

그래핀을 코팅한 폴리우레탄 폼의 전기적 특성과 연소성

최병주* · 임 호* · 정한모†^{ORCID}

울산대학교 화학과, *(주)피유란

(2017년 12월 14일 접수, 2018년 1월 16일 수정, 2018년 1월 16일 채택)

Electrical Properties and Flammability of Graphene-coated Polyurethane Foam

Byeong Ju Choe*, Ho Lim*, and Han Mo Jeong†^{ORCID}

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

*Pyuran Co., Ltd., Ulsan Techno-Park, Ulsan 44412, Korea

(Received December 14, 2017; Revised January 16, 2018; Accepted January 16, 2018)

초록: 연질 폴리우레탄(flexible polyurethane, FPU) 폼에 열환원법으로 제조한 그래핀(thermally reduced graphene, TRG)을 poly(vinyl chloride)를 고착제로 사용하여 코팅하고, 전기적 성질, 그리고 난연성의 변화를 조사하였다. 코팅된 TRG의 양이 증가함에 따라 표면 저항이 감소하여, FPU 폼 100부 대비 2부(2 phr)의 TRG가 코팅된 경우 $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르러 일정한 값을 유지하였다. 전자파 차폐 효율(EMI SE) 역시 코팅된 TRG의 양에 따라 향상되어, 코팅된 TRG 양이 15~20 phr 부근인 경우, $167 \text{ dB cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 근처의 specific EMI SE 값이 발현하였다. 그리고 코팅된 TRG 양이 10 phr 이상인 경우 자소성이 관찰되었다.

Abstract: Thermally reduced graphene (TRG) was coated on flexible polyurethane (FPU) foam using poly(vinyl chloride) (PVC) as a binder, and its electrical properties and flame retardancy were investigated. As the amount of coated TRG increased, the surface resistivity decreased. When TRG/PVC ratio was fixed at 75/25, surface resistivity reached a constant value of $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ when 2 parts of TRG (2 phr) was coated on 100 parts of FPU foam. The electromagnetic shielding efficiency (EMI SE) also enhanced with the amount of coated TRG, and when the amount of coated TRG was in the vicinity of 15 to 20 phr, it exhibited a specific EMI SE around $167 \text{ dB cm}^2 \text{ g}^{-1}$. The coated TRG reduced the flammability of FPU foam. Self-extinguishing was observed when the amount of coated TRG reached 10 phr, and the TRG amount needed for self-extinguishing was reduced when the amount of PVC, used as a binder, increased.

Keywords: polyurethane foam, coating, graphene, electrical properties, flammability.

서 론

고분자 물질은 용도에 필요한 물성을 적절하게 발현하며, 효율적 공정에서 경제적으로 제조 가공할 수 있으므로, 우리 생활의 여러 가지 용도에서 필수적으로 사용되고 있다. 하지만, 대부분의 고분자 물질은 표면저항이 $10^8 \sim 10^{12} \Omega \text{ square}^{-1}$ 범위로 전기 전도성이 없어 정전기가 발생하는 문제, 그리고 전자파를 차폐할 수 없는 문제가 있다. 또 쉽게 불이 붙으므로 화재 위험성이 있다.¹ 이러한 문제점들은 전도성 물질, 난연제 등을 고분자와 혼합하여 개선할 수 있으나, 다량의 첨가제가 투입되는 경우 고분자 재료 고유한 물성이 저하되는 문제가 발생한다. 하지만, 표면적이 큰 나노물질은 소량혼합하여도 전기전도성, 난연성, 차단성 등을 효과적으로 향상시

킬 수 있어, 나노복합재료의 설계 및 성능 향상에 관한 심도 있는 연구 결과들이 보고되고 있다.²⁻⁷

또한 기존의 난연제에는 할로젠, 인 등 환경 규제 물질들이 포함되어 있으므로, 이들의 사용을 최소화하면서 고분자 재료에 난연성을 부여할 필요가 있으며, 이에 대한 해결책으로 그래핀을 바탕으로 한 나노 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰

고분자의 개질에 다량으로 사용하는 그래핀은 흑연을 원료로 하여 제조하는 것이 경제적이다. 흑연은 그래핀이 3.35 \AA 의 일정한 층간 간격으로 쌓여 있는 물질이므로, 각 층을 기계적 방법으로 분리하면 그래핀을 얻을 수 있다. 그러나 이 방법은 생산성이 좋지 못해 대량의 그래핀 제조에 적용하기에는 경제성이 부족하다.

대량의 분말 상 그래핀을 제조하는 경제적인 방법은, 흑연을 산화하여 그래핀옥사이드(GO)를 제조하고 이를 열환원시키는 방법이다.^{11,12} GO에 부착된 산소를 포함하는 관능기들은

†To whom correspondence should be addressed.
handamiri@hanmail.net, ORCID[®] 0000-0001-9148-6357
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

비산화성 분위기의 높은 온도에서 열분해되어 CO₂로 탈리되고, 발생된 CO₂에 의한 층간 압력에 의해 열환원된 GO, 즉 그래핀의 각 층이 박리된다. 그러므로 GO를 비산화성의 높은 온도 분위기에 투입하면 열환원이 일어나면서 각 층이 박리되어 그래핀이 얻어진다. 이 방법은 GO 분산을 위한 용매를 사용하지 않으므로 경제적, 그리고 친환경적이다. 또 분산 매질이 없으므로 생성된 그래핀의 재결합도 최소화된다. 이러한 열환원법으로 제조한 그래핀(thermally reduced graphene, TRG)은 보통 수 개의 그래핀 층이 겹쳐 있는 few-layer 그래핀으로, 표면적이 300~1500 m² g⁻¹ 수준이다. 또 열환원법으로 제조한 그래핀에는 에폭시기, 히드록실기 등 산소를 포함하는 극성기들이 일부 잔존하므로, 극성이 있는 고분자, 용매 등에 별도의 개질없이 곧바로 분산시킬 수 있는 장점이 있다.^{13,14}

최근에는 그래핀을 고분자와 혼합하는 대신 고분자 재료 표면에 코팅하여, 고분자 고유의 물성과 형상을 손상하지 않는 비파괴적인 방법으로 고분자 재료에 새로운 기능을 부여하는 방안에 대한 관심이 증가하고 있다. 그래핀은 두께가 얇고 판상이므로 이러한 용도에 응용하기에 적합하다.^{15,16}

열린 셀 구조의 발포 폼들은 내부까지 용이하게 코팅할 수 있으므로, 넓은 면적을 효율적으로 코팅하여 개질할 수 있는 장점이 있다. 따라서 발포 폼, 특히 폴리우레탄 발포 폼에 그래핀을 코팅하여 전도성, 난연성 등 기능을 추가하는 연구는 최근 몇몇 연구자들에 의해 선도적으로 연구되어 보고된 바 있다. H. Pan 등은 GO와 고착제(binder)를 여러 층으로 순차적으로 폴리우레탄 폼에 코팅한 후에 코팅된 GO를 그래핀으로 환원한 후 난연 효과를 평가하였다.¹⁷ 또 H. Wei 등은 GO를 화학적 방법으로 환원하여 제조한 그래핀을 ionic liquid에 분산하여 폴리우레탄 폼에 코팅한 후, ionic liquid를 고분자로 증합한 후 난연 효과를 평가하였다.¹⁸ 그리고 B. Shen 등은 별도의 고착제 없이 GO를 폴리우레탄 폼에 코팅한 후 화학적 방법으로 환원하고, 전자파 차폐 효과를 평가하였다.¹⁹

본 연구에서는 증합되어 있는 고분자 물질을 고착제로 활용하여, 공업적 다량 제조가 가능한 열환원 방법으로 제조한 그래핀을 폴리우레탄 폼에 코팅하였다. 즉, 난연성이 있는 폴리염화비닐(PVC)을 고착제로 하여 그래핀을 폴리우레탄 폼에 물리적으로 코팅하고, 난연성, 표면저항, 그리고 전자파 차폐 효과 등을 평가하였다. 이러한 방법은 코팅 후 추가의 별도 공정들, 즉 GO를 사용하는 경우와 같은 환원 공정, 단량체를 사용하는 경우의 증합공정 등이 필요하지 않다는 장점이 있다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용한 연질 폴리우레탄 폼(flexible polyurethane(FPU) foam)은 밀도가 0.024 g cm⁻³이고, 열린 셀(open cell)이 98% 이상인 세립 TTC 제품을 제공받아 사용하였다. 그래핀(TRG)은 스탠다드 그래핀(대한민국, 울

산)에서 제조한 rGO-V20(BET로 측정된 표면적; 280~330 m² g⁻¹)을 구매하여 사용하였고, 폴리염화비닐(PVC, 분자량; ~48000)은 시그마-알드리치에서 구매하여 사용하였다. 테트라하이드로퓨란(THF)은 에스케이-케미칼사 제품을 사용하였다.

코팅액의 제조. 본 실험에서 사용한 코팅액은 TRG와 PVC를 THF에 분산 혹은 용해하여 제조하였다. 즉, PVC를 THF 용해시키고, TRG를 첨가한 후 10분간 6500 rpm으로 교반하여 분산하였다. 이어서, 출력 55 W, 주파수 28 kHz의 초음파 장치(100HT, Shinhan)를 사용하여, 10분씩 4회, 총 40분간 상온에서 초음파를 부가하여 TRG의 분산 정도를 향상시켰다. TRG와 PVC의 무게 비는 100/0, 95/5, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 등으로 조절하였고, 분산매인 THF는 TRG와 PVC를 합한 무게의 100배를 사용하였다.

코팅된 연질 폴리우레탄 폼의 제조. TRG와 PVC가 코팅된 FPU 폼은 딥-코팅(dip-coating) 방법으로 제조하였다. 즉, 125×45×10 mm 크기의 FPU 폼을 코팅액에 1분 정도 담구었다 꺼내고, 70 °C 오븐에서 30분간 건조하였다. 코팅량은 디핑(dipping)-건조를 반복하는 횟수로 조절하였다. 최초 1회 디핑-건조 시 FPU 폼 100부 당 약 4~6부(4~6 phr)의 TRG와 PVC가 코팅되었다. 본 논문에서 사용되는 시료명은 코팅된 양과 조성을 알 수 있게 명명하였다. 예를 들면 FPU-29.42-75/25는 FPU 폼 100부 당 29.42부(29.42 phr)가 코팅되었으며, 코팅된 막 중 TRG/PVC 무게 비는 75/25임을 나타낸다.

측정. FPU 폼의 표면 형상은 정전기 방지를 위해 백금으로 코팅한 뒤, 주사전자현미경(scanning electron microscope, FE-SEM, Zeiss, Supra35)으로 관찰하였다.

코팅된 FPU 폼의 표면저항은 parallel rails probe system (Simco, ST-3, 측정 가능 범위: 10⁴ to 10¹² Ω square⁻¹)을 이용하여 시편에 접촉시킨 후, 측정치가 안정화되는 약 10초 후의 값을 측정하였다. Electromagnetic interference(EMI) 차폐 효율(shielding efficiency, SE)은 전자파 차폐 평가 장비(EMI Test System, Rhode & Schwartz)를 사용하여, 200 MHz~1 GHz 범위의 주파수 대역에서, 두께 1 cm의 시편을 사용하여 ASTM D4935에 의거하여 측정하였다. 시편 지지대에 두께 10 mm, 지름이 약 33 mm의 원판형의 기준시편 1과 지름이 약 76 mm의 원판형으로 내부가 비어 있는 총 지름이 133 mm인 원판형의 기준시편 2를 동시(기준시편 2 내부에 기준시편 1을)에 거치하여, 수신전압(V₁)을 측정한다. 이어서 기준시편을 두께 10 mm, 지름이 약 133 mm인 원판형의 부하시편으로 바꾸어 수신전압(V₂)을 측정하였다. 전자파 차폐 효과는 각 측정 주파수 별로 식 (1)로 계산하였다.

$$SE(\text{dB}) = 20 \log \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

V₁: 차폐 재료가 존재하지 않을 때의 수신 전압

V₂: 차폐 재료가 존재할 때의 수신 전압

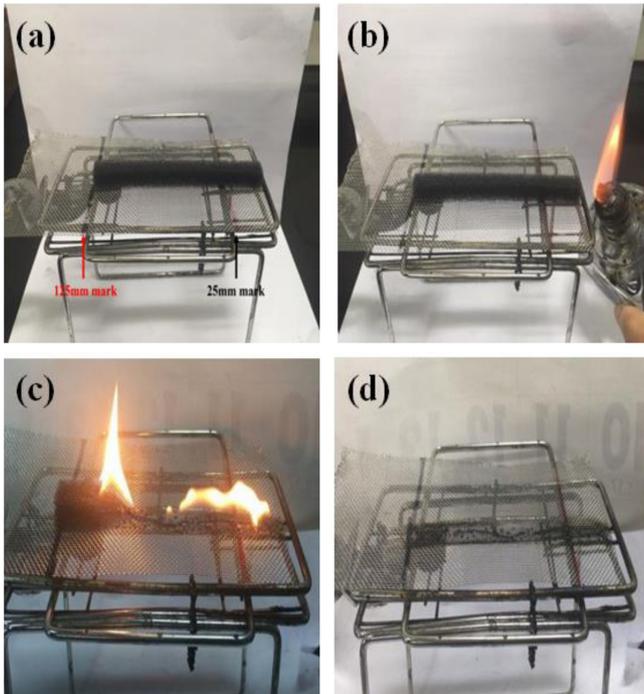


Figure 1. Photographs of horizontal burning test method; (a) ready to test; (b) just before ignition; (c) burning; (d) after combustion.

코팅된 FPU 폼의 난연성은 수평 연소법(horizontal burning test)으로 평가하였다(Figure 1). 즉, 수평 방향으로의 화염 전파 양상을 평가하기 위해 125×13×10 mm 크기의 시편을 준비하고, 길이가 30 mm 가량 되는 불꽃으로 한 쪽 시료 끝을 2초간 점화하였다. 시료 끝에 점화된 불꽃이 25 mm 표시선을 지날 때부터 125 mm 표시선에 이를 때까지의 시간을 측정하여 화염 전파 속도(burning rate, mm min⁻¹)를 계산하였다. 그리고 잔사물(residue)의 무게를 측정하여, 본래 시편 무게 대비 무게 감소율(weight loss, %)을 계산하였다. 화염 전파 속도와 무게 감소율은 3회씩 측정하고 평균값을 구하였다.

결과 및 토론

코팅막의 형상. FPU 자체, 그리고 그래핀/PVC 혼합물이 코팅 처리된 FPU의 표면형상을 주사전자현미경으로 관찰하여 Figure 2에 나타내었다. FPU 자체는 Figure 2(a)에 나타낸 바와 같이 표면이 매끈하면서 열린 셀 구조를 가지고 있음을 관찰할 수 있다. 이에 반해, FPU-4.49-25/75의 표면은 평평하게 코팅된 면과 그래핀이 엉켜있는 면이 함께 존재함을 볼 수 있으며(Figure 2(b)), 비슷한 코팅량에서 PVC 대비 그래핀의 양이 증가함에 따라 그래핀이 엉켜 존재하는 부위가 증가함을 볼 수 있다(Figure 2(c)-(e)). 한편, Figure 2(f)에는 FPU-21.74-50/50의 표면 형상을 나타내었는데, FPU-6.23-50/

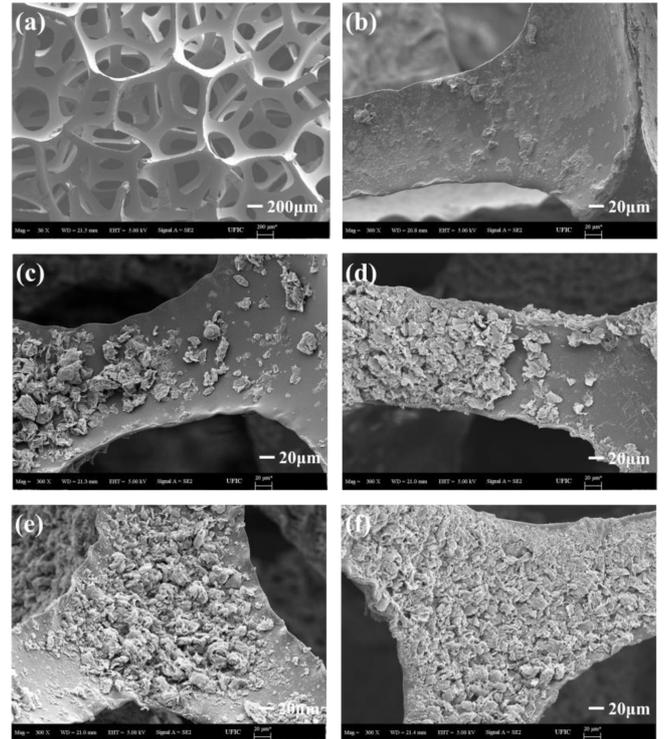


Figure 2. SEM images of flexible polyurethane foam coated with graphene/PVC mixture: (a) pristine FPU; (b) FPU-4.49-25/75; (c) FPU-6.23-50/50; (d) FPU-5.23-75/25; (e) FPU-6.14-100/0; (f) FPU-21.74-50/50.

50(Figure 2(c))에 비해 코팅된 양이 크게 증가하였음을 볼 수 있다.

전기적 특성. 일반적으로 전기전도성 물질을 얇게 코팅하는 경우 코팅량이 증가함에 따라 전기전도 경로가 효과적으로 형성되면서 표면 저항이 감소하다가 일정 코팅량 이상에서는 일정한 표면 저항이 유지된다.^{20,21} Figure 3에 코팅된 TRG/PVC 양(폼 100부당 코팅량, parts per hundred resin, phr)의 증가에 따른 FPU 폼의 표면저항 변화를 측정하여 나타내었다. TRG/PVC 비 값이 100/0인 경우 코팅량이 증가함에 따라 표면 저항이 감소하여 10⁴ Ω square⁻¹에 이르러 거의 일정한 값을 유지함을 볼 수 있다. TRG/PVC 비가 95/5인 경우는 앞의 100/0인 경우에 비해, 코팅량이 적은 경우에는 상대적으로 높은 표면 저항 값을 가지지만, 코팅량이 증가함에 따른 표면 저항의 감소가 더 빨리 일어남을 볼 수 있다. 또한 TRG/PVC 비 값이 75/25인 경우는 이보다도 더 빨리 표면저항의 감소가 일어난다. 이러한 결과는 TRG가 효과적으로 연결되어 전기전도 채널을 형성하기 위해서는 PVC의 고착제로서의 역할이 필요함을 보여준다. 하지만, TRG/PVC 비 값이 50/50, 25/75로 TRG 함량이 상대적으로 적은 경우는 코팅량 증량에 따른 표면저항 감소가 상대적으로 더디게 일어남을 볼 수 있으며, 이는 그래핀 양이 적어 효과적으로 전기

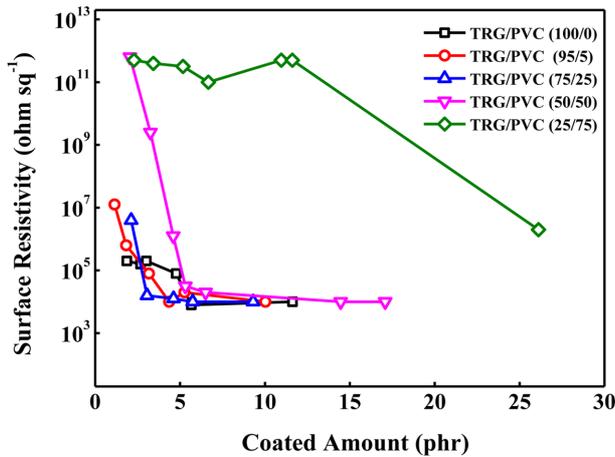


Figure 3. Change of surface resistivity of polyurethane foam by coating amount of graphene/PVC mixture.

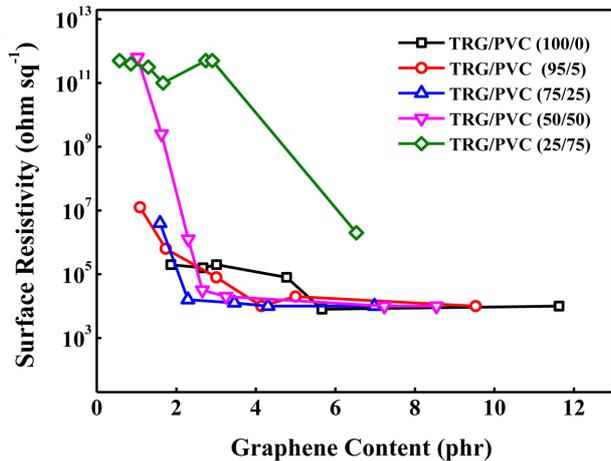


Figure 4. Change of surface resistivity of polyurethane foam by coating amount of graphene contained in graphene/PVC mixture.

전도 경로를 형성하지 못하기 때문으로 판단된다.

Figure 4에는 FPU 폼에 코팅된 TRG/PVC 중에 포함된 TRG의 양을 가로축으로 하여, TRG 양의 증가에 따른 표면 저항의 변화를 나타내었다. TRG/PVC 비가 75/25인 경우 TRG 양이 2 phr 조금 넘는 지점에서 표면저항이 $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르러 일정한 값을 유지함을 볼 수 있다. 이에 반해 TRG/PVC 비가 95/5인 경우는 TRG 양이 4 phr 부근에서, TRG/PVC 비가 100/0인 경우는 TRG 양이 6 phr 부근에서 표면저항이 $10^4 \Omega/\text{square}$ 에 이르러 일정한 값을 유지함을 볼 수 있다. 이러한 결과 역시 앞에서 기술한 바와 같이 TRG가 효과적으로 연결되어 전기전도 채널을 형성하기 위해서는 PVC의 고착제로서의 역할이 필요함을 보여준다. 하지만, TRG/PVC 비가 50/50인 경우는 TRG/PVC 비가 75/25인 경우보다 표면저항의 감소가 덜 효과적이며, TRG/PVC 비가 25/75인

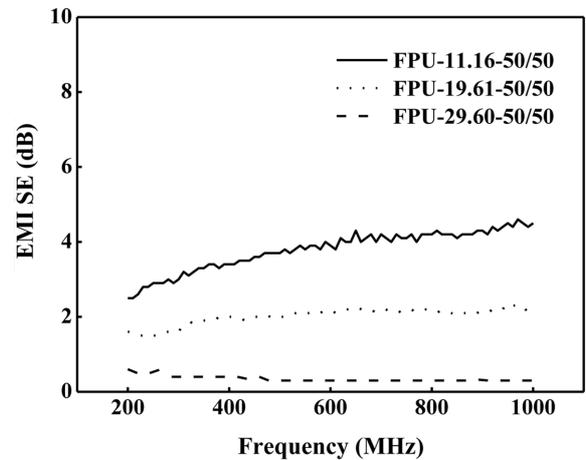


Figure 5. Effect of coating amount on EMI shielding efficiency at fixed graphene/PVC ratio of 50/50.

경우는 동일 TRG 양에서 표면저항의 감소가 훨씬 비효율적임을 볼 수 있다. 이상의 결과는 TRG 코팅에 의한 표면저항의 감소를 위해서는 과다하지 않은 소량의 고착제를 사용할 필요가 있음을 보여준다. 한편, Y. Ji 등은 GO를 비단 직포에 코팅한 후 화학적으로 환원하는 방식으로 그래핀을 코팅하는 경우, 코팅량이 8 wt% 정도 이르렀을 경우 $10^3 \Omega \text{ square}^{-1}$ 의 표면저항 값에 도달하고, 이후 추가의 코팅에도 거의 일정한 표면저항 값을 유지함을 관찰하였다.¹⁶ 한편, poly(ethylene-co-vinyl acetate)와 TRG를 용융 혼합한 경우는, 첨가한 TRG의 함량이 6 phr 이상 되어야 $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 수준의 표면저항 값을 발현하였다.²² 이러한 결과들과 비교해 볼 때, 본 실험의 방식은 그래핀을 활용한 고분자 물질의 표면저항의 감소에 비교적 효과적인 방법임을 알 수 있다.

Figure 5에는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 50/50으로 고정하고, 코팅량을 증가시키는 경우 전자파 차폐능(EMI SE)의 변화를 측정하여 나타내었는데, 코팅량이 증가함에 따라 차폐 능력이 증가함을 볼 수 있다. 또 전자파의 진동수가 증가할수록 차폐 정도가 약간 증가함을 볼 수 있다. 그리고 Figure 6에는 코팅된 양을 29 phr 부근으로 고정하고, 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 25/75로 변화시키는 경우 전자파 차폐 특성의 변화를 측정하여 나타내었는데, 코팅된 도막 중 TRG의 함량이 증가할수록 차폐능이 향상됨을 볼 수 있다. Figure 6에서 코팅된 그래핀 양이 15~20 phr인 경우, EMI SE가 약 4 dB 정도이고, 이 값을 고분자 복합재료 밀도와 두께로 나눈 specific EMI SE를 계산해 보면 $167 \text{ dB cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 이다(밀도가 다른 여러 가지 고분자 복합재료에서의 실험 결과들과 비교해 보기 위해).¹⁹ 그래핀 10 wt%을 고분자와 섞은 경우, specific EMI SE 값은 $70 \text{ dB cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 수준으로, 본 실험 결과보다 약간 낮은 차폐 효능이 보고된 바 있다.¹⁹ 하지만, 폴리우레탄 폼에 GO를 10 wt% 코팅한 후 화학적으

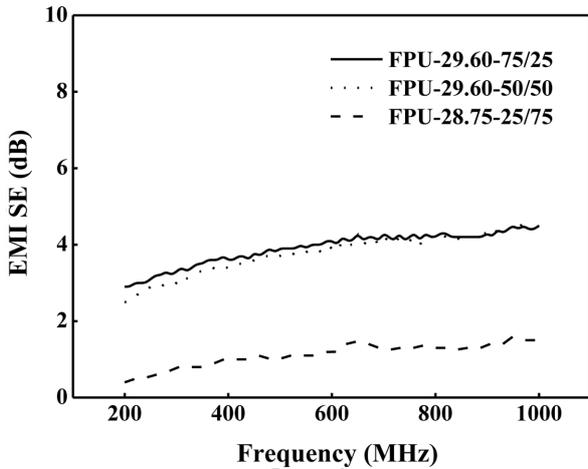


Figure 6. Effect of graphene/PVC ratio on EMI shielding efficiency at fixed coated amount of about 29 phr.

로 환원한 경우는 specific EMI SE 값이 $320 \text{ dB cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다.¹⁹ 이 후자의 결과는 GO를 코팅한 후 환원하는 것이, 제조된 그래핀을 코팅하는 것보다는 그래핀끼리 더 효과적으로 결합하여, 전자파 차폐가 더 효율적으로 이루어짐을 보여준다. 또한 그래핀을 비전도성의 고분자와 섞어서 코팅하는 경우, specific EMI SE의 큰 저하를 가져옴을 보여준다.

난연성. 코팅 처리가 되지 않은 FPU, 그리고 코팅된 양을 약 5 phr 부근으로 고정하고 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 변화시키는 경우 시편의 불타는 모양의 차이를 Figure 7에 비교하여 나타내었다. 코팅되지 않은 FPU는 화염이 이동함에 따라 시편이 액상으로 변하면서 두께가 감소하였고, 일부는 녹으면서 그물망 아래로 떨어지는 현상을 보였다(Figure 7(a)). 또 액상으로 변한 상태에서 잠시 동안 붉게 연소가 유지된 후 꺼졌다(Figure 7(a)에 붉게 달구어져 타고 있는 부위를 원으로 표기하였음). 이에 반해 FPU-5.35-100/0와 FPU-5.74-75/25(Figure 7(b)와 Figure 7(c))는 화염이 이동함에 따라 시편이 약간 수축되는 것을 제외하고는 큰 변화가 없이 화염이 시편 표면을 타고 이동하였다. 하지만, FPU-5.54-50/50와 FPU-6.32-25/75(Figure 7(d)와 Figure 7(e))의 경우는 화염이 이동함에 따라 시편이 일그러지고, 원으로 표시한 붉게 달구어져 타고 있는 면적 또한 넓었다. 또한 TRG가 없이 PVC만 코팅된 FPU-5.36-0/100(Figure 7(f))의 경우는, 화염이 이동함에 따라 시편이 서서히 녹는 듯이 내려앉았으나 액상으로 변하는 현상은 보이지 않았다. 그리고 화염이 진행되는 부분에서는 흰 연기가 발생하였다.

Figure 8에는 Figure 7의 연소 실험 결과 남은 잔사물의 모양을 나타내었다. 코팅되지 않은 FPU는 잔사물을 거의 남기지 않은 반면, FPU-5.35-100/0와 FPU-5.74-75/25(Figure 8(b)와 Figure 8(c))는 연소 전후의 시편 외관이 큰 차이가 없어

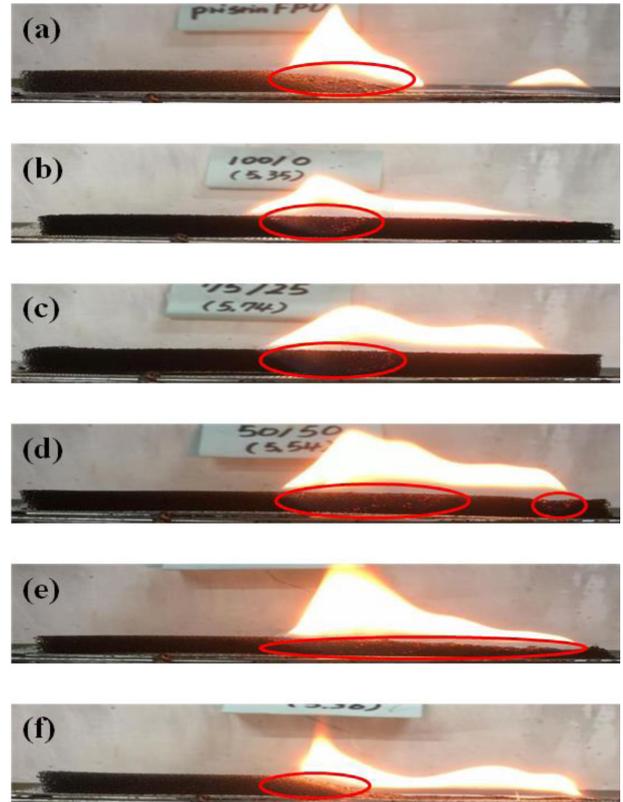


Figure 7. Burning shapes of (a) pristine flexible polyurethane foam; (b) FPU-5.35-100/0; (c) FPU-5.74-75/25; (d) FPU-5.54-50/50; (e) FPU-6.32-25/75; (f) FPU-5.36-0/100.

보였다. 이는 TRG가 내부로 연소가 진행되지 않도록 하면서 연소된 부분이 숯(char)을 형성하게 하기 때문으로 생각된다.^{16,23} 코팅된 그래핀/PVC 혼합물 중 TRG 양이 2.72 phr 인 FPU-5.54-50/50(Figure 8(d))은 연소 후에도 어느 정도 애초 외관을 유지하고 있으나, 이보다 그래핀 양이 적은 FPU-6.32-25/75는 애초 형상에서 크기가 크게 감소한 모양이다(Figure 8(e)). 이는 TRG는 탁월한 숯 형성 특성을 가지고 있으며²³ 애초 형상 유지를 위해서는 적어도 3 phr 정도 이상의 TRG가 코팅될 필요가 있음을 보여준다.

Figure 9에는 코팅된 양을 15 phr 부근으로 고정하고, 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 변화시킨 경우 시편의 불타는 모양을 나타내었다. FPU-15.95-0/100(Figure 9(d))을 제외한 FPU-16.35-75/25, FPU-15.16-50/50, FPU-13.89-25/75(Figure 9(a)~(c)) 모두 화염이 지나가면서 시편이 약간 수축되는 것을 제외하고는 시편 모양의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 화염의 높이 및 붉게 달구어져 연소되고 있는 부분의 면적은 코팅 중 TRG의 함량이 많을수록 줄어들었다. FPU-16.35-75/25는 화염의 높이가 가장 낮으며 시편 끝인 125 mm에 도달하지 못하고 도중에 스스로 소화되는 거동을 보였고, 이 소화된 위치를 Figure 9(a)

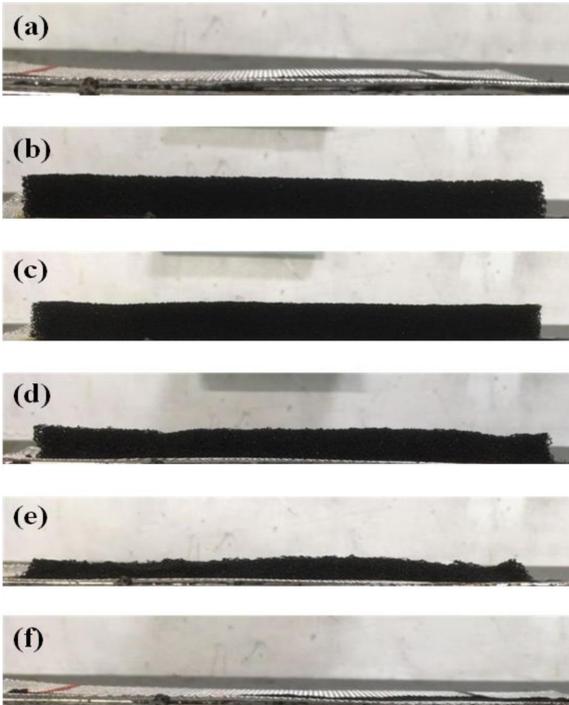


Figure 8. Post-burn images of (a) pristine flexible polyurethane foam; (b) FPU-5.35-100/0; (c) FPU-5.74-75/25; (d) FPU-5.54-50/50; (e) FPU-6.32-25/75; (f) FPU-5.36-0/100.

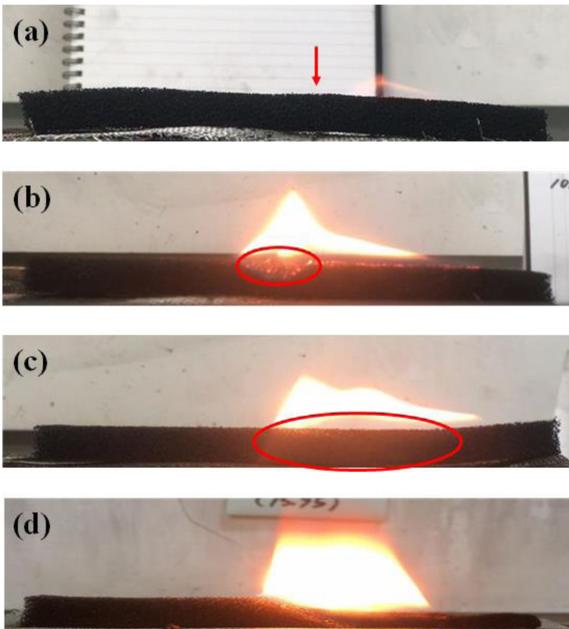


Figure 9. Burning shapes of (a) FPU-16.35-75/25; (b) FPU-15.16-50/50; (c) FPU-13.89-25/75; (d) FPU-15.95-0/100.

에서 화살표 표시로 나타내었다. 이 결과는 TRG/PVC 비가 75/25인 경우 코팅량이 16.35 phr, 그리고 코팅에 함유된 그

Table 1. The Minimum Coating Amount to Observe Self-extinguishing

TRG/PVC ratio	Coated amount (phr)	
	TRG/PVC	TRG
75/25	16.35	12.26
50/50	21.36	10.68
25/75	30.99	7.75

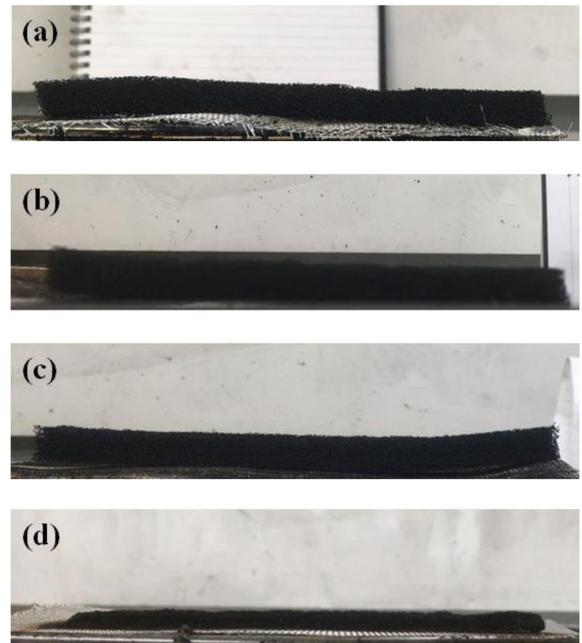


Figure 10. Post-burn images of (a) FPU-16.35-75/25; (b) FPU-15.16-50/50; (c) FPU-13.89-25/75; (d) FPU-15.95-0/100.

래핀 양이 12.26 phr인 경우 자소성이 발현됨을 보여준다 (Table 1).

Figure 10에는 Figure 9의 연소 실험 결과 남은 잔사물의 형상을 나타내었다. FPU-15.95-0/100(Figure 10 (d))과 FPU-5.36-0/100(Figure 8(f))를 비교해 보면 코팅된 PVC 양이 증가하면 연소 후 잔사물이 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 염소를 포함하고 있는 PVC 또한 연소를 억제하는 효과를 발현함을 보여준다.²⁴ FPU-16.35-75/25와 FPU-15.16-50/50, 그리고 FPU-13.89-25/75(Figure 10(a)-Figure 10(c))는 연소 후 시편 끝 부분이 약간 휘어지는 것 이외에는 연소에 의해 시편 외관의 큰 변화가 관찰되지 않았다.

Figure 11에는 코팅된 양을 30 phr 부근으로 고정하고, 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 25/75로 변화시키는 경우 불타는 모양을 비교하여 나타내었다. FPU-29.42-75/25, FPU-31.42-50/50, FPU-30.99-25/75, 3종 모두 화염 높이가 아주 낮고 희미하며, 화염이 시편 끝까지 도달하지 못하고 화살표 표시 부분에서 꺼지는 현상이 관찰되었다. 이 때

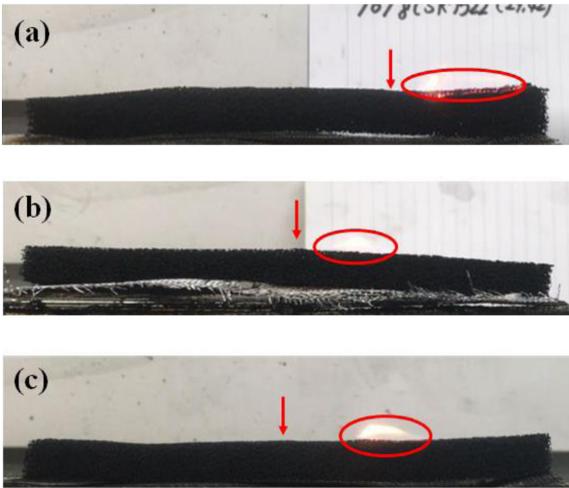


Figure 11. Burning shapes of (a) FPU-29.42-75/25; (b) FPU-31.42-50/50; (c) FPU-30.99-25/75.

화염이 꺼진 위치는 각각 40, 60, 65 mm로, 코팅 막 중 그래핀의 양이 많을수록 일찍 자소 현상이 관찰되었다. 연소 후 세 시료 모두 연소가 시작된 부분이 약간 휘어지는 것을 제외하고는 전반적으로 시편의 원래 외관이 유지되었다.

Figure 12에서는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25로 고정하고, 코팅 양을 증가시키는 경우 시편의 불타는 모양을 비교하여 나타내었다. 코팅량이 5에서 16 phr로 증가함에 따라 화염 높이가 점차 낮아지고 희미해지는 것이 분명하게 관찰되었다. 이후, 코팅량이 16 phr보다 더 많은 경우는 화염의 높이와 화염의 면적이 많이 줄어든 상태에서 비슷한 크기와 모양을 가지면서, 화염이 시편 끝까지 도달하지 못하고 자소 현상이 관찰되었다. Figure 12의 시료들 역시 모두 연소 후에 시편의 애초 외관이 거의 유지되었다.

이상에서 관찰한 결과와 유사하게, H. Pan 등은 알긴산나트륨과 TRG 혼합물, 그리고 폴리에틸렌이민 층을 번갈아 적층한 다중 코팅막을 FPU 표면에 코팅한 경우 적층 횟수가 증가함에 따라 난연 효과가 증가함을 관찰한 바 있다.¹⁶ 한편, Table 1에는 TRG/PVC의 비가 75/25, 50/50, 25/75일 때 자기 소화 현상이 나타나는 최소한의 코팅량과 코팅에 포함된 TRG 양을 나타내었다. TRG/PVC 혼합물 중 PVC 양이 증가함에 따라, 자소성이 나타나는데 필요한 TRG의 양이 감소함을 볼 수 있는데, 이는 PVC가 TRG의 난연작용에 상승 효과를 일으킴을 보여준다.^{23,25}

Figure 13에는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 혹은 25/75로 고정하고 코팅량을 변화시켰을 때 연소에 의한 무게 감소율을 나타내었다. 코팅량이 증가함에 따라, 전반적으로 코팅 막의 난연효과에 의해 무게 감소율이 감소함을 볼 수 있다. 그리고 코팅량이 적은 경우는 연소에 의한 무게 감소는 대체적으로 코팅막 중 TRG 함량이 많은 경우 더

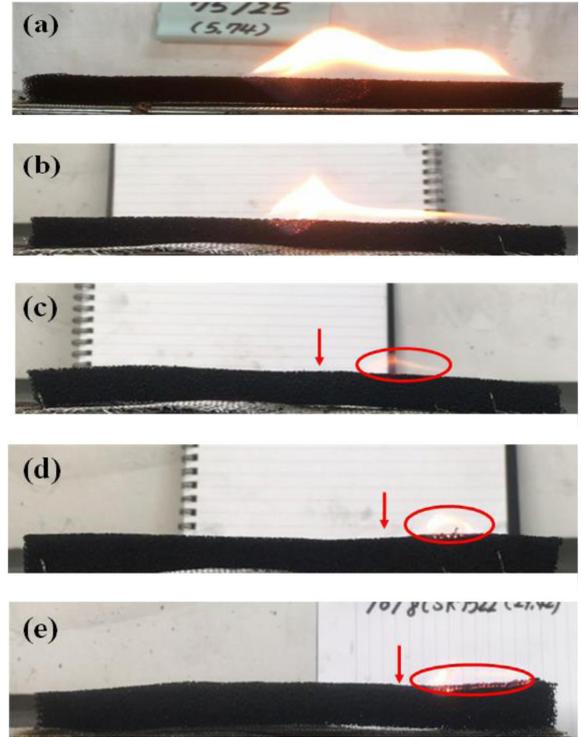


Figure 12. Burning shapes of (a) FPU-5.74-75/25; (b) FPU-9.30-75/25; (c) FPU-16.35-75/25; (d) FPU-21.24-75/25; (e) FPU-29.42-75/25.

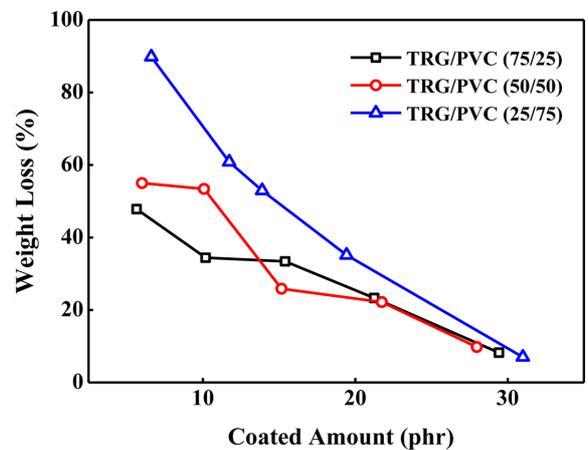


Figure 13. Residual amount of flexible polyurethane foam coated with graphene/PVC mixture after horizontal burning test.

적게 나타난다. 이 결과는 PVC보다는 TRG가 난연효과 발현에 더 효과적임을 보여준다. 하지만, 코팅량이 많은 경우는 TRG/PVC 비에 따른 무게 감소율의 차이가 크지 않다. 이 결과는 고착제로 사용한 PVC의 난연 효과는 양이 많은 경우 더 뚜렷해짐을 보여 준다.

Figure 14에는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/

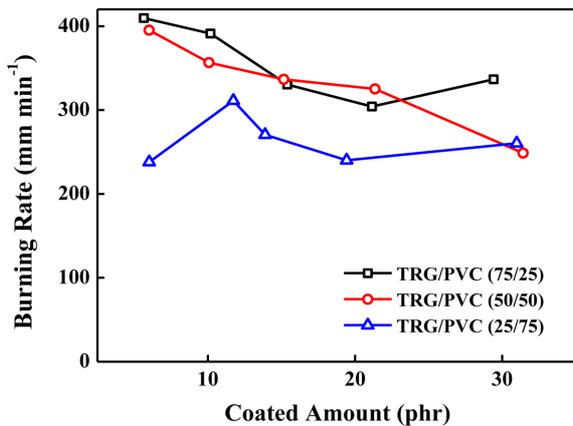


Figure 14. Burning rate of flexible polyurethane foam coated with graphene/PVC mixture.

50, 25/75로 고정하고, 코팅량을 변량했을 때 화염 진행 속도의 변화를 나타내었다. 코팅하지 않은 FPU 자체의 화염 진행 속도는 245 mm/min인데 비해, 코팅된 시료들은 전반적으로 이보다 화염 진행 속도가 빠르다. 또 코팅 막 중 그래핀의 함량이 많을수록 대체적으로 화염 진행 속도가 빠름을 볼 수 있다. 이들 결과와 앞의 연소되는 형상을 종합하여 보면, TRG와 PVC가 코팅된 경우, 이들의 난연 효과에 의해 완전 연소되지 못하면서 연소가 진행되어, 잔사물의 양이 증가하나, 겉보기 화염의 진행 속도는 대체적으로 증가함을 알 수 있다.

결론

FPU 폼에 PVC를 고착제로 하여 TRG를 코팅하는 경우, 표면 저항이 점차적으로 감소하여 $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르러 거의 일정한 값을 유지하였다. 이 경우 TRG/PVC 비가 75/25인 경우는 약 2 phr의 TRG가 코팅된 경우 $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르나, 이보다 PVC 함량이 많거나 적은 경우는 $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르기 위해 더 많은 TRG 양이 필요하였다. 이는 TRG가 FPU 폼에 고착되어 효율적인 전기전도 채널을 형성하기 위해서는 PVC의 고착제로의 보조적 역할이 필요함을 보여준다. 또한 코팅된 TRG의 양이 증가함에 따라 EMI 차폐 성능은 증가하였으며, 코팅된 TRG 양이 15~20 phr 부근인 경우, 167 dB cm² g⁻¹ 근처의 specific EMI SE 값이 관찰되었다.

코팅된 TRG/PVC 코팅 막은 난연 효과를 발현하여 코팅된 막 중 TRG/PVC 비가 75/25인 경우 코팅량이 16.35 phr(코팅 막에 포함된 TRG 양이 12.26 phr)인 경우 자소성이 발현되었다. 하지만, TRG/PVC 비가 50/50, 그리고 25/75인 경우는 코팅 막에 포함된 TRG의 양이 10.68 phr, 그리고 7.75 phr인 경우 자소성이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 TRG 뿐만

아니라 염소를 포함하는 PVC도 난연 발현에 기여하여, TRG의 난연 효과에 상승작용을 함을 보여준다.

참고 문헌

1. S. Araby, J. Li, G. Shi, Z. Ma, and J. Ma, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **101**, 254 (2017).
2. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327 (2008).
3. H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
4. V. Kumar, K.-H. Kim, J.-W. Park, J. Hong, and S. Kumar, *Chem. Eng. J.*, **315**, 210 (2017).
5. J. T. Choi, D. H. Kim, K. W. Ryu, H.-I. Lee, H. M. Jeong, C. M. Shin, J. H. Kim, and B. K. Kim, *Macromol. Res.*, **19**, 809 (2011).
6. D.-S. Jeong and B.-U. Nam, *Polym. Korea*, **35**, 17 (2011).
7. H. Y. Yeom, H. Y. Na, and S. J. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 502 (2014).
8. B. Sang, Z.-W. Li, X.-H. Li, L.-G. Yu, and Z.-J. Zhang, *J. Mater. Sci.*, **51**, 8271 (2016).
9. A. Kausar, Z. Anwar, and B. Muhammad, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **56**, 488 (2017).
10. K. Zhou and R. Gao, *J. Colloid Interface Sci.*, **500**, 164 (2017).
11. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
12. T. D. Dao and H. M. Jeong, *Mater. Res. Bull.*, **70**, 651 (2015).
13. S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **9**, 1593 (2009).
14. Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, and J. N. Coleman, *Langmuir*, **26**, 3208 (2010).
15. L. Tan, C. Wang, M. Zeng, and L. Fu, *Small*, **13**, 1603337 (2017).
16. Y. Ji, Y. Li, G. Chen, and T. Xing, *Mater. Des.*, **133**, 528 (2017).
17. H. Pan, B. Yu, W. Wang, Y. Pan, L. Song, and Y. Hu, *RSC Adv.*, **6**, 114304 (2016).
18. H. Wei, Z. Zhu, H. Sun, P. Mu, W. Liang, and A. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45477 (2017).
19. B. Shen, Y. Li, W. Zhai, and W. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 8050 (2016).
20. X. Cui, D. A. Hutt, and P. P. Conway, *Thin Solid Films*, **520**, 6095 (2012).
21. Y.-B. Kim, S. Park, and J.-W. Hong, *Thin Solid Films*, **517**, 3066 (2009).
22. K. S. Lee, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polym. Korea*, **38**, 307 (2014).
23. K. Yao, J. Gong, N. Tian, Y. Lin, X. Wen, Z. Jiang, H. Na, and T. Tang, *RSC Adv.*, **5**, 31910 (2015).
24. M. M. Hirschler, *Fire Mater.*, **41**, 993 (2017).
25. X. Feng, W. Xing, L. Song, Y. Hu, and K. M. Liew, *Chem. Eng. J.*, **260**, 524 (2015).