



## 신발겔창 재료용 열가소성 폴리우레탄 (TPU)/에틸렌-프로필렌-디엔 고무와 TPU/부타디엔 고무 블렌드

김지후 · 김규현<sup>†</sup>

동서대학교 에너지 생명공학부

접수일 (2013년 5월28일), 수정일 (2013년 6월3일), 게재확정일 (2013년 6월10일)

### Thermoplastic Polyurethane (TPU)/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber (EPDM) and TPU/Polybutadiene Rubber (BR) Blends for the Application of Footwear Outsole Materials

Ji-Hoo Kim and Gue-Hyun Kim<sup>†</sup>

Division of Energy and Bio Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea

(Received May 28, 2013, Revised June 3, 2013, Accepted June 10, 2013)

**요약** : 본 연구의 주요 목적은 신발 겔창 재료로 사용하기 위하여 열가소성 폴리우레탄 (TPU)의 내마모성과 습윤시의 내슬립성을 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM) 또는 폴리부타디엔 고무 (BR)를 블렌드하여 향상시키는 것이다. 10 wt%의 EPDM 또는 BR이 TPU에 투입되었을 때 TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드는 TPU보다 우수한 NBS 내마모도, 인장 물성 그리고 습윤 내슬립성을 보였다. 10 wt% 이상 투입될 때는 내마모도와 인장 물성 모두 감소하였다. 10 wt% 투입시의 내마모도와 인장물성 상승은 TPU의 상분리도 증가에 기인하는 것으로 보인다.

**ABSTRACT** : The main objective of this study is to improve abrasion resistance and wet slip resistance of thermoplastic polyurethane (TPU) by blending with ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM) or polybutadiene rubber (BR) for the application of the footwear outsole materials. With addition of 10 wt% of EPDM or BR, TPU/EPDM and TPU/BR blends exhibited higher NBS abrasion resistance, tensile properties and wet slip resistance than TPU. However, with further increasing content of EPDM and BR, abrasion resistance and tensile properties of the blends decreased. Improvement in abrasion resistance and tensile properties with 10 wt% of addition of EPDM or BR may be due to better microphase separation of TPU.

**Keywords** : TPU, BR, EPDM, abrasion resistance, blends

#### I. 서론

21세기에 접어들면서 소비자들의 환경에 대한 인식이 높아지면서, 환경친화성 소재는 환경규제에 대한 대비뿐만 아니라, 새로운 시장개척의 기회로 부각되고 있다. 최근 신발용 소재에서도 환경친화성 요구가 높아지고 있는 실정이고, 이에 따라서 겔창의 기존 소재인 열경화성 고무에서 가교가 필요 없는 열가소성 고무(thermoplastic elastomer: TPE)로 대체하려는 시도가 많이 진행되고 있다. TPE 소재는 특히 재가공이 가능하여 스크랩 발생을 억제시키는 등 환경 친화적 소재의 특성을 가지고 있다. 또한 기존 열경화성 고무를 이용한 신발 겔창의 생산은 추가로 가교 공정이 필요하여 컴파운드 공정이나 제품성형 단계에서 복잡한 제조공정, 높은 에너지 소비와

열악한 작업환경으로 저생산성과 제조현장의 환경개선이 시급한 과제로 요구되어 오고 있으나, 가교 공정 없이는 신발 겔창의 중요한 요구 특성인 내마모 문제가 해결되지 않아 가교 공정이 필요없고 사출공정이 가능한 열가소성 탄성체 소재의 상용화 기술 개발이 어려운 실정이다.

다양한 열가소성 탄성체 소재 중에서 내마모도가 우수한 TPU(thermoplastic polyurethane)를 신발 겔창에 이용하려는 연구는 많이 이루어졌으나, 내마모도가 우수한 고경도 TPU는 착각감이 떨어져 신발 겔창용 소재로 사용하기에 적합하지 않고, 경도가 낮은 TPU의 경우 내마모도 특성이 떨어지는 문제와 바닥 표면이 매우 매끈한 경우 마찰시 마킹(marking)이 발생하는 문제 때문에 열경화성 고무를 대체하지 못하고 있다. 또한 TPU의 경우는 습윤시의 내슬립성이 좋지 못하다. TPU는 일반적으로 이소시아네이트 및 쇠연장체로 구성되어 있는 경질부와 폴리올로 구성되어 있는 연질부가 교대로 연결

<sup>†</sup> Corresponding Author. E-mail: [guehyun@gdsu.dongseo.ac.kr](mailto:guehyun@gdsu.dongseo.ac.kr)

된 블락 공중합체로서 경질부와 연질부는 서로 열역학적 비상용성에 의하여 마이크로 상분리 현상을 일으켜 각각 하드 도메인과 소프트 도메인을 형성한다.

폴리올레핀 고분자의 접착력이나 저온 충격강도를 향상시키기 위하여 폴리올레핀 고분자에 TPU를 블렌드한 연구는 많으나<sup>5</sup> TPU의 내마모도를 향상시키기 위한 연구는 많지 않은데, Hill 등은 광산자재 용도로 사용되는 TPU의 마모도를 상승하기 위하여 TPU에 PDMS를 2% 이내로 블렌드시 내마모도가 상승하는 것을 보고하였다.<sup>67</sup> 하지만 마찰계수가 감소하여 내슬립성이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 또한 최근 Wang 등은 EPDM (ethylene-propylene-diene monomer) 고무 자체는 인장강도가 TPU보다 작지만 TPU에 EPDM이 8 wt% 블렌드 되었을 때 TPU 단독일 때보다 인장강도와 신율이 증가하는 것을 보고하였다.<sup>8</sup> 비록 Wang의 연구에서는 내마모도 연구는 이루어지지 않았지만 기계적물성 중 내마모도와 가장 상관관계가 있는 물성으로 알려진 인장강도와 신율의 증가로 볼 때, EPDM 블렌드시 TPU의 내마모도 향상이 기대된다는 데 착안하여, 본 연구에서는 TPU에 EPDM 또는 BR (polybutadiene rubber)을 블렌드하여 경도 75A이하에서도 TPU보다 내마모성, 마킹성 그리고 습윤 내슬립성이 더 좋은 블렌드를 개발하는 연구를 진행하였다.

## II. 실험

### 1. 재료 및 TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드 제조 방법

이 연구에서 사용된 TPU(경도 77 (shore A), 비중 1.18)는 동성 하이캡사에서 공급받은 상품명 Neothane 5075A 를 사용하였고, 경질부 함량이 22.3 wt%인 폴리에스테르계 TPU이다. EPDM 고무(ethylene 70 wt%,  $ML_{1+4}(125^{\circ}C)$  53, 비중 0.87)는 금호석유화학사에서 구입한 상품명 570P를 사용하였다. 또한 BR 고무(cis-1,4 content 96 wt%,  $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$  55, 비중 0.91)는 금호 석유화학사에서 구입한 상품명 KBR01을 사용하였다. TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드는 Kneader (Irie HhoKai사, Model PBV-03)를 사용하여 100/0, 90/10, 80/20, 0/100 중량비로 제조되었다. Kneader 배합 조건은 Chamber 온도 160 °C, Rotor 20 rpm, 배합시간 12분으로 모두 동일하게 적용되었다. 제조된 배합물들의 시험 시편은 160°C에서 5분 동안 유압프레스를 이용하여 제조되었다.

### 2. 특성 측정

내마모성은 NBS 마모 시험기(Daesung Tester, NBS Abrasion Tester)를 사용하여 KS M6625에 준하여 일정한 속도로 회전하는 연마지가 부착된 드럼위에 두께 6.3 mm, 한변의 길이가 25.4 mm인 정사각형 시편 3개를 마찰시켜 내마모성을 평가하

였다. NBS 내마모도는 아래의 식으로 계산되었다.

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

R1 = 시편이 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수

R2 = 마모용 기준 시편(RMA)이 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수

내슬립특성은 friction tester (LLOYD Instruments)를 사용하여 ASTM D1894에 준하여 측정하였다. 습윤 상태의 평가를 위해 시험 바닥면인 유리면에 수분을 충분히 도포하여 측정하였으며 동적마찰계수는 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{동적마찰계수} = \frac{W}{B}$$

여기서 B는 sled의 움직임을 지속하기 위한 평균 힘이고 W는 그래프로 나타낸 sled의 무게이다.

인장 물성은 두께가 0.8 mm가 되도록 제조된 각 5개의 시편에 대하여 크로스 헤드 속도를 분당 500 mm의 속도로 하여 만능시험기(Universal Testing Machine, Instron model 4466)를 이용하여 측정 후 평균값을 취하였다. 경도측정은 KS M6518에 따라 ASKER사의 Shore A 경도계를 사용하여, 시편당 5 point를 측정하여 평균값을 구하였다. 시편의 비중을 측정하기 위하여 ASTM D792에 따라, 비중계(ALFA Mirage model SD-200L)를 사용하여 비중을 측정하였다.

시편의 열적 성질은 dynamic mechanical analyzer (DMA, TA Instrument 2980)를 사용하여 1Hz에서 측정하였다. 질소기체 분위기에서 승온속도는 3 °C/min으로 측정되었다. 마킹성은 마킹특성을 쉽게 확인할 수 있도록 300 mm/sec 속도로 시편을 20 cm 거리동안 20 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 점정 아크릴 판에 마찰한 후 표면을 디지털 카메라로 촬영하여 평가하였다.

## III. 결과 및 고찰

Figure 1과 2는 각각 TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드의 EPDM과 BR 조성에 따른 NBS 내마모도 변화를 보여주고 있다. NBS 내마모도 값이 클수록 더 우수한 내마모성을 나타낸다. TPU의 NBS 내마모도는 500%로서 EPDM의 NBS 내마모도 52%와 BR의 NBS 내마모도 78%보다 훨씬 더 큰 값을 가지지만, EPDM과 BR의 조성비가 10%인 경우 TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드가 TPU보다 더 높은 NBS 내마모도를 나타낸다. 특히 TPU/BR 블렌드에서 BR의 조성비가 10%인 경우 TPU의 NBS 내마모도 값보다 약 2배 정도의 값을 보여준다. 하지

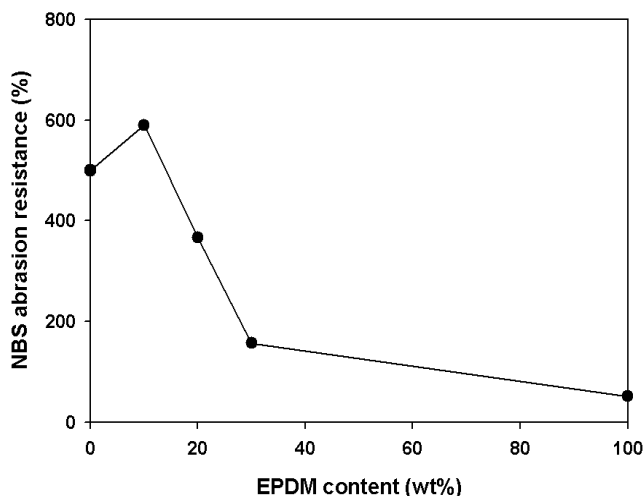


Figure 1. NBS abrasion resistance of TPU/EPDM blends.

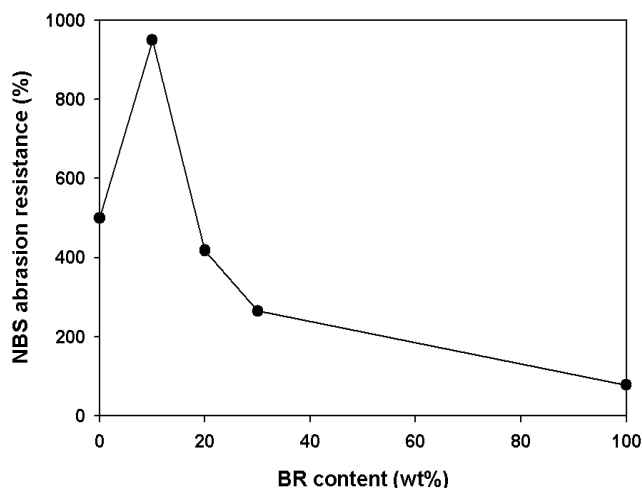


Figure 2. NBS abrasion resistance of TPU/BR blends.

Table 1. Tensile Modulus of TPU/EPDM and TPU/BR Blends

Blends	Modulus (MPa)	Blends	Modulus (MPa)
TPU/EPDM (100/0)	32.8	TPU/BR (100/0)	32.8
TPU/EPDM (90/10)	47.1	TPU/BR (90/10)	37.8
TPU/EPDM (80/20)	27.8	TPU/BR (80/20)	28.2
TPU/EPDM (70/30)	22.8	TPU/BR (70/30)	20.6

만 EPDM과 BR의 조성이 더 증가하면 TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드의 NBS 내마모도는 감소한다. BR의 경우는 내마모 특성이 우수한 고무로 알려져 있고 본 연구에서도 NBS 내마모도가 EPDM보다 더 우수하므로 TPU/BR 블렌드가 TPU/EPDM 블렌드보다 더 우수한 NBS 내마모도 특성을 보여주고 있다.

내마모도와 기계적 물성의 상관관계에 대한 많은 연구가 있었고 그 중 Ratner 등에 의해 고분자의 마모속도는 인장강도와 파단신율의 곱에 반비례한다는 발표<sup>9</sup> 이후 많은 연구자에 의해 이러한 상관관계가 다양한 고분자에 대해서 존재한다는 것이 보고되었다.<sup>10</sup> 본 연구에서도 Figure 3과 4에서 볼 수 있는 것처럼 비록 EPDM과 BR의 인장강도는 TPU보다 훨씬 작지만 TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드에서 EPDM과 BR의 조성비가 10%인 경우 각각 블렌드의 인장강도와 파단신율이 TPU의 인장강도와 신율보다 더 큰 것을 알 수 있다. 따라서 이 조성에서의 블렌드의 예기치 않은 인장강도와 신율의 증가가 NBS 내마모도 상승의 요인일 수 있다. 하지만 EPDM과 BR의 조성이 더 증가하면 인장강도와 신율 모두 감소하였고 NBS 내마모도도 감소하였다. 또한 Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 블렌드의 인장 모듈러스도 EPDM과 BR의 조성이 각각 10%일 때 TPU

의 인장 모듈러스보다 더 상승하고 EPDM과 BR의 조성이 더 증가하면 감소하는 것을 알 수 있다.

TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드의 경우 두 블렌드 모두 EPDM과 BR의 조성에 따라서 NBS 내마모도와 인장관련 물성의 변화가 유사한 경향성을 보여준다. 특히 EPDM과 BR 모두 NBS 내마모도와 인장관련 물성이 TPU보다 낮은데도 불구하고, EPDM 또는 BR이 10% 투입시 일어나는 NBS 내마모도와 인장관련 물성 증가는 TPU 자체의 구조 변화가 일어났을 가능성을 보여 주고 있다.

TPU는 마이크로 상분리가 완벽해 하드 도메인과 소프트 도메인이 각각 경질부와 연질부만으로 이루어지는 경우 최고의 기계적 물성을 나타내는 것이 잘 알려져 있다. 따라서 마이크로 상분리 정도가 클수록 기계적 물성은 증가한다.<sup>11-13</sup> 하지만 경질부와 연질부 사이의 인력과 공간 장에 때문에 완벽한 마이크로 상분리는 일어나기가 어렵다. 따라서 실제적으로는 일부 경질부가 소프트 도메인에 또한 일부 연질부가 하드 도메인에 존재하게 된다. 경질부가 더 경직할수록, 연질부가 더 부드러울수록 마이크로 상분리가 더 잘 일어나고, 마이크로 상분리 정도가 클수록 연질부의 Tg는 감소한다.<sup>13,14</sup>

EPDM 또는 BR의 블렌드에 따른 TPU 연질부의 Tg변화가 DMA를 가지고 측정되었고 Table 2에 나타나 있다. 고분자 사슬의 relaxation은 에너지 손실의 최대값과 관련 있기 때문에 손실 탄성률(E'')의 피크온도는 유리전이온도(Tg)에 해당하고 TPU의 경우 상온 이하에서 관찰되는 E''의 피크온도는 TPU의 연질부 Tg에 해당한다.<sup>13,15</sup> TPU의 연질부 Tg는 -33.4 °C이고 EPDM이 조성이 10%일때 블렌드에서 TPU의 연질부 Tg는 -34.4 °C로서 Tg가 감소하지만 EPDM 조성이 20과 30%일때는 블렌드에서 TPU의 연질부 Tg에 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 참고로 EPDM과 BR의 Tg는 각각 -37.8 °C와 -86.4 °C였다.

**Table 2. Glass Transition Temperatures of Soft Segment of TPU for TPU/EPDM and TPU/BR Blends**

Blends	Tg (E" peak temperature)	Blends	Tg (E" peak temperature)
TPU/EPDM (100/0)	-33.4	TPU/BR (100/0)	-33.4
TPU/EPDM (90/10)	-34.4	TPU/BR (90/10)	-34.0
TPU/EPDM (80/20)	-33.6	TPU/BR (80/20)	-33.4
TPU/EPDM (70/30)	-33.4	TPU/BR (70/30)	-33.5

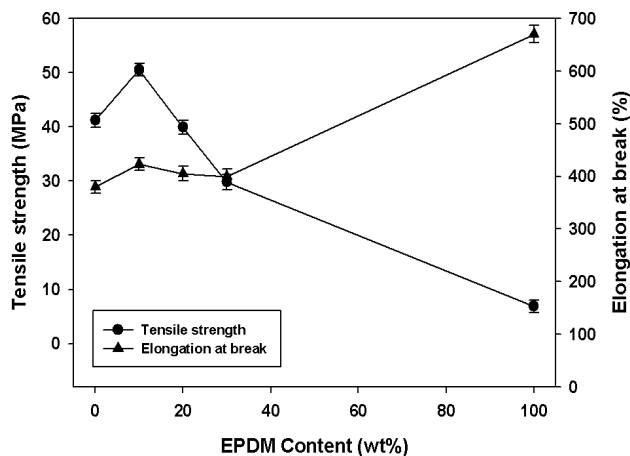
따라서 TPU/EPDM 블렌드에서 EPDM의 조성이 10%일때는 유연하고 비극성인 EPDM이 극성이 강하고 강직한 TPU의 경질부와는 상용성이 없고 극성이 약하고 유연한 TPU의 연질부와 상용성이 있어 연질부가 더 부드러워진 결과 마이크로 상분리가 더 잘 일어나, 연질부의 Tg가 -34.4 °C로 감소된다. 하지만 EPDM 조성이 20, 30%가 되면 EPDM의 투입량 증가에 의하여 상용성이 나빠져서, 블렌드에서 TPU 연질부의 Tg에 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이결과는 EPDM이 비극성이면서 유연하기 때문에 TPU에 소량 블렌드 되었을 때 극성이 강한 TPU의 경질부와는 상용성이 없고 극성이 비교적 약한 연질부와는 상용성이 있다는 Wang 등의 연구와 유사한 결과를 보여 주고 있다.<sup>8</sup> 따라서 EPDM 자체의 NBS 내마모도와 인장물성은 TPU보다 좋지 않지만 EPDM 조성이 10%일때 블렌드의 NBS 내마모도와 인장물성이 TPU보다 상승하는 것은 TPU의 마이크로 상분리 정도가 더 커져서 일어나는 물성 상승 결과일 수 있다.

TPU/BR 블렌드도 TPU/EPDM 블렌드와 유사하게 BR의 조성이 10%일때 TPU/BR 블렌드에서 TPU의 연질부 Tg는 -34

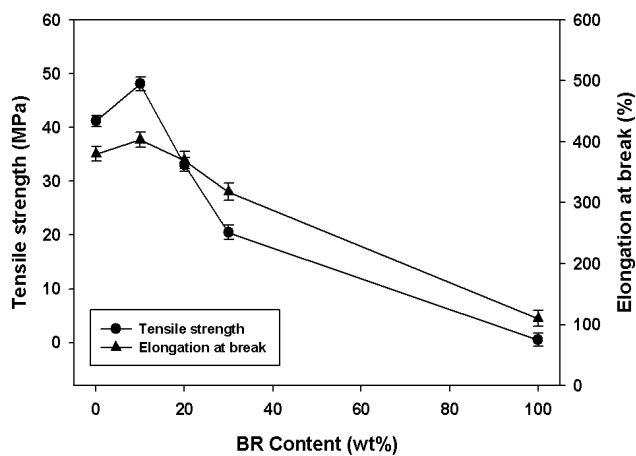
°C로서 Tg가 감소하지만 BR 조성이 20과 30%일때는 블렌드에서 TPU의 연질부 Tg에 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 TPU/BR 블렌드의 경우도 TPU/EPDM 블렌드와 마찬가지로 BR 자체의 NBS 내마모도와 인장물성은 TPU보다 좋지 않지만, BR 조성이 10%일때 블렌드의 NBS 내마모도와 인장물성이 TPU보다 상승하는 것은 TPU의 마이크로 상분리 정도가 더 커져서 일어나는 물성 상승 결과일 수 있다.

TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드의 마킹성을 테스트하였다. TPU가 열경화성 고무를 대체하지 못하는 이유 중 하나는 바닥 표면이 매우 매끈한 경우 마찰시 바닥 표면에 자국이 남는 마킹(marking)이 발생하는 문제 때문이다. Figure 5에서 볼 수 있는 것처럼, TPU의 경우 바닥 표면에 시편이 마찰 된 후 많은 자국이 남아 마킹성이 좋지 않은 것을 알 수 있다. EPDM과 BR이 첨가되면 마킹성이 향상되는 것을 알 수 있다. 특히 BR의 경우는 마킹 자국을 거의 남기지 않아 마킹성이 크게 향상된 것을 알 수 있다. 본 연구에서 마킹성 조사시 샘플을 아크릴 고분자 판위에서 마찰하므로 adhesive wear가 중요한 마모 메카니즘이 될 것이고 따라서 아크릴과 인력이 적은 비극성 고무인 EPDM과 BR이 블렌드되면 adhesive wear가 감소되어 마킹성이 향상되는 것으로 추측된다.

블렌드의 내마모도, 인장물성 그리고 마킹성을 고려시 TPU/EPDM (90/10)과 TPU/BR (90/10) 블렌드가 신발 걸창으로 사용되기에 가장 적절한 것을 알 수 있다. 하지만 신발 걸창으로 사용하기 위해서는 경도와 비중 그리고 습윤시의 내슬립성도 중요하므로 TPU/EPDM (90/10)과 TPU/BR (90/10) 블렌드의 경도와 비중 그리고 습윤시의 내슬립성이 TPU와 비교하여 조사되었다. EPDM과 BR의 경도와 비중은 TPU보다 낮기 때문에 Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 TPU/EPDM (90/10)과 TPU/BR (90/10) 블렌드는 경도와 비중 모두 TPU보다 감소하는 것을 알 수 있다. 경도가 낮아지면 착화감이 좋아지고 비중



**Figure 3.** Tensile strength and elongation at break of TPU/EPDM blends.



**Figure 4.** Tensile strength and elongation at break of TPU/BR blends.

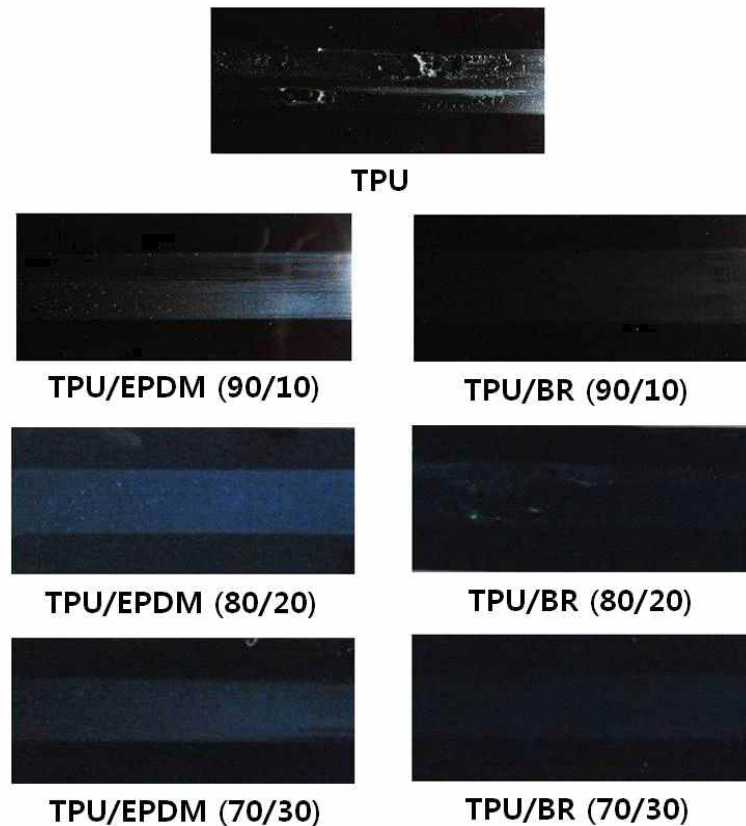


Figure 5. Marking characteristics of TPU/EPDM and TPU/BR blends.

이 낮아지면 더 가벼운 신발 깔창 제조가 가능하다. 일반적으로 TPU는 습윤 상태에서의 내슬립성이 나쁜 것으로 알려져 있다. 내슬립성 평가에 많이 사용되는 동적 마찰계수의 습윤 상태에서의 값이 Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 TPU/EPDM (90/10)과 TPU/BR (90/10) 블렌드의 경우 TPU보다 증가하여 습윤 상태에서의 내슬립성이 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 3. Hardness, Specific Gravity and Wet Coefficient of Kinetic Friction for TPU/EPDM (90/10) and TPU/BR (90/10) Blends

Blends	Hardness (A type)	Specific gravity	Coefficient of kinetic friction (wet)
TPU (100)	77	1.19	0.21
TPU/EPDM (90/10)	75	1.14	0.40
TPU/BR (90/10)	71	1.15	0.35

#### IV. 결 론

본 연구에 의하면 EPDM과 BR 자체는 내마모도와 인장물성이 TPU보다 나쁘지만 TPU에 EPDM 또는 BR이 적정 조성 (10 wt%)이 투입되었을 때는 TPU보다 내마모도와 인장 물성이 모두 상승한다는 것을 알 수 있다. EPDM 또는 BR이 적정 조성 이상 투입될 때는 내마모도와 인장 물성 모두 감소하였다.

TPU/EPDM과 TPU/BR 블렌드에서 EPDM과 BR의 조성이 각각 10%일 때는 유연하고 비극성인 EPDM 또는 BR이 극성이 약하고 유연한 TPU의 연질부와 상용성이 있어 연질부가 더 부드러워진 결과 마이크로 상분리가 더 잘 일어나 내마모도와 인장물성이 상승하는 것으로 보인다. 마이크로 상분리도의 증가는 TPU 연질부의 Tg 감소로 확인이 되었다. 마킹성의 경우는 EPDM과 BR이 블렌드 되었을 때 향상되는 것이 관찰되었고 특히 BR의 경우가 우수하였다.

TPU/EPDM (90/10)과 TPU/BR (90/10) 블렌드의 경우 착화감이 좋은 경도 75이하이면서 TPU보다 내마모성, 인장물성, 마킹성, 습윤시의 내슬립성이 우수하고, 비중도 TPU보다 작아 더 가벼운 깔창 개발이 가능하여, 가공 공정 없이 TPU 블렌

드를 신발 걸창에 이용할 수 있을 것으로 예상되어진다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 “산업기술연구기반조성사업 (산업융합기반구축사업)”의 지원으로 수행된 결과입니다. 마킹성 테스트에 도움을 주신 한국신발피혁연구원 전준하 선임 연구원에게 감사드립니다.

### Reference

1. P. Potschke, K. Wallheinke, H. Fritsche, and H. Stutz, "Morphology and Properties of Blends with Different Thermoplastic Polyurethanes and Polyolefins", *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 749 (1997).
2. E. G. Bajsic, I. Smit, and M. Leskovic, "Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene. I. Mechanical and Phase Behavior", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3980 (2007).
3. E. G. Bajsic, A. Pustak, I. Smit, and M. Leskovic, "Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polypropylene. II. Thermal and Morphological Behavior", *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1378 (2010).
4. Y. Di, M. Kang, Y. Zhao, S. Yan, and X. Wang, "Morphology and Mechanical Properties of Blends of Thermoplastic Polyurethane and Polyolefins" *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 875 (2006).
5. G. T. Lim, M. H. Ju, D.-H. Kim, K. C. Song, and S.-U. Kim, "Morphology and Properties of PP/PU Blends Prepared by Compositional Quenching" *Elastomer*, **36**, 177 (2001).
6. D. J. T. Hill, M. I. Killeen, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, D. ST. John, and A. K. Whittaker, "Development of Wear-Resistant Thermoplastic Polyurethanes by Blending with Poly(dimethyl siloxane). I. Physical Properties" *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1757 (1996).
7. T. Bremner, D. J. T. Hill, M. I. Killeen, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, D. ST. John, and A. K. Whittaker, "Development of Wear-Resistant Thermoplastic Polyurethanes by Blending with Poly(dimethyl siloxane). II. A Packing Model" *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 939 (1997).
8. X. Wang, and X. Luo, "A Polymer Network Based on Thermoplastic Polyurethane and Ethylene-propylene-diene Elastomer via melt blending: Morphology, Mechanical Properties, and Rheology" *Eur. Polym. J.*, **40**, 2391 (2004).
9. S. N. Ratner, I. I. Farberoua, O. V. Radyukeuich, and E. G. Lure, "Correlation between Wear Resistance of Plastics and Other Mechanical Properties" *Soviet Plastics*, **7**, 37 (1964).
10. B. Briscoe, "Wear of Polymers: an Essay on Fundamental Aspects" *Tribol. Int.* **14**, 231 (1981).
11. J. I. Mardel, A. J. Hill, K. R. Chynoweth, M. E. Smith, C. H. J. Johnson, and T. J. Bastow, "An Investigation of the Morphology-Wear Performance Relationships in Polyetherpolyurethane Thermoplastic Elastomers" *Wear*, **162**, 645 (1993).
12. R. A. Assink, and G. L. Wilkes, "Study of Domain Structure in Linear and Crosslinked Polyurethanes Using Pulsed Proton NMR" *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3689 (1981).
13. J. A. Miller, S. B. Lin, K. K. S. Hwang, K. S. Wu, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, "Properties of Polyether-Polyurethane Block Copolymers: Effects of Hard Segment Length Distribution" *Macromolecules*, **18**, 32, (1985).
14. C. G. Seefried Jr, J. V. Koleske, and F. E. Critchfield, "Thermoplastic Urethane Elastomers. I. Effects of Soft-segment Variations" *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2493, (1975).
15. Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, "Multiphase Structure of a Segmented Polyurethane: Effects of Temperature and Annealing" *Macromolecules*, **25**, 7365, (1992).