


Fig. 3. Effect of SVIS content on specific gravity of EVA/SVIS foams.

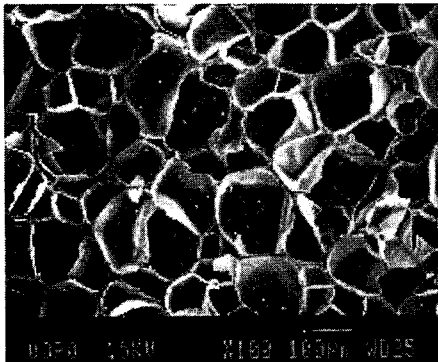
므로 가교속도 측정은 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 비중을 예측하는데 도움이 될 수 있다.

Fig. 3에 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 조성비

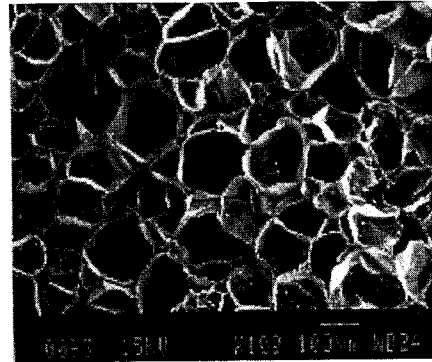
Table 4. Foaming Characteristics of EVA/SVIS Blend Foams

Characteristics	A1	B1	C1	D1
Gel content (%)	83.5	84.2	85.1	87
Cell size (nm)	113	106.4	96	79.7

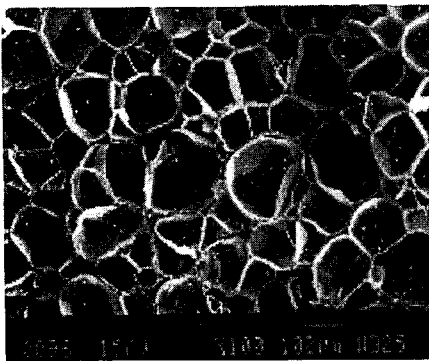
에 따른 비중 변화를 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, SVIS 함량 증가에 따라 비중은 증가하였으며, 발포배율은 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 A. Dutta 등의 연구에서처럼¹⁷ 블렌드내의 고무 함량 증가는 gel 함량의 증가를 가져오고 이것은 수지의 점도를 매우



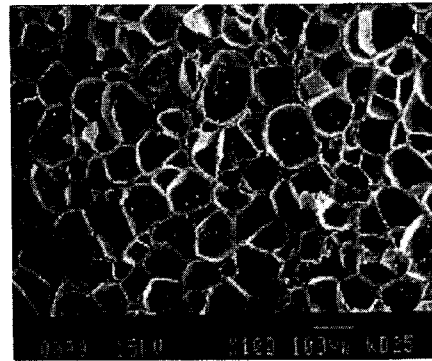
(a)



(b)



(c)



(d)

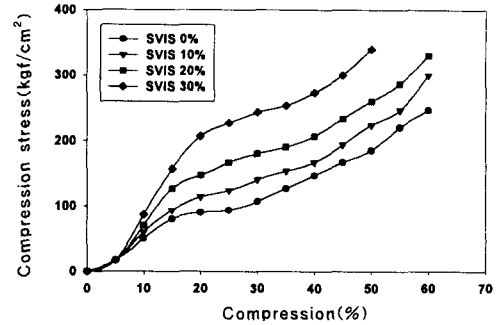
Fig. 4. SEM photographs(X 100) of EVA/SVIS foams with various composition: (a) SVIS 0%; (b)SVIS 10%; (c) SVIS 20%; (d) SVIS 30%.

높게 하는 요인 등에 기인하는 것으로 보인다. 따라서 발생 가스 압력에 의한 cell의 팽창은 상대적으로 낮아져서 발포배율이 떨어지는 것으로 판단된다. SVIS 함량 증가에 따른 발포배율의 감소(비중 증가)는 gel 함량의 측정결과로부터 알 수 있는데 Table 4에 나타난 것처럼 SVIS 함량증가에 따라 gel 함량이 증가함을 알 수 있다.

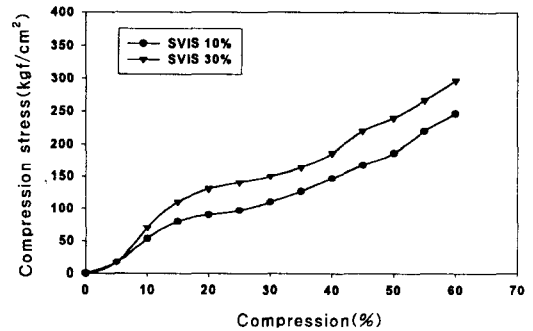
EVA/SVIS 블렌드 발포체의 cell 구조를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 SVIS의 함량이 증가함에 따라 cell의 크기는 감소하였다. 발포제 및 가교제 양은 동일하였으며, SVIS는 EVA보다 가교속도가 늦고 점도가 높기 때문에 cell의 크기 감소는 기핵(nucleation)보다 오히려 cell 성장과 관계가 깊다.¹⁸ 따라서 SVIS 함량이 증가함에 따라 블렌드 내의 gel 함량이 증가하고 이로 인한 cell의 성장이 방해받기 때문으로 판단된다. 발포체의 역학적 특성은 발포배율의 영향을 가장 크게 받는다. 따라서 발포체의 물성변화는 동일비중에서 비교 평가되어야 한다. 만일 다른 변수가 일정하다면 일반적으로 EVA 발포체의 기계적 물성은 비중이 증가함에 따라 증가하게 된다. 동일 발포배율인 경우 이러한 구조적 변수는 cell 크기, cell 형태, open-cell의 양에 따라 변한다.

Fig. 5에 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 압축시험에 따른 응력-변형 특성을 나타내었다. SVIS 함량이 증가함에 따라 초기압축 강도와 평탄영역의 압축강도는 증가하였으며 동일비중에서도 역시 SVIS 함량이 많을수록 초기 압축강도 및 평탄영역의 압축강도는 증가하였다. 이는 두 가지 요인으로 볼 수 있는데 첫째는 SVIS함량이 증가함에 따라 cell 크기가 감소하여 비중이 증가하기 때문이며, 둘째는 물리적 가교 역할을 하는 polystyrene (PS)의 함량이 상대적으로 증가될 뿐만 아니라 polyisoprene(PI) segment의 화학적 가교로 인하여 EVA/SVIS 블렌드 발

포체의 가교밀도가 상대적으로 증가되기 때문으로 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 5. Comparison of compression stress-strain curve of EVA/SVIS foams with (a) various blend ratios and (b) two blend ratios under same specific gravity.

Fig. 6에 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 비중에 따른 경도변화를 나타내었다. 동일비중에서 SVIS 함량이 증가함에 따라 발포체의 경도도 증가하였는데 이는 polyisoprene에 의한 가교밀도 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 7에 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 블렌드비에 따른 영구압축줄임율의 변화를 나타내었다. 발포배율이 증가할수록 영구압축줄임율이 점점 증가되고 SVIS 함량이 증가함에 따른 영구압축줄임율은 감소하였다. 이는 발포배율의 증가에 따른 압축변형에서 cell 벽이 받는 하중

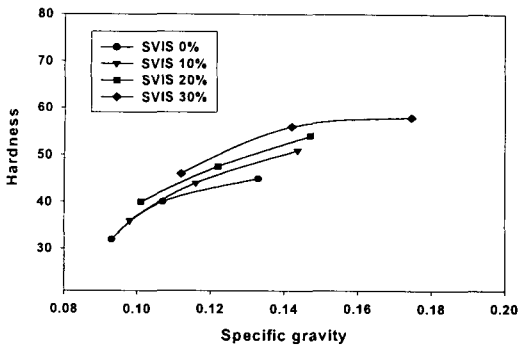


Fig. 6. Comparison of hardness for EVA/SVIS foams with various SVIS contents as a function of specific gravity.

이 상대적으로 커지기 때문인 것으로 생각되며 영구압축축음율 특성은 가교밀도에 의존하는 바¹⁹⁻²⁰ SVIS 함량이 증가함에 따라 영구압축축음율이 감소하는 요인은 물리적 가교 역할을 하는 polystyrene (PS)의 함량이 증가될 뿐만 아니라 polyisoprene (PI) segment 사이의 화학적 가교로 인하여 가교밀도가 증가되어 cell 벽이나 cell 격자들의 구조가 우수해지고 초기 압축강도가 증가되기 때문인 것으로 생각된다.

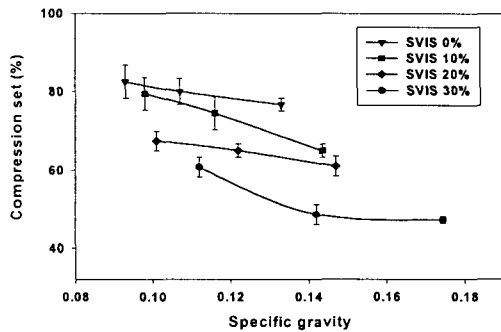


Fig. 7. Comparison of compression set for EVA/SVIS foams with various SVIS contents as a function of specific gravity.

Fig. 8에는 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 온도에 따른 저장 탄성률 (E')의 변화를 나타내었

다. EVA발포체는 -28°C 부근에서부터 유리전이에 기인하는 저장 탄성률의 감소가 관찰되었으며, SVIS 함량이 증가함에 따라 유리전이 온도가 상승하는 경향을 나타내었다. 한편 EVA/SVIS 블렌드 발포체는 고무상의 평탄영역에서 SVIS 함량의 증가에 따라 저장탄성률의 증가를 나타내었다. 이러한 특성은 발포체를 첨가하지 않은 EVA/SVIS 혼합물에서도 나타났다. 고무의 탄성률은 가교밀도에 의존하므로²¹, 고무상 평탄영역의 높은 저장 탄성률은 SVIS 함량의 증가에 따른 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 가교밀도 증가 때문인 것으로 판단된다.

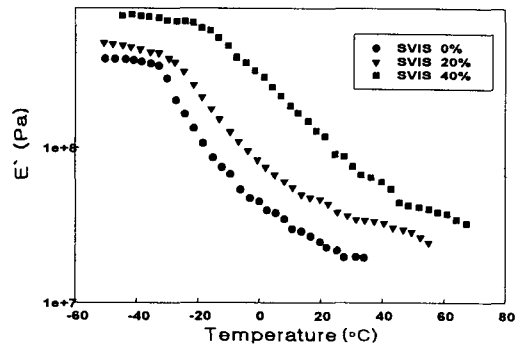


Fig. 8. Comparison of storage modulus (E') for EVA/SVIS foams with various SVIS contents as a function of temperature.

Fig. 9에 EVA/SVIS 블렌드비에 따른 발포체의 $\tan \delta$ 값의 온도 의존성을 나타내었다. EVA 발포체는 -18°C 부근에서 유리전이에 기인하는 $\tan \delta$ peak가 관찰되었으며, EVA/SVIS 블렌드 발포체는 상온에서 유리전이 온도를 갖는 SVIS의 함량이 증가함에 따라 -18°C 부근에서의 $\tan \delta$ peak는 감소하는 반면에 상온에서의 $\tan \delta$ peak는 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 볼 때 EVA/SVIS의 블렌드는 EVA와 SVIS 각각의 전이 peak를 나타내므로 비상용성임을 알 수 있었으며 SVIS를 증

량시키면 상온부근에서는 상당히 우수한 충격 흡수특성 (damping)을 나타낼 것으로 판단된다.

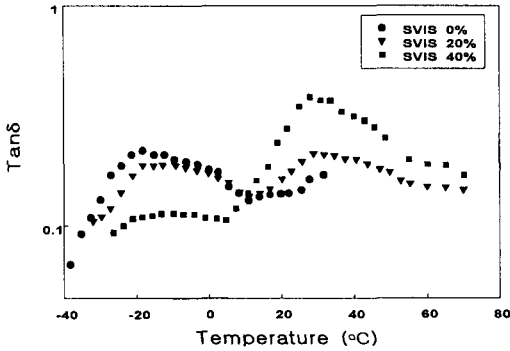


Fig. 9. Comparison of $\tan\delta$ for EVA/SVIS foams with various SVIS contents as a function of temperature.

Fig. 10에는 EVA/SVIS 발포체의 비중에 따른 반발탄성을 나타내었다. 발포체 함량 증가, 즉 발포배율 증가에 따른 반발탄성은 거의 변화가 없었다. 이는 D. K. Tripathy 연구에서처럼 closed cell을 가지는 발포체에서 cell 내부에 있는 가스는 충격 흡수특성 (damping)에 거의 영향을 미치지 않는다고 하였다.²² SVIS 함량이 증가함에 따라 반발탄성은 확연히 감소하는 경

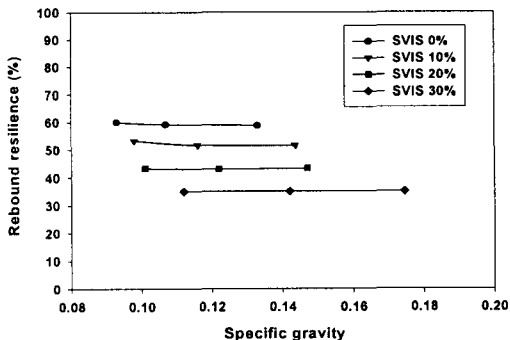


Fig. 10. Comparison of rebound resilience for EVA/SVIS foams with various SVIS contents as a function of specific gravity.

향을 보였다. 이는 유리전이온도에 기인하는 상온에서의 $\tan\delta$ 값이 증가하기 때문이며 SVIS 함량의 증가는 상온에서의 충격흡수 (damping)특성이 증가되는 것으로 볼 수 있다.²³

IV. 결 론

EVA/SVIS 블렌드에서, SVIS의 함량이 높을수록 블렌드의 점도는 증가하였으며 DCP에 의한 가속도는 감소되었다. EVA/SVIS 블렌드 발포체에서, SVIS의 함량이 높을수록 polyisoprene의 가교로 인한 가교밀도 증가로 cell의 크기가 감소하였으며, 따라서 발포체의 비중, 경도 및 저장탄성률은 증가하였다. 발포체 함량 증가, 즉 발포배율 증가에 따른 EVA/SVIS 블렌드 발포체의 반발탄성은 변화가 없는 반면에 SVIS 함량 증가에 따라 상온에서의 $\tan\delta$ 값은 증가하였으며 따라서 반발 탄성은 감소함을 알 수 있었다. EVA/SVIS 블렌드 발포체에서 SVIS 함량 증가에 따라 가교밀도와 비중이 증가하므로 compression set 값도 낮은 값을 나타내었다. 따라서, EVA/SVIS 블렌드 발포체는 상온에서 우수한 충격흡수 특성과 compression set 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. K. M. Jung, *Lucky Polym. Technol.*, No 23, 10 (1992).
2. D. Klempner and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam", p. 253, New York and Barcelona, 1991.
3. B. M. Walker, "Handbook of Thermoplastic Elastomers" New York, 1982.
4. S. Youn, *Poly. Technology Industry*, 4, 23 (1996).
5. L. Mullins, *Rubber Chem. Technol.*, 42, 339

- (1969).
6. L. P. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", 3rd ed, Clarendon press, Oxford, 1975, Chap. 1.
 7. S. Shen, D. A. Mcquarrie and J. L. Jackson, *J. Appl. Phys.*, **38**, 791 (1967).
 8. George. L. Ball and Ival O. Salyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 663 (1986).
 9. R. D. Cosaro and L. H. Sperling, Eds., "Sound and Vibration Damping with Polymers", ASC Symp., Ser. 424, American Chemical Society, Washington D. C., 1990.
 10. T. Hur, J. A. Mason and L. H. Sperling, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 2251 (1989).
 11. D. I. G. Jones, *J. Sound Vibration*, **33**, 451 (1974).
 12. C. Nah and B. W. Jo, *Polymer (Korea)*, **23**, 271 (1999).
 13. P. J. Corish, in "Science and Technology of Rubber", 2nd edition, eds. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, 12, Chap. 12, Academic Press, New York, 1994.
 14. M. G. Houson, W. J. McGill, and R. D. Wiggett, *Plasti. Rubber Proc. Appl.*, **5**, 319 (1985).
 15. P. M. Fouche and W. J. McGill, *Plasti. Rubber Proc. Appl.*, **12**, 227 (1989).
 16. "한화 고분자 기술대학 EVA 발표", 한화종합화학(주) 중앙연구소, 제74회, 20 (1998).
 17. A. Dutta and M. Cakmak, *Rubber Chem. and Technol.*, **65**, 778 (1991).
 18. L. A. Sims, F. T. White, *Cellular and Microcellular Materials*, **53**, 53 (1994).
 19. S. W. Kim and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **21**, 401 (1997).
 20. Kurt C. Frisch and James H. Saunders, "Plastic Foams", Marcel dekker, Inc., New York, 1983.
 21. O. Kramer, S. Hvidt, and J. D. Ferry, in "Science and Technology of Rubber", 2nd edition, eds. by J.E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, Chap. 5, Academic Press, New York, 1994.
 22. A. N. Gent and K. C. Rusch, *Rubber, Chem. Technol.*, **39**, 389 (1966).
 23. H. W. Lee, D. S. Lee, S. P. Hong, *Polymer(Korea)*, **22**, 966 (1998).