열가소성 폴리우레탄 (TPU)/고무 블렌드의 마찰에 의한 표면 파괴 거동

전준하[†] · 박상민 · 엄기용 · 배종우

한국신발피혁연구원

(2013년 8월 2일 접수, 2013년 9월 12일 수정, 2013년 9월 16일 채택)

A Study on Friction-induced Surface Fracture Behaviors of Thermoplastic Polyurethane (TPU)/Rubber Blends

Jun-Ha Jeon[†], Sang-Min Park, Gi-Yong Um, and Jong-Woo Bea

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received August 2, 2013; Revised September 12, 2013; Accepted September 16, 2013)

요약: 본 연구에서는 열가소성 폴리우레탄(TPU)과 EPDM, NBR 및 BR을 용융 블렌딩하여 TPU/Rubber 블렌드 필름을 제조하고 이들의 조성이 마찰시 표면 파괴와의 관계를 연구하였다. TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드의 마찰시 표면 파괴 특성이 개선되었으며 특히 BR이 우수하였다. 또한, TPU/BR 블렌드에서 BR의 함량이 10 wt% 이상 투입될 때 표면 파괴 및 마킹 특성이 개선되었다. Scanning electron microscopy (SEM) 분석으로부터 BR 함량이 증가할수록 연질상의 증가로 인한 표면 파괴 및 마킹 특성의 개선으로 추정할 수 있었다.

Abstract: In this work, the thermoplastic polyurethane (TPU) was melt-blended with EPDM, NBR and BR to form TPU/Rubber blend films, their composition and friction-induced surface fracture relationship was investigated. TPU/EPDM and TPU/BR blends exhibited the improved friction-induced surface fracture, especially the effect of BR was excellent. With addition of more than 10 wt% BR, TPU/BR blends exhibited the improved friction-induced surface fracture. The increase of the soft segment with increasing BR content, which was confirmed by scanning electron microscopy (SEM) analysis enabled us to estimate the improved friction-induced surface fracture.

Keywords: TPU, rubber, blend, surface fracture, marking resistance

1. 서론

일반적인 고무 탄성체는 자유로운 회전이 가능한 고분자들 사이에 화학적 가교결합을 도입한 것으로, 가교결합이 형성된 후 용융성형이 곤란하여 재활용이 어려운 단점이 있다. 반면 열가소성 탄성체는 고무탄성을 가지면서 물리적 가교점을 형성하여 가역적인 변환을 통해 가교 비가교간 상호 전환이 가능해 재활용할 수 있는 친환경적 고분자 소재이다. 이때 사용되는 물리적 결합의 종류 상분리(예, SBS 블록 결정화)(예, 폴리에스테르계 열가소성 탄성체), 그리고 수소결합(예, 폴리우레탄계 열가소성 탄성체) 등을 들 수 있다[1-4].

대표적인 열가소성 탄성체들 중의 하나인 폴리우레탄

계 열가소성 탄성체(Thermoplastic polyurethane : TPU)는 선상의 고분자쇄로 구성되어 있으며 그들의 구조는 상당히 길고 유연한 유연쇄와 강직한 강직쇄가 공유결합을 이루고 있어 열가소성을 지닐 뿐만 아니라 높은 탄성을 지닌 고무와 같은 성질을 가지고 있다. 강직쇄와 유연쇄의 함량비를 변화시킴으로써 유연한 탄성체에서 상당히 강직한 탄성체로 다양한 탄성과 물성을 지녀서 여러 가지 용도로 활용되고 있으며 일반적인 탄성체에 비하여 기계적 강도 및 내마모성 등이 우수하다[5,6].

특히, 우수한 기계적 강도와 내마모성으로 인하여 신발 걸창 소재로 이용하려는 연구가 많이 이루어졌지만, TPU는 자체 경도가 높고 수치상의 내마모성은 우수하지만 순간적으로 큰 힘으로 마찰 시 표면이 파괴되어 접촉면에 마킹(marking)이 발생하는 문제 때문에

[†]Corresponding author: Jun-Ha Jeon (juna@kiflt.re.kr)

폴프화 등의 일부 특수화에만 적용되고 있다.

기존 고분자의 물성을 개질하는 방법으로는 화학적 방법(공중합)과 물리적 방법(블렌딩)이 이용되고 있다. 블렌딩에 의한 고분자 물성의 개질은 화학적 방법에 비해 개발 비용이 저렴하고 비교적 간단한 설비로 최종 목적에 적합한 다양한 물성의 제품을 얻을 수 있다는 장점이 있어 고분자 블렌딩은 원하는 물성과 성능을 개발하기 위해 가장 많이 연구되어지고 응용되어지는 분야이다[7,8].

지금까지 TPU의 블렌딩에 관한 연구는 폴리올레핀의 특성 개질을 위해 TPU를 블렌드에 사용한 연구가 주류를 이루고 있으며, TPU 자체의 물성 개선을 위한 블렌딩 연구는 많지 않다[8-10].

또한 TPU, SBS 등의 열가소성 탄성체의 경우 수치적 마모보다는 순간적인 큰 힘에 의해서 발생하는 표면이 파괴되면서 접촉면에 마킹이 발생하는 것이 더 큰 문제지만 마킹에 관련된 측정 방법이나 개선에 관한 연구는 전무한 실정이다. 그런데, 최근 TPU에 EPDM (ethylene-propylene-diene monomer)을 블렌드한 것의 특성 변화에 대한 연구 보고가 있으며, EPDM 함량이 7~10 wt%에서 기계적 물성 및 내마모성 등의 물성이 최대의 값을 나타냄을 보고하였다[13-15].

비록 상기의 연구가 순간적인 큰 힘으로 마찰 시 표면이 파괴되어 발생하는 마킹에 관한 연구는 이루어지지 않았지만 기계적 물성 및 내마모성의 개선이 마킹 향상에도 상관관계가 있을 것으로 판단하여 본 연구에서는 TPU에 EPDM과 BR (Butadiene rubber), NBR (acrylonitrile-butadiene rubber) 같은 고무를 블렌딩하여 TPU/Rubber 필름을 제조하고 이들의 조성이 마킹과의 상관관계를 검토하여 마킹 문제가 개선된 신발 걸창용 소재로 TPU를 활용할 수 있는 방안을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 TPU (경도 77 (shore A), 비중 1.18)는 Lubrizol사에서 공급받은 폴리에스테르계 TPU (Estane S175A)를 사용하였다. EPDM 고무(ethylene 70 wt%, ML1 + 4 (125°C) 53, 비중 0.87)는 금호폴리켄사(KEP-570P)에서 공급받아 사용하였고 BR 고무(cis-1,4 content 97 wt%, ML1 + 4 (100°C) 45, 비중 0.91)는 엘지화학사(BR1208)에서 공급받아 사용하였다. 또한, NBR (AN content 34 wt%, ML1 + 4 (100°C) 66, 비중 0.98)은 금호석유화학사(KNR35L)에서 공급받아 사용하였다.

2.2. 블렌딩 및 필름 제조

80°C로 유지되는 진공 건조기에서 24 h 건조한 TPU

와 고무를 Moriyama사의 밀폐형 혼련기인 니더(kneader)를 사용하여 rpm 50, 180°C, 10 min 동안 용융혼합으로 블렌딩하였고 상온까지 냉각 후 분쇄하여 제조하였다.

제조된 배합물을 80°C로 유지되는 진공 건조기에서 24 h 건조 후 Arburg (850-210)사의 사출성형기에서 사출해 시편을 제조하였다. 사출 시 다이온도는 200°C였으며 금형에 원료를 주입한 다음 2 min 후 시편을 이형하였다.

순수한 TPU와 TPU/Rubber 블렌드의 조성비 90/10에서 EPDM, NBR, BR을 평가하였으며, 마킹 및 표면 파괴 개선이 가장 우수한 TPU/BR 블렌드의 조성은 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 및 80/20으로 하여 평가하였다.

2.3. 측정

2.3.1. 마킹특성 측정

마킹특성 측정을 위해 실제 보행 환경과 유사한 조건에서 신발 걸창의 마킹특성을 평가할 수 있는 Figure 1과 같은 구조의 측정 장치를 자체 설계·개발하였고 보행 중 미끄러지게 될 때 넘어지지 않고 멈추기 위해 평균적으로 가해지는 조건(바닥면에서 미끄러질 때 정지하기 위해 가해지는 압력, 미끄러지는 속도 및 거리)을 족저압력분석 등을 통해 확인하였다. 개발된 장치에서 20 kgf/cm²의 압력에서 300 mm/s 속도로 시험편을 20 cm 거리 동안 검정 아크릴 판에 마찰한 후 표면을 디지털 카메라로 촬영하여 평가하였다.

2.3.2. 마모특성 측정

블렌드의 마모특성을 측정하기위해 NBS 마모 시험기(Daesung Tester, NBS Abrasion Tester)를 사용하여 측정하였으며 NBS 내마모성은 아래의 식으로 계산되었다.

$$\text{NBS abrasion resistance (\%)} = \frac{R1}{R2} \times 100$$

여기서 R1은 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수이고 R2는 마모용 기준 시험편(RMA)이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수이다.

2.3.3. 기계적 성질 측정

기계적 성질을 측정하기 위해 각 5개의 시험편에 대하여 cross-head speed를 분당 500 mm의 속도로 하여 만능시험기(Universal Testing Machine, Instron, UTM 3345)를 이용하여 측정한 후 평균값을 취하였다.

2.3.4. 경도 측정

블렌드의 경도를 측정하기위해 시편당 5 point를 durometer hardness (Kobounshi, Asker A type)를 사용하여 측정 후 평균값을 취하였다.

Figure 1. Marking test apparatus for out-sole.

Figure 2. Specimen after marking test of TPU/Rubber (90/10) blend films.

Figure 3. Marking characteristics of TPU/Rubber (90/10) blend films.

2.3.5. 열분석

블렌드의 열적 거동은 dynamic mechanical analyzer (DMA, TA Instrument, Q800)를 사용하여 승온속도 분당 2°C, 온도 -75~100°C 범위에서 측정되었다.

2.3.6. Morphology 특성

블렌드의 구조 및 모폴로지를 관찰하기 위하여 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol, JSM-6701F)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TPU/Rubber 블렌드

TPU/Rubber (90/10) 블렌드의 고무 종류에 따른 마킹 시험 후 시험편의 상태와 접촉면에 발생된 마킹 결과를

Figures 2와 3에 각각 나타내었다. 순수한 TPU와 TPU/NBR 블렌드의 경우 시험편의 표면이 크게 파괴되면서 접촉면에 마킹이 많이 발생되는 것을 알 수 있다. TPU/EPDM 블렌드와 TPU/BR 블렌드는 순수한 TPU에 비해 시험편이 파괴가 적게 발생되며 마킹 현상도 개선되었다. 특히, TPU/BR 블렌드에서 표면 파괴 문제 및 마킹 현상이 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

TPU/Rubber (90/10) 블렌드의 고무 종류에 따른 내마모성, 인장 강도, 파단신도 및 경도를 Table 1에 요약하였다. 순수한 TPU에 비해 TPU/EPDM (90/10) 블렌드는 NBS 내마모성과 인장강도가 감소하는 것을 알 수 있었다. TPU/NBR (90/10) 블렌드와 TPU/BR (90/10) 블렌드는 순수한 TPU에 비해 NBS 내마모성과 인장강도가 증가 되었으며, NBS 내마모성은 TPU/BR (90/10) 블렌드가 가장 우수하고 인장강도는 TPU/NBR (90/10)

Table 1. NBS Abrasion Resistance, Tensile Strength, Elongation at Break and Hardness of TPU/Rubber Blend Films

Blends	NBS abrasion resistance (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (Shore A)
Pure TPU	801	27.6	720	77
TPU/EPDM (90/10)	701	26.9	900	73
TPU/NBR (90/10)	912	29.6	880	74
TPU/BR (90/10)	964	28.1	900	72

Figure 4. Specimen after marking test of TPU/BR blend films. **Figure 5.** Marking characteristics of TPU/RB blend films.**Table 2.** NBS Abrasion Resistance, Tensile Strength, Elongation at Break, Hardness and T_g of TPU/BR Blend Films

TPU/BR	NBS abrasion resistance (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (Shore A)	T_g (°C)
100/0	801	27.6	720	77	-34
95/5	951	27.7	860	75	-34
90/10	964	28.1	900	72	-34
85/15	653	22.8	850	69	-34
80/20	415	18.5	800	67	-35

블렌드가 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 파단신도는 순수한 TPU에 비해 TPU/Rubber (90/10) 블렌드 모두 증가되었고 경도는 순수한 TPU에 비해 TPU/Rubber (90/10) 블렌드 모두 감소하는 경향을 나타내었다.

TPU/NBR (90/10) 블렌드의 경우 순수한 TPU에 비해 NBS 내마모성, 인장강도 및 신장율 등이 개선되어도 표면 파괴 및 마킹현상이 개선되지 않는 반면 TPU/EPDM (90/10) 블렌드의 경우 순수한 TPU에 비해 NBS 내마모성 및 인장강도가 저하되어도 표면 파괴 및 마킹 현상이 개선되는 것을 보면 순간적인 큰 힘으로 마찰 시 TPU의 표면이 파괴되어 나타나는 마킹 현상은 내마모성 및 기계적 강도와 큰 상관관계가 없는 특성임을 알 수 있었다. 이들에 관한 명확한 규명을 위해 표면 파괴

및 마킹 현상이 가장 크게 개선된 TPU/BR 블렌드의 조성비에 따른 연구를 진행하였다.

3.2. TPU/BR 블렌드

Figures 4와 5는 TPU/BR 블렌드에서 조성비에 따른 마킹 시험 후 시험편의 상태와 접촉면에 발생된 마킹 결과를 각각 나타낸 것이다. 시험편의 표면 파괴와 접촉면에 발생된 마킹 현상은 모두 BR이 증가함에 따라 감소되는 경향을 나타내었다.

TPU/BR 블렌드에서 조성비에 따른 내마모성, 인장강도, 파단신도, 경도 및 TPU의 연질부 T_g 변화를 Table 2에 요약하였으며 Figures 6부터 9를 통해 자세히 살펴 보았다. Figure 6은 TPU/BR 블렌드에서 조성비에 따른

Figure 6. NBS abrasion resistance of TPU/BR blend films.

Figure 8. Hardness of TPU/BR blend films.

Figure 7. Tensile strength and elongation at break of TPU/BR blend films.

NBS 내마모성을 나타낸 것이다. NBS 내마모성은 TPU/BR 조성비가 90/10까지는 증가되다가 그 후에는 다시 큰 폭으로 감소되는 것으로 나타났다. Figure 7은 TPU/BR 블렌드에서 조성비에 따른 인장강도 및 파단신도를 나타낸 것이다. 인장강도 및 파단신도도 NBS 내마모성과 마찬가지로 TPU/BR 조성비가 90/10까지는 증가되다가 그 후에는 다시 감소되는 경향을 나타내었다. BR이 TPU에 비해 자체 물성이 낮은데도 불구하고 10 wt% 사용 시까지는 내마모성 및 인장 관련 물성이 증가되는 특이한 경향이 나타난 것은 BR이 소량 첨가되었을 때 TPU의 구조가 물성에 유리한 쪽으로 변화한 것으로 추정할 수 있다. 일반적으로 TPU는 유연부와 경질부의 상분리 및 경질부의 결정화에 따라 물리적 특성이 좌우되는데 결론적으로 BR이 10 wt%까지는

상분리에 유리하게 작용하기 때문으로 생각되지만 구체적인 이유를 규명할 수 없었으며, 그 규명을 위한 추후 연구가 요망된다. 유사한 경향으로 TPU와 EPDM 블렌드에서 EPDM 함량 8 wt%까지는 TPU의 유연부와 EPDM이 일부 상용성을 가져 TPU 단독일 때보다 인장강도와 파단신율이 증가하는 것을 보고하였다[13]. 그런데 BR 함량이 10 wt% 이상에서 NBS 내마모성 및 인장 관련 물성이 감소하는 현상은 두 성분 간의 낮은 상용성 문제로 추정된다.

Figure 8은 TPU/BR 블렌드에서 조성비에 따른 경도를 나타내었는데 BR 함량이 증가됨에 따라 경질부 함량이 낮아져 경도가 감소됨을 알 수 있었으며 BR이 15 wt% 이상 사용 시 일반적인 신발겔창에서 착화감을 위해 요구되는 경도 70 A 이하로 신발 겔창소재로 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

Figure 9에서는 DMA를 사용하여 TPU/BR 블렌드에서 조성비에 따른 $\tan \delta$ 변화를 나타내었다. TPU의 경우 상온 이하에서 관찰되는 $\tan \delta$ 의 피크온도는 TPU의 연질부 T_g 에 해당한다. 사용된 순수 TPU의 연질부 T_g 는 -34°C 였으며 BR 함량 증가에 따른 TPU의 연질부 T_g 의 변화는 거의 나타나지 않았는데 이는 비극성의 BR이 극성을 가지는 TPU와 상용성이 없기 때문이다.

Figure 10에서는 TPU/BR 블렌드에서 조성비에 따른 파단면의 SEM 사진을 나타내었다. 블렌드의 모폴로지는 두 성분의 분산에 관한 유효한 정보를 제공하며, 물성의 변화를 설명하는데 도움이 된다. Figure 10의 SEM 사진에서 BR 함량이 증가됨에 따라 BR이 구름 모양으로 퍼져있는 연속상을 형성하는 것을 볼 수 있으며 특히, BR 함량이 10 wt% 이상에서 보다 뚜렷한 연속상이 나타나는데 이는 표면 파괴와 마킹현상이 개선되는 조성비와 동일한 것을 알 수 있다. 따라서 TPU/BR

Figure 9. Tan δ of TPU/BR blend films.

블렌드에서 마킹의 개선은 상용성이 없고 용융되지 않는 BR이 TPU에 블렌드 시 연질성의 연속상을 형성하여 큰 힘으로 마찰시 발생하는 충격을 흡수하기 때문에 TPU 표면이 파괴되는 문제가 개선되는 것으로 추정된다.

4. 결 론

순간적인 큰 힘에 의한 마찰 시 TPU의 표면 파괴와 접촉면에 마킹이 발생하는 문제의 개선을 위해 본 연구에서는 TPU에 EPDM, NBR 및 BR을 90/10 조성비로 블렌딩한 후 사출성형품을 만들어 마킹 시험한 결과 비극성인 EPDM과 BR을 블렌딩한 경우 순수 TPU에 비해 표면 파괴 및 마킹 현상이 개선되었으며 특히, TPU/BR 블렌드의 효과가 큰 것을 알 수 있었다.

BR 블렌딩 시 표면 파괴 및 마킹의 개선 효과를 규명하기 위해 TPU에 BR을 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 및 80/20 조성비로 블렌딩한 후 사출성형품을 만들어 마킹 시험, NBS 내마모성, 기계적 강도 및 경도 등을 평가하였다. 블렌드 중의 BR 함량이 10 wt% 이상에서 표면 파괴 및 마킹 현상이 우수해졌으며 BR함량이 증가함에 따라 표면 파괴 및 마킹 현상이 개선되었고 경도는 감소되는 것을 알 수 있었다. NBS 내마모성 및 인장 물성은 BR이 10 wt%까지는 개선되다가 그 이후에는 다시 감소되는 경향을 나타내었다. SEM 사진에서 BR이 구름 형상의 연속상을 이루는 것을 확인하였으며 10 wt% 이상에서 연속상이 뚜렷하게 나타나는데 BR 연속상이 외부로부터의 순간적인 큰 힘으로 마찰 시 충격을 감소시켜 표면 파괴 및 마킹 현상이 개선되는 것으로 추정된다.

TPU/BR 블렌드의 경우 순수한 TPU에 비해 경도가

Figure 10. SEM micrographs of fractures surface of TPU/BR blend films.

낮아져 착화감이 개선되며 TPU를 일반 신발 걸창에 적용할 수 없었던 가장 큰 문제였던 순간적으로 큰 힘으로 마찰 시 표면이 파괴되고 접촉면에 마킹이 발생하는 문제가 개선되었다. 순수한 TPU에 비해 내마모성 및 기계적 강도는 저하되었지만 일반 신발에서 요구되는 특성을 만족하고 가교 공정이 없어 생산시간 단축 및 재활용이 가능한 TPU/BR 블렌드를 신발 걸창에 적용할 수 있을 것으로 예상되어진다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 “산업기술연구기반조성사업(산업융합기반구축사업)”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Holdend, E. T. Bishop, and N. R. Lege, *J. Polym. Sci. C.*, **26**, 37 (1969).
2. D. J. Meier, *J. Polym. Sci. C.*, **26**, 81 (1969).
3. P. S. Pillai, D. J. Livingston, and J. D. Strang, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 241 (1972).
4. K. C. Choi, E. K. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 87 (2002).
5. C. Hepbure, In *Polyurethane Elastomers*, Applied

- Science, London (1982).
6. Y. H. Lee, B. K. Kang, H. J. Yoo, J. S. Kim, Y. J. Jung, D. J. Lee, and H. D. Kim, *Clean Tech.*, **15**, 172 (2009).
 7. M. Folkes and P. S. Hope, In *Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic Press, New York (1992).
 8. P. Potschke, K. Wallheinke, H. Fritsche, and H. Stutz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 749 (1997).
 9. P. Potschke, K. Wallheinke, H. Fritsche, and H. Stutz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 749 (1997).
 10. E. G. Bajsic, I. Smit, and M. Leskovac, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3980 (2007).
 11. E. G. Bajsic, A. Pustak, I. Smit, and M. Leskovac, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1378 (2010).
 12. Y. Di, M. Kang, Y. Zhao, S. Yan, and X. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 875 (2006).
 13. G. T. Lim, M. H. Ju, D.-H. Kim, K. C. Song, and S.-U. Kim, *Elastomer*, **36**, 177 (2001).
 14. X. Wang and X. Luo, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2391 (2004).
 15. L. Wu, X. Luo, and X. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5472 (2006).
 16. J. Tan, Y. M. Ding, X. T. He, Y. Liu, Y. An, and W. M. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1851 (2008).