

## 실란 커플링제 첨가에 따른 TPU/EVA/Silica 컴파운드의 수분흡수 및 기계적 물성 연구

김남균\*\*\* · 김효준\* · 박건욱\* · 유재근\* · 현 규\*\*\*†

\*한국신발피혁연구원, \*\*부산대학교 응용화학공학부

(2022년 7월 20일 접수, 2022년 9월 19일 수정, 2022년 9월 19일 채택)

### Effect of Silane Coupling Agent on Water Absorption and Mechanical Properties of TPU/EVA/Silica Compounds

Nam Kyun Kim\*\*\*, Hyo Jun Kim\*, Geon Wook Park\*, Jae-Keun Yu\*, and Kyu Hyun\*\*\*†

\*Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

\*\*School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received July 20, 2022; Revised September 19, 2022; Accepted September 19, 2022)

**초록:** 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU)은 고무 소재의 대체 신소재로 주목받고 있다. 그러나 TPU는 수분 친화성이 높아, 습윤한 환경에 취약하여 상용화의 한계를 지니고 있다. 이를 해결하고자 수분흡수율이 낮고 타수지와 친화성이 높은 ethylene vinyl acetate(EVA)를 말레산 무수물(maleic anhydride, MAH)이 그래프트된 EVA-g-MAH를 이용하여 블렌드(TPU/EVA)를 제조한다. 하지만 이 경우 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 기계적 물성을 보완하고자 실란 커플링제를 이용하여 표면을 개질시킨 실리카 필러를 사용하여 복합체를 제조하였다(TPU/EVA/Silica). TPU/EVA/Silica의 특성을 분석한 결과, 실란 커플링제로 표면 개질된 실리카 필러가 들어간 컴파운드의 경우 실리카의 분산성이 향상되어 수분 흡수율의 감소와 기계적 특성이 향상되는 결과를 보였다. 그러나, 3 phr 이상의 실란 커플링제가 첨가되었을 때 가소제와 같은 역할로 분산성이 저하되고 기계적 물성의 감소와 수분 흡수율이 증가하는 결과를 확인하였다.

**Abstract:** Thermoplastic polyurethane (TPU) is attracting attention as an alternative new material for rubber materials that require excellent physical properties. However, TPU has a high affinity for moisture and is vulnerable to a humid environment, so there is a limit to its commercialization. To solve this problem, ethylene vinyl acetate (EVA), which has a low absorption rate and high affinity with other resins, was blended using maleic anhydride (MAH) grafted EVA(EVA-g-MAH) as compatibilizer (TPU/EVA). But this blend has poor mechanical properties compared to the original TPU. In this study, therefore, a surface-modified silica filler by a silane coupling agent was added to the blend to improve mechanical properties. TPU/EVA with surface-modified silica filler (TPU/EVA/Silica) shows a decrease in moisture absorption and improvement in mechanical properties due to the dispersity of silica particles. When the silane coupling agent was added more than 3phr, the degree of dispersion became worse because it behaved like a plasticizer. As a result, mechanical properties decreased, and water absorption increased.

**Keywords:** thermoplastic polyurethane, ethylene vinyl acetate, ethylene vinyl acetate-g-maleic anhydride, silica, silane coupling agent.

## 서론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 연질부와 경질부로 이루어져 상온에서는 경질부의 물리적 응집으로 고무의 특성을 가지고, 가공 시 용융되어 열가소성 플라스틱의

특성을 가진다. 가공 공정이 불필요하고 배합의 간소화로 성형 가공이 용이하며, 재활용이 가능하여, TPE는 고무 소재의 대체 신소재로 주목받아 수요가 많이 증가하는 추세다.<sup>1-3</sup>

이 중 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU)은 폴리에틸렌으로 이루어진 연질부(soft segment)와 디이소시아네이트와 사슬연장제의 반응에 의해 형성된 경질부(hard segment)로 구성되어 있으며, 이성분계의 함량비에 따라 다양한 탄성과 물성을 가져 운동 용구, 호스, 튜브, 자동차 부

†To whom correspondence should be addressed.  
kyuhyun@pusan.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-5129-5169  
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

품 등에서 활용되고 있다.

우수한 가공 성능을 가진 TPU는 최종제품으로 성형하기 위해 사출 성형, 압출, 블로우 및 압축 성형 등과 같은 다양한 공법으로 가공할 수 있어 열가소성 엘라스토머 소재로서 수요가 많이 증가하는 추세다.<sup>4,6</sup>

그러나 TPU는 쌍극자 모멘트가 3.6 debye인 극성의 우레탄기를 가지고 있는 경질부로 인해 습윤한 환경이나 수분에 노출 시 취약한 특성으로 인한 단점을 지니고 있어 이에 대한 해결 방안 관련 연구가 활발히 진행되어왔다.<sup>7,8</sup>

이를 개선하고자 무극성인 에틸렌과 극성인 비닐 아세테이트를 함유하여 수분 흡수율이 낮고, 타 수지와 친화성이 높아 가공성이 용이한 열가소성 폴리에틸렌계 수지인 에틸렌 비닐 아세테이트(ethylene vinyl acetate, EVA)와 상용성을 향상시키기 위해 말레산 무수물이 그래프트 된 EVA를 상용화제로 사용하여 TPU/EVA 블렌드의 특성을 평가하였다. 그 결과 TPU/EVA 블렌드 복합체는 수분 흡수율이 감소하였으나 기계적 물성이 낮은 EVA의 특성으로 인하여 기존의 TPU에 비해 낮은 물성을 가지는 한계를 보였다. 이러한 낮은 물성을 향상하기 위해서 본 연구에서는 보강제로 실리카 입자를 첨가하였다.<sup>9,10</sup> 실리카 입자는 사슬의 움직임과 변형을 억제하여 엘라스토머의 물성을 증진할 수 있다.<sup>11</sup> 하지만 입자가 매트릭스 안에서 분산이 잘 이루어져야 TPU의 물성을 향상할 수 있으므로 실란 커플링제를 이용하여 표면개질 하여 첨가하였다.<sup>12,13</sup>

본 연구에서는 실란 커플링제를 이용하여 개질된 실리카에 따른 TPU/EVA 블렌드의 수분흡수율과 접촉각 및 기계적 물성의 변화를 확인하고 개질 여부와 함량별에 따른 실리카 입자의 분산성을 구조 및 형태학적 특성을 통해 관찰하여 분석하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 실험에서는 TPU는 NEOSTANE 9094 AP(동성 코퍼레이션, 대한민국), EVA는 VA 함량 28 wt%의 EVA1328(한화 케미칼, 대한민국)을 사용하였다. 보강제는 미세알 필러 중 하나인 습식 실리카(Zeosil 175, Rhodia Solvay, Belgium)를 사용하였고, 상용화제로는 말레산 무수물이 그래프트된 EVA(EVA-g-MAH)인 Fusabond C 250(DuPont, USA)와 메타크릴기(-methacryloxy)를 갖는 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane(KBM-503, Shin Etsu, 일본) 실란 커플링제를 사용하였다(Figure 1).

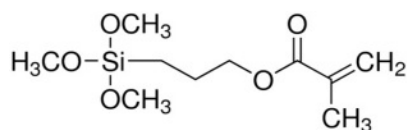


Figure 1. Structure of KBM-503.

Table 1. Recipes for the Preparation of Compounds (unit : phr)

	TE-2	BM-10	BMS-0	BMS-1	BMS-3	BMS-5
TPU				80		
EVA				20		
EVA-g-MAH	0			10		
Silica	0	0		10		
Silane coupling agent	0	0	0	1	3	5

**컴파운드 제조.** Table 1에 나타난 조성에 따라 재료를 준비하고 TPU를 벤치 니더에 투입하여 120 °C, 3분간 소련시킨 후 EVA를 함량별로 투입해 3분간 혼련하였다. 함량별에 따른 EVA-g-MAH와 실리카를 첨가한 컴파운드의 경우 추가로 3분씩 혼련시키고, 실란 커플링제의 경우 블렌드에 동시에 첨가하여 혼합하는 방법인 인테그럴블렌드법으로 진행하였다. 충분한 분산을 위해 혼련이 끝난 컴파운드를 110 °C로 설정된 6인치 롤 밀(roll mill, 대중정밀, 대한민국)로 이동시켜 3분간 분산시켜 시트형태로 가공하였다. 제조된 시트를 압출에 활용되는 소재의 가공 특성 조건을 고려하여 150 °C, 13분 동안 핸드 프레스를 사용하여 시편을 제조하였다.

측정 함량별에 따른 실란 커플링제로 표면 개질된 실리카가 첨가된 컴파운드 내 수분 흡수성의 상관관계를 확인하기 위해 ASTM D570 규격에 따라 직경이 2인치, 두께가 1/8인치인 시편을 제작하여 50 °C의 오븐에서 24시간 건조한 무게와 23 °C의 물에 담그고 난 후 무게의 차이를 통해 수분흡수율을 5회 측정하여 평균값으로 나타내었고, 접촉각 측정기(contact angle and surface tension, Phoenix 300, 대한민국)를 이용하여 표면의 접촉각 측정을 통해 컴파운드의 친수성-소수성 여부를 평가하였다.

또한 실란 커플링제로 표면 개질된 실리카의 첨가에 따른 컴파운드의 분산성을 평가하기 위하여, 표면의 분산성을 확인하고자 전자주사현미경(S-4200, Hitach, Japan)을 이용하여 형태학적 특성을 관찰하였다.

실란 커플링제로 표면 개질된 실리카의 첨가에 따른 컴파운드의 유변학적 특성을 확인하고자 melt flow indexer(MFI, MP-1200, Tinius Olsen, USA)를 통해 유변학적 거동을 분석하였다.

컴파운드의 기계적 특성을 확인하기 위하여 ASTM D412 규격에 준하여 universal testing machine(Model 3345, Instron, USA)을 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 토론

**수분흡수율 및 접촉각 분석.** Figure 2를 통해 1.29%의 수분흡수율을 가지는 TPU에 0.13%의 수분흡수율을 가지는

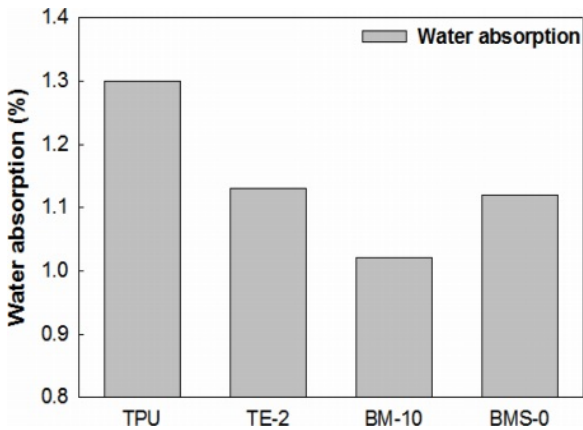


Figure 2. Comparison of total water absorption.

EVA를 20 phr 첨가 시 1.14%로 수분흡수율의 감소를 확인할 수 있었다(TE-2). EVA-g-MAH가 첨가된 경우 함량의 증가에 따라 수분흡수율은 더욱 감소되어 10 phr 첨가 시 1.02%로 가장 낮은 수분흡수율을 나타내었다(BM-10).<sup>14</sup> 이는 EVA-g-MAH 첨가에 따른 블렌드 내 두 소재 간 계면 특성 향상으로 분산성이 좋아진 결과로 판단된다. 그러나 EVA-g-MAH 첨가는 일정 수분흡수율 감소와 물성의 한계가 있어서 실리카를 무기 필러로 사용하여 물성을 향상시키고자 하였다. 하지만 실리카만 단독으로 첨가한 BMS-0은 1.12%의 수분흡수율을 가져 BM-10에 비하여 증가하는 것을 Figure 2를 통해 확인할 수 있다. 따라서 여기에서 더욱 수분흡수율을 감소시키고 물성도 증가시키기 위해서 실란커플링제로 표면 개질된 실리카를 첨가하였다.

실란 커플링제로 표면 개질된 실리카를 첨가하여 컴파운드의 수분흡수성을 분석하여 Figure 3에 나타내었다. 실란 커플링제로 표면 개질된 경우 수분흡수율이 더욱 감소하는데 이는 실란 커플링제의 첨가 시 비극성 관능기인 메타크릴기가 도입되어 개질된 실리카는 표면에 존재하는 실란올기의 하이드록시기가 줄어들어 극성이 감소하여 소수화되었고, 이로 인

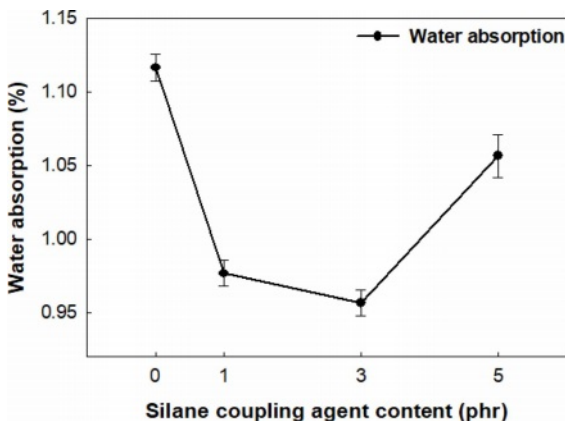


Figure 3. Water absorption rate of silane coupling agent content.

해 수분이 침투하는 데 있어 장애물 역할을 하여 투과 속도가 지연되고 수분흡수율의 감소를 초래하였다. 실란 커플링제의 함량이 증가할수록 수분흡수율은 더욱 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 하지만 3 phr 보다 많은 실란 커플링제 첨가 시 수분흡수율은 오히려 증가하는 경향을 보이는데 이는 과량의 실란 커플링제가 실리카 필러와 매트릭스 간 상호작용을 방해하여 야기한 분산성의 저하로 인한 결과라 판단된다.<sup>15,16</sup>

이로 인해 실란 커플링제의 함량이 1 phr 첨가된 컴파운드는 0.97%, 3 phr 첨가된 컴파운드는 0.96%의 수분흡수율을 확인할 수 있었다. 이는 TPU/EVA 블렌드(TE-2), TPU/EVA/EVA-g-MAH 블렌드(BM-10)보다 더욱 낮은 수분흡수율을 확인할 수 있다.

수분흡수율 측정의 경우 시편의 두께와 질량의 미세한 차이로 인한 측정값의 오차가 상당히 발생하여 소수 셋째 자리 이하의 값은 오차 범위 내로 판단하고 둘째 자리까지 측정하였다. 추가로 소수성의 정도를 파악하여 수분 친화성을 확인하기 위해 표면과 액체 사이에서 이루는 접촉각( $\theta$ )을 측정하고 그 결과를 이용하여 표면에너지( $\gamma_{sv}$ ), 부착일( $W_{sl}$ )과 퍼짐 계수( $S$ )를 아래 식 (1)-(3)을 이용하여 계산하였다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \times \cos \theta \quad (1)$$

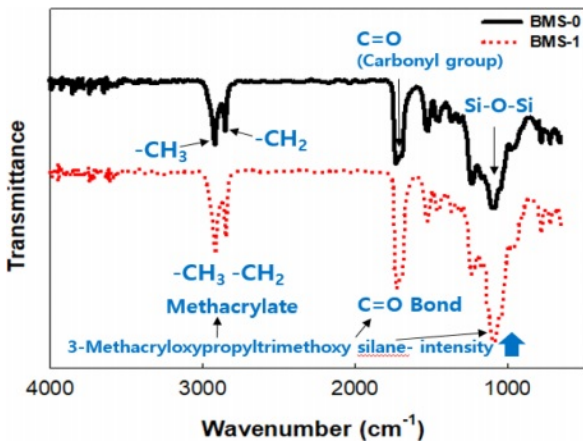
$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \quad (2)$$

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \quad (3)$$

이 때  $\gamma_{lv}$ 는 물의 표면 장력으로 값은 72.8이며, 모든 측정 단위는 m/Nm이고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 계산한 값을 이용하여 표면의 젖음성을 분석하였다.

실리카만 단독으로 첨가한 컴파운드의 경우(BMS-0) 접촉각이 70.4°로 측정되었다. 실란 커플링제 함량이 증가할수록 소수성으로 개질된 실리카로 인해 고체 표면과 액체인 물방울의 접촉력이 낮아져 두 상이 접촉하여 형성되는 표면에너지와 두 상을 분리하기 위해, 필요한 부착일이 감소하게 되고, 표면에 잘 퍼지지 않아 퍼짐 계수가 감소하여 접촉각의 증가를 확인할 수 있었다. 그러나 과량의 실란 커플링제가 첨가된 컴파운드의 경우 접촉각이 감소하는 결과를 보였고, 대체로 수분흡수율과 유사한 경향을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 언급한 과량의 커플링제가 입자 사이 균일한 분산성을 떨어뜨려 소수성의 저하를 야기한 것으로 판단된다.<sup>17-19</sup>

**구조적 특성 분석.** 푸리에 변환 분광법(FTIR)을 통해 실란 커플링제 첨가에 따른 컴파운드의 구조적 특성을 분석하여 실리카의 표면 개질을 확인하기 위해서 FTIR 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. Si-O-Si(실록산 결합)를 주 골격으로 한 망상 구조로 되어 있고, 표면에 많은 Si-OH(실란올기)를 포함하고 있는 실리카만 첨가된 컴파운드(BMS-0)에서는 1080  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 Si-O-Si stretching peak가 관찰되었고, TPU와 EVA로 구성된 컴파운드 내  $-\text{CH}_3$  및  $-\text{CH}_2$ 기에 의해 2930  $\text{cm}^{-1}$



**Figure 4.** FTIR spectrum of compound with addition of Silane coupling agent.

과 2840  $\text{cm}^{-1}$  부근 범위에서 피크가 관찰되었다. 또한  $\text{-C=O-}$  (카르보닐기)에 기인하여 1730  $\text{cm}^{-1}$  부근 범위에서 피크가 관찰되었다.<sup>20,21</sup> 실란 커플링제로 표면 개질이 이루어진 컴파운드(BMS-1)의 경우 2930, 2840, 1730, 1080  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 피크의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 실란 커플링제의 메톡시기와 실리카 표면의  $\text{Si-OH}$ 가 반응하여  $\text{Si-O-Si}$  결합을 형성하여 1080  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 피크의 크기가 증가한 것으로 판단된다.

그리고 2930, 2840  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 피크의 크기가 증가하는 것은 실란 커플링제가 첨가되어 메타크릴레이트(meth-

acrylate)기의  $\text{-CH}_3$  및  $\text{-CH}_2$ 기의 도입으로 기인한 결과로 판단된다.<sup>22</sup>

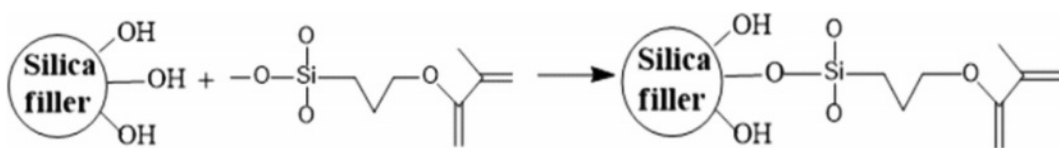
또한  $\text{C=O}$  결합의 생성으로 1730  $\text{cm}^{-1}$  부근의  $\text{C=O}$  피크와 중첩되어 피크의 크기가 증가한 것으로 판단된다. 이를 통하여 컴파운드 내 실란 커플링제 첨가에 따른 실리카의 표면 개질을 확인할 수 있었고, Figure 5를 통해 표면 개질 과정을 나타내었다.

**형태학적 특성 분석.** Figure 6은 실란 커플링제 함량에 따른 복합체의 상 구조를 SEM을 통해 형태학적으로 관찰하여 분산상의 크기 변화와 분포를 나타낸 것이다. BMS-0은 실란 커플링제가 첨가되지 않은 컴파운드로 고분자 매트릭스 내 실리카 입자 간 응집하여 형성된 응집체들을 관찰할 수 있다. 실란 커플링제를 1 phr 첨가한 컴파운드인 BMS-1은 실리카 입자 간 응집하여 형성된 응집체들의 감소를 확인할 수 있다. 이는 실란 커플링제에 의해 고분자 매트릭스와 실리카 간 계면 사이의 결합력을 높여주고 표면이 개질된 실리카의 응집이 해체되어, 균일하고 향상된 분산성으로 나타난 결과로 판단된다.<sup>23</sup>

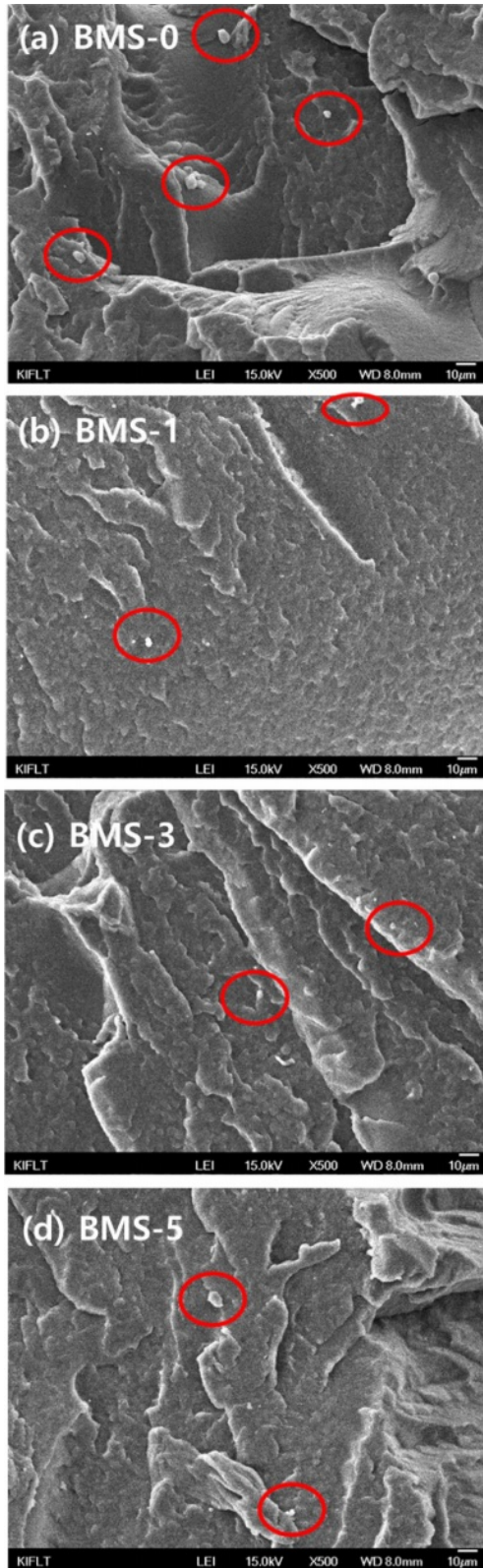
그러나 실란 커플링제의 함량이 5 phr의 경우(BMS-5) 오히려 실리카 입자 간 응집체가 다시 뭉쳐 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 과량의 실란 커플링제가 첨가되어 반응에 참여하지 않고 남은 커플링제가 복합체 내 잔여물로 존재하며 가소제 역할을 하여 입자 사이의 분산성을 떨어뜨려, 앞선 실험과 마찬가지로 저하된 기계적 특성의 경향과 일치하는 모습을 보인다.<sup>24</sup> 이를 통해 실란 커플링제의 함량별

**Table 2.** Contact Angle, Surface Energy, Adhesion Date, Spread Coefficient of Compound According to Silane Coupling Agent Content

	TE-2	BM-10	BMS-0	BMS-1	BMS-3	BMS-5
Contact angle ( $\theta$ ) ( $^\circ$ )						
	53.7	78.0	70.4	79.1	79.8	77.0
Surface energy ( $\gamma_{sv}$ ) ( $\text{m/Nm}$ )	43.1	15.2	24.5	13.7	12.9	16.3
Work of adhesion ( $W_{sl}$ ) ( $\text{m/Nm}$ )	116.0	88.0	97.3	86.6	85.7	89.2
Spreading coefficient (S) ( $\text{m/Nm}$ )	-29.7	-57.6	-48.4	-59.1	-59.9	-56.5



**Figure 5.** Surface modification of silica by addition of a silane coupling agent.

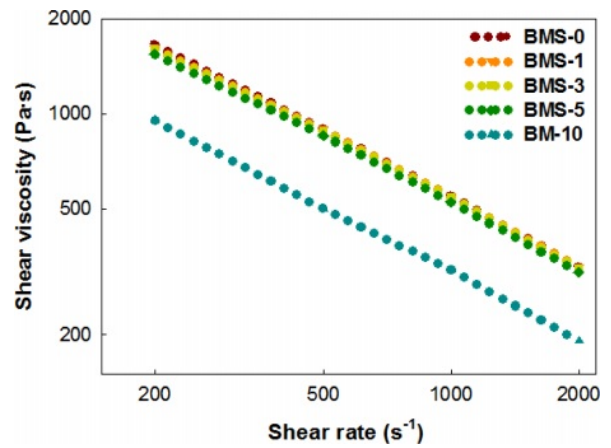


**Figure 6.** SEM image of compound by silane coupling agent content (a) BMS-0; (b) BMS-1; (c) BMS-3; (d) BMS-5 ( $\times 500$ , bar: 10  $\mu\text{m}$ ).

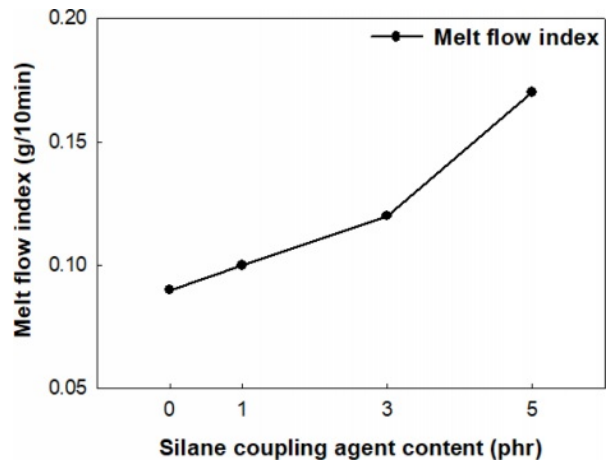
첨가에 따른 모폴로지 변화와 컴파운드 내 실리카 필러의 분산성 개선 여부를 확인할 수 있었다. 다만 분산성을 좀 더 확실하게 확인하기 위해서는 추가적인 실험이 필요해 보인다.

**유변학적 특성 분석.** 압출 및 사출 성형 가공의 용이성을 파악하기 위한 중요한 요소로 활용되는 점도 거동과 용융흐름지수를 통한 유동성을 분석하고자 본 실험은 모세관 점도계(capillary rheometer)를 사용하여 150 °C 온도에서 전단속도를 200/s에서 2000/s로 상승시키면서 실란 커플링제 첨가 유무 및 함량에 따른 컴파운드의 점도 변화 거동을 측정하였고, 유동성 흐름기(melt flow indexer)를 통해 150 °C, 2.16 kg의 하중으로 용융흐름지수를 측정하여 Figure 7과 8에 나타내었다. 용융흐름지수(melt flow index)는 규정된 온도와 하중을 가해 10분 동안 압출되어 나온 무게(g/10 min)를 측정하는 값이다.

Figure 8에서 보는 바와 같이 전단 속도가 증가할수록 점도가 감소하는 전단박화(shear thinning) 현상을 확인할 수 있



**Figure 7.** Shear viscosity of compound by silane coupling agent content.



**Figure 8.** Melt flow index of compound by silane coupling agent content.

다. 실리카 10 phr가 첨가된 컴파운드(BMS-0)의 경우 첨가하지 않은 컴파운드(BM-10)와 비교 시 전단 속도에 따른 점도가 증가하고, 용융흐름지수가 낮아지는 경향을 나타낸다. 이는 표면에 수산기로 결합하여 있는 실라놀기(Si-OH)가 존재하는 실리카가 입자 간 수소결합에 의해서 응집체들을 형성하여, 이로 인해 흐름성이 낮아지고, 점도가 상승하는 효과에서 기인한 것으로 판단된다.<sup>25,26</sup> 실란 커플링제를 첨가하여 실리카의 표면을 개질시킨 컴파운드는 실리카만 첨가된 컴파운드에 비해 점도가 약간 감소하며 용융흐름지수가 증가하는 경향을 확인하였다(Figure 8). 이는 커플링제가 컴파운드 내 유동성을 증가시켜 분산성을 향상하며, 가소화하여 용융 점도를 저하하는 내부 윤활제 역할과 컴파운드의 점도는 유지하면서 성형성을 개선하는 외부 윤활제 역할도 하여 나타난 결과로 판단된다.<sup>27</sup>

**기계적 특성 분석.** 보강성 충전재인 실리카의 첨가와 실란 커플링제의 함량별 첨가에 따른 인장강도 및 신율, 인열 강도의 변화를 Figure 9, 10, 11에 나타내었다. 실리카는 배합 비율을 고려하여 적정 함량인 10 phr로 고정하여 첨가하였다. 실란 커플링제는 1, 3, 5 phr 별로 첨가하여 변화를 분석하였다. 실리카만 10 phr 첨가된 컴파운드의 기계적 특성은 EVA-g-MAH만 첨가한 TPU/EVA 블렌드(BM-10)의 비해 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 실리카의 표면에 극성기인 실란 올기(~Si-OH)의 존재로 실리카 입자 간 수소결합이 발생하여 친화력이 커지게 되고, 이러한 특성으로 복합체 내 실리카 입자 간 응집으로 인해 상호 뭉침 현상이 나타나 분산성이 떨어지고, 이로 인해 물성 저하를 초래한 것으로 사료된다.<sup>28</sup>

실란 커플링제를 첨가하여 실리카의 표면을 개질시킨 컴파운드는 커플링제와 실리카 사이에 형성된 실록산 결합으로 개선된 실리카의 분산성으로 보강되어 실리카만 첨가된 컴파운드에 비해 향상된 기계적 특성을 확인할 수 있었다. 실란 커플링제가 1 phr 첨가된 컴파운드의 경우 신율을 제외한 기

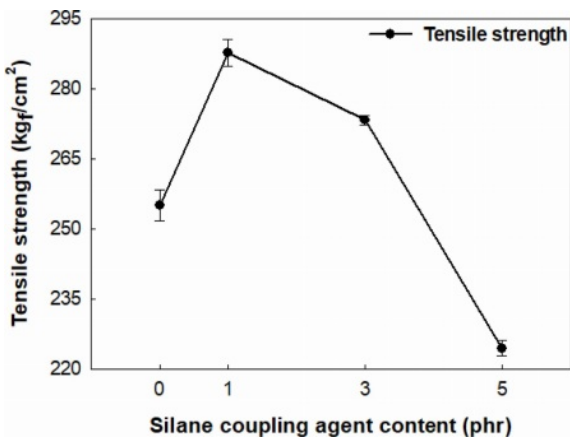


Figure 9. Tensile strength of compound by silane coupling agent content.

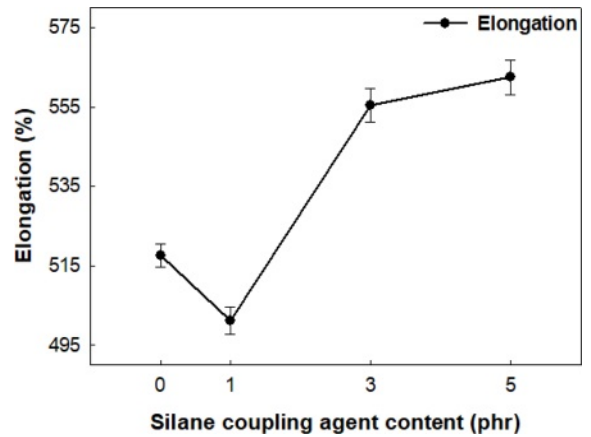


Figure 10. Elongation of compound by silane coupling agent content.

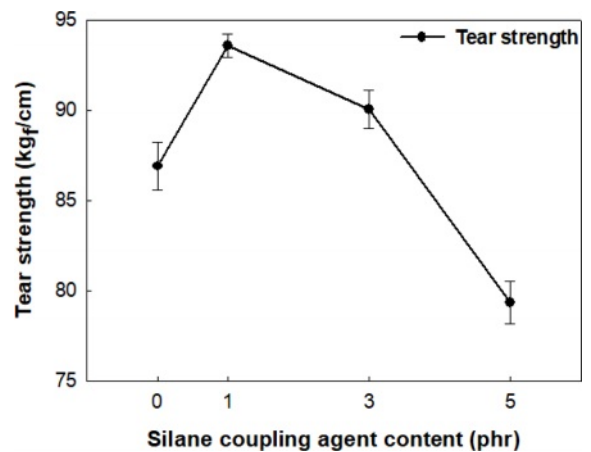


Figure 11. Tear strength of compound by silane coupling agent content.

계적 특성이 가장 향상되는 결과를 보였다. 그러나 커플링제가 1 phr 이상 첨가 시 기계적 특성은 감소하는 경향을 보이는데 이는 커플링제 함량의 증가에 따른 기능성기의 함량 증가로 분자 간 사슬이 길어지며 유연해지는 현상에 기인한 결

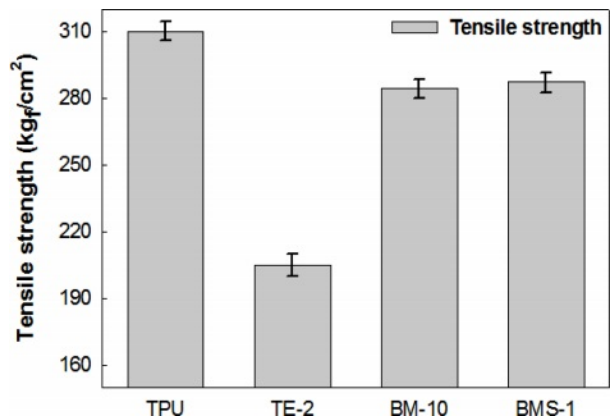


Figure 12. Comparison of total tensile strength.

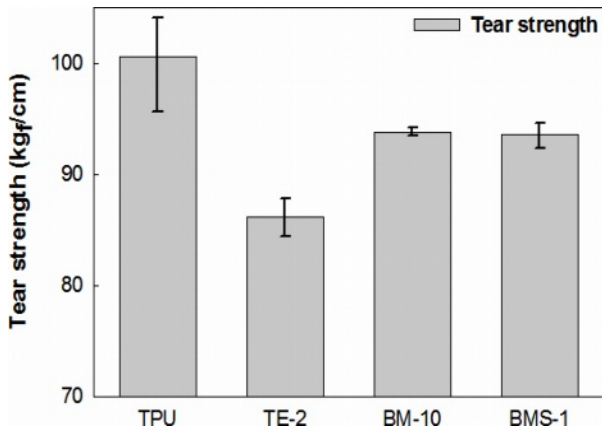


Figure 13. Comparison of total tear strength.

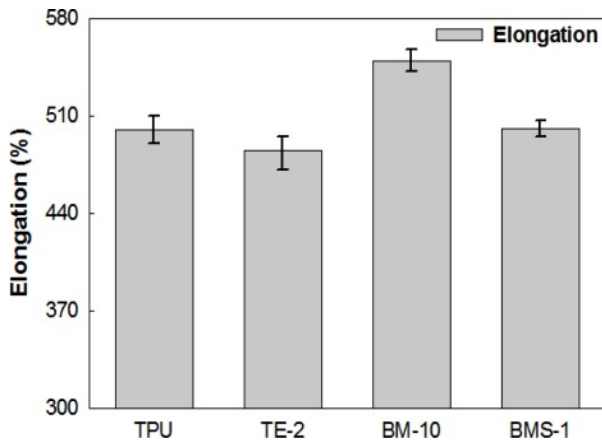


Figure 14. Comparison of total elongation.

과로 판단된다. 3 phr 이상 커플링제 함량 이상의 첨가 시 실리카 표면의 반응성 실란올기와 일정 비율로 반응하고 남은 커플링제가 복합체 내 불필요한 잔여물로 존재하며 가소제 역할을 하여 입자 사이의 분산성을 떨어뜨려 나타난 결과로 판단된다.<sup>29</sup> 신윤의 경우 인장강도와 반대로 3 phr 이상 첨가 시 증가하는 경향을 나타낸다.

따라서 실란 커플링제로 표면 개질된 실리카의 도입으로 TPU/EVA 블렌드 시 저하된 기계적 특성을 개선하여 기존의 TPU에 근접한 수치를 나타내는 경향을 확인할 수 있었다 (Figure 12, 13, 14).

## 결론

수분 흡수성이 높아 습윤한 환경에 취약한 한계를 가지는 TPU 소재를 개선하기 위해 수분 흡수성이 낮은 EVA를 20 phr 첨가하여 블렌드 하였다(TPU/EVA). EVA와 블렌드 시 수분 흡수율은 약간 감소하는 결과를 보였다. 그러나 TPU와 EVA 두 고분자 간 높은 극성의 차이로 인해 상용성이 떨어져 기

계적 특성이 저하되는 결과를 보였다. 이를 개선하고자 지난 연구에서는 상용화제인 EVA-g-MAH를 도입하여 함량별에 따른 상용성의 개선을 확인하였고, 10 phr의 EVA-g-MAH이 첨가되었을 때 말레산 무수물과 우레탄 결합으로 형성된 TPU의 NH-기와의 화학적 결합에 따른 TPU/EVA 블렌드의 상용성을 개선해주어 향상된 기계적 특성과 더욱 감소한 수분흡수율을 확인할 수 있었다.<sup>14</sup>

그러나 극성인 MAH로 인해 적정 함량인 10 phr 이상 과량의 첨가 시 수분흡수율의 감소가 미미하였고, 가소제 역할을 하거나, 독립적인 상으로 존재하며 거동하여 기계적 특성을 저하하는 결과를 보였다.<sup>14</sup>

이에 따른 한계를 개선하고자 본 연구에서는 추가로 기계적 특성을 보강하고 수분흡수율을 더욱 감소시키기 위해 엘라스톰어의 물성 보강을 목적으로 하는 보강성 충전제인 실리카 필러와, 매트릭스 내 필러의 분산성을 더욱 증진하고, 소수성을 부여하는 실란 커플링제를 함량별로 첨가하여 실리카의 표면을 개질하였다. 실란 커플링제 첨가에 따른 실리카의 표면 개질을 구조적 특성을 통해 확인하였다. 또한 실란 커플링제의 함량이 1-3 phr 첨가 시 매트릭스와 필러 간 분산성이 개선되는 것을 형태학 및 기계적 특성을 통해 확인할 수 있었고, 이로 인해 컴파운드의 수분흡수율이 감소하는 것을 수분흡수율 및 접촉각을 통해 확인하였다.

실란 커플링제의 함량이 1 phr 첨가된 컴파운드는 기존의 TPU의 수분흡수율인 1.29%에서 0.97%까지 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 동시에 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 3 phr의 경우 가장 낮은 수분흡수율인 0.96%를 보였으나 그 차이가 1 phr과 크지 않았지만 1 phr이 더 좋은 기계적 특성을 나타내었다. 3 phr 이상의 실란 커플링제 첨가 시 실리카 표면의 실란올기와 일정 비율로 반응하고 남은 커플링제가 컴파운드 내 불필요한 잔여물로 존재하며 가소제 역할을 하여 입자 사이의 분산성을 떨어뜨려 컴파운드의 수분흡수율 증가와 기계적 특성이 감소하는 결과를 보였다.

결론적으로, 기존의 우수한 기계적 특성을 유지하는 TPU의 수분흡수율이 개선된 컴파운드를 개발할 수 있는 방안을 마련하기 위해 EVA-g-MAH와 실리카/실란 커플링제의 적절한 함량을 도출하였다. 특히 1 phr의 실란커플링제가 들어가는 경우 낮은 수분흡수율과 우수한 기계적 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참고 문헌

- Spontak, R. J.; Patel, N. P. Thermoplastic Elastomers: Fundamentals and Applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 333-340.

2. Warner, M.; Terentjev, E. M. *Liquid Crystal Elastomers*; Oxford University Press: Oxford, 2007; p 120.
3. Lee, Y.-S.; Jeong, J.-C.; Park, J.-M. A Trend of R&D in Environmental Thermoplastic Elastomer. *Elast. Compos.* **2010**, *45*, 245-249.
4. Lee, D. S.; Kim, B. C. Properties and Application of Thermoplastic Polyurethane Elastomers. *Polym. Sci. Technol.* **1997**, *8*, 715-720.
5. Hepburn, C. Health Hazards and Precautions. *Polyurethane Elastomers*; Springer: Dordrecht, 1992; pp 407-426.
6. Palanivelu, K.; Balakrishnan, S.; Rengasamy, P. Thermoplastic Polyurethane Toughened Polyacetal Blends. *Polym. Test* **2000**, *19*, 75-83.
7. Ichikawa, K.; Dickinson, L. C.; MacKnight, W. J.; Watanabe, M. Molecular Relaxations of a Branched Poly(oxyethylene) Network Polymer. *Polym. J.* **1997**, *29*, 429-433.
8. Kim, K.-W. Success Strategy for New Product through Open Innovation: Hyundai Mobis. *J. Adv. Navig. Technol.* **2009**, *13*, 998-1010.
9. Seo, G.; Kim, D.; Kim, S. J.; Ryu, C.; Yang, J.; Kang, Y. "Reinforcement of Rubber Properties by Carbon Black and Silica Fillers: A Review. *Elast. Compos.* **2017**, *52*, 114-130.
10. Wypych, G. Physical Properties of Fillers and Filled Materials. In: *Handbook of Fillers*; ChemTec Publishing: Toronto, 2021; pp 339-407.
11. Lee, B.-J.; Lim, K.-W.; Ji, S.-C.; Jung, K.-Y.; Kim, T.-J. Advanced Synthetic Technology for High Performance Energy Tire Tread Rubber. *Elast. Compos.* **2009**, *44*, 232-243.
12. Meier, J.; Fritzsche, J.; Guy, L.; Bomal, Y.; Klüppel, M. Relaxation Dynamics of Hydration Water at Activated Silica Interfaces in High-performance Elastomer Composites. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2127-2134.
13. Wolff, S.; Wang, M.-J. Filler-Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement. *Rubber Chem. Technol.* **1992**, *65*, 329-342.
14. Kim, N. K.; Park, G. W.; Yu, J.-K.; Kim, H. J.; Hyun, K. Effect of EVA-g-MAH on Water Absorption Properties of TPU/EVA Blends. *Polym. Korea* **2022**, *46*, 251-256.
15. Ying, Y.; Yin, Y.; Yu, D.; Lin, H.; Wang, J.; Tang, B.; Li, E. Effects of Compound Coupling Agents on the Properties of PTFE/SiO<sub>2</sub> Microwave Composites. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics* **2017**, *28*, 3356-3363.
16. Ying, Y.; Lin, H.; Yu, D.; Yin, Y.; Tang, B.; Li, E.; Zhang, S. Effects of Perfluorooctyltriethoxysilane Coupling Agent on the Properties of Silica Filled PTFE Composites. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics* **2017**, *28*, 8810-8817.
17. Noh, J.; Byeon, M.; Cho, T. Y.; Ham, D. S.; Cho, S.-K. Effect of Silane Coupling Agent on Adhesion Properties between Hydrophobic UV-curable Urethane Acrylate and Acrylic PSA. *Appl. Chem. Eng.* **2020**, *31*, 230-236.
18. Park, H. J.; Yook, S. Y.; Park, S. Y.; Youn, H. J. Hydrophobization of Cellulose Nanofibrils by Silylation Under an Aqueous System. *J. Korea TAPPI* **2018**, *50*, 72-77.
19. Shang, X.; Zhu, Y.; Li, Z. Surface Modification of Silicon Carbide with Silane Coupling Agent and Hexadecyl Iodide. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *394*, 169-177.
20. Seo, Y.-R.; Bae, S.-U.; Gwon, J.; Wu, Q.; Kim, B.-J. Effects of Methylendiphenyl 4,4'-diisocyanate and Maleic Anhydride as Coupling Agents on the Properties of Polylactic Acid/Polybutylene Succinate/Wood Flour Biocomposites by Reactive Extrusion. *Mater.* **2020**, *13*, 1660.
21. Williams, K. R. Analysis of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers: A Combined TGA/FTIR Experiment. *J. Chem. Edu.* **1994**, *71*, A195.
22. Kim, T.-H.; Lee, J.-H.; Kim, H.-S. Characterization of EVA/PCM/Silica Compound using Silica. *Elast. Compos.* **2021**, *56*, 72-78.
23. Choi, S.-M.; Lee, E.-K.; Choi, S.-Y. Effects of Silane-treated Silica on the Cure Temperature and Mechanical Properties of Elastomeric Epoxy. *Elast. Compos.* **2008**, *43*, 147-156.
24. Sim, H.-S.; Kim, G.-S.; Shin, J.-H.; Lee, K.-H. Design of Hard Coating Resin for In-mold Decoration (IMD) Foil and Effects of EB Irradiation on IMD Foil Layers. *Polym. Korea* **2012**, *36*, 268-274.
25. Ahn, J.-B.; Cho, B.-S.; Yoo, E.-S.; Noh, S.-T. The Viscosity and Rheology of the Silica Dispersion System with UV Curable Monomers. *Korean Chem. Eng. Res.* **2012**, *50*, 292-299.
26. Senapati, P. K.; Panda, D.; Parida, A. Predicting viscosity of limestone-water slurry. *J. Min. Mater. Char. Eng.* **2009**, *8*, 203-221.
27. Han, C. D.; Kwack, T. H.; Luo, H.-L. Effects of Coupling Agent on the Rheological Behavior and Processability of Polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2599-2615.
28. Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. Synthesis and Characterization of Layered Silicate-epoxy Nanocomposites. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1719-1725.
29. Choi, S.-M.; Lee, E.-K.; Choi, S.-Y. Effects of Silane-treated Silica on the Cure Temperature and Mechanical Properties of Elastomeric Epoxy. *Elast. Compos.* **2008**, *43*, 147-156.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의  
 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.