



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

理學碩士學位論文

그래핀을 코팅한 폴리우레탄 폼의  
전기적 특성과 연소성

Electrical properties and flammability of  
graphene-coated polyurethane foam

蔚山大學校大學院  
化學科  
崔炳柱

그래핀을 코팅한 폴리우레탄 폼의  
전기적 특성과 연소성

Electric properties and flammability of  
graphene-coated polyurethane foam

指導教授 정한모

이 論文을 理學碩士學位 論文으로 提出함

2018年 1月

蔚山大學校大學院  
化學科  
崔炳柱

崔炳柱의 理學碩士 學位論文을 認准함

審査委員 이 형 일 印

審査委員 윤 구 식 印

審査委員 정 한 모 印

蔚 山 大 學 校 大 學 院

2018年 1月

## Contents

<b>Contents</b> .....	1
<b>List of Tables</b> .....	2
<b>List of Figures</b> .....	3
<b>Abstract</b> .....	5
<b>1.Instruction</b> .....	6
<b>2.Experimental</b> .....	9
2.1 Materials .....	9
2.2 Preparation of coating agents .....	9
2.3 Preparation of coated flexible polyurethane foams .....	9
2.4 Characterization .....	10
<b>3. Results and Discussion</b> .....	12
3.1. Surface morphology of pristine and coated flexible polyurethane foams...	12
3.2. Electrical properties of coated flexible polyurethane foams .....	16
3.3. Flame retardancy of coated flexible polyurethane foams .....	22
<b>4. Conclusions</b> .....	37
<b>References</b> .....	38

## List of Tables

<b>Table 1. The minimum coating amount to observe self-extinguishing.</b> .....	26
--	----

## List of Figures

<b>Figure 1. Photographs of horizontal burning test method; (a) ready to test, (b) just before ignition, (c) burning, (d) after combustion.</b>	11
<b>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.</b>	15
<b>Figure 3. Change of surface resistivity of polyurethane foam by coating amount of graphene/PVC mixture.</b>	18
<b>Figure 4. Change of surface resistivity of polyurethane foam by coating amount of graphene contained in graphene/PVC mixture.</b>	19
<b>Figure 5. Effect of coating amount on EMI shielding efficiency at fixed graphene/PVC ratio of 50/50.</b>	20
<b>Figure 6. Effect of graphene/PVC ratio on EMI shielding efficiency at fixed coated amount of about 29 phr.</b>	21
<b>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.</b>	27
<b>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.</b>	28

<b>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.</b>	29
.....	
<b>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.</b>	30
.....	
<b>Figure 11. Burning shapes of (a) FPU-29.42-75/25, (b) FPU-31.42-50/50, (c) FPU-30.99-25/75.</b>	31
.....	
<b>Figure 12. Post-burn images of (a) FPU-29.42-75/25, (b) FPU-31.42-50/50, (c) FPU-30.99-25/75.</b>	32
.....	
<b>Figure 13. 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.</b>	33
.....	
<b>Figure 14. Post-burn images 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.</b>	34
.....	
<b>Figure 15. Residual amount of flexible polyurethane foam coated with graphene/PVC mixture after horizontal burning test.</b>	35
.....	
<b>Figure 16. Burning rate of flexible polyurethane foam coated with graphene/PVC mixture.</b>	36
.....	



**초록:** 연질 폴리우레탄(flexible polyurethane, FPU) 폼에 열환원법으로 제조한 그래핀(thermally reduced graphene, TRG)을 poly(vinyl chloride) (PVC)를 고착제로 사용하여 코팅하고, 전기적 성질, 그리고 난연성의 변화를 조사하였다. 코팅된 TRG의 양이 증가함에 따라 표면 저항이 감소하여, TRG/PVC 비가 75/25인 경우, FPU 폼 100 부 대비 약 2 부(2 phr)의 TRG가 코팅된 경우  $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르러 일정한 값을 유지하였다. 전자파 차폐 효율 역시 코팅된 TRG의 양에 따라 증가하여, 코팅된 TRG 양이 15~20 phr 부근인 경우, 3~4 dB 근처의 차폐능을 발현하였다. 그리고 코팅된 TRG 양이 10 phr 부근인 경우 자소성이 관찰되었으며, 고착제인 PVC 양이 증가하면 상대적으로 적은 TRG 양에서 자소성이 관찰되었다.

**Abstract:** Thermally reduced graphene (TRG) was coated on flexible polyurethane (FPU) foam using poly(vinyl chloride) 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 about 2 parts of TRG (2 phr) was coated on 100 parts of FPU foam. The electromagnetic shielding efficiency also increased with the amount of coated TRG, and when the amount of coated TRG was in the vicinity of 15 to 20 phr, it exhibited shielding efficiency around 3 to 4 dB. The coated TRG reduced the flammability of FPU foam. Self-extinguishing was observed when the amount of coated TRG was about 10 phr, and the amount of TRG needed for self-extinguishing was reduced when the amount of PVC used as binder increased.

**Keywords:** polyurethane foam, coating, graphene, poly(vinyl chloride), electrical properties, flammability

## 1. 서론

그래핀은 탄소 원자가  $sp^2$  혼성 궤도로 벌집 모양으로 결합한 원자 하나 두개의 판상형 2D 나노 물질로, 2004년 Andre Geim과 Kostya Novoselov가 흑연으로부터 그래핀 단일 층을 최초로 분리한 이후, 이에 관한 다양한 연구가 폭발적으로 늘어나고 있다. 단일 층 그래핀은  $2,600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 에 이르는 넓은 표면적을 가지고 있으며,  $6,000 \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 전기전도도,  $5,000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 의 높은 열전도도, 그리고 1 TP에 이르는 영률 값 등 우수한 물성을 가지므로 스마트 전자기기, 에너지 저장 물질, 센서, 의료 기기 등 다양한 분야에서 이를 활용하는 방안들이 연구되고 있다.<sup>1-4</sup>

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.<sup>5</sup> 이러한 문제점들은 전도성 물질, 난연제 등을 고분자와 혼합하여 개선할 수 있으나, 다량의 첨가제가 투입되는 경우 고분자 재료 고유의 물성이 저하되는 문제가 발생한다. 하지만 표면적이 큰 나노물질을 혼합하면 소량을 사용하여 전기전도성, 난연성, 차단성 등을 효과적으로 향상시킬 수 있어, 이러한 나노복합재료의 설계 및 성능 향상에 관한 심도 있는 연구 결과들이 보고되고 있다.<sup>6-9</sup>

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.<sup>10-12</sup>

그래핀은 흑연으로부터 그래핀 층 분리하여 얻는 방법, 화학적 제조 방법, SiC 위에서 에피택시얼 성장시키는 방법, 화학 증착법 (CVD) 등 다양한 방법으로 제조한다.<sup>1</sup> 하지만, 고분자의 개질에 다량으로 사용하는 그래핀은 보통 흑연을 원료로 하여 제조하는 것이 경제적이다. 흑연은 그래핀이  $3.35 \text{ \AA}$ 의 일정한 층간 간격으로 쌓여 있는 물질이므로, 각 층을 기계적 방법으로 분리하면 그래핀을 얻을 수 있다.

하지만, 이 방법은 생산성이 좋지 못해 대량의 그래핀 제조에 적용하기에는 경제성이 부족하다. 흑연으로부터 그래핀을 제조하는 또 다른 방법은 흑연을 산화하여 산화흑연(graphite oxide, GO)을 제조하고 이를 환원제로 환원시키는 방법이다. GO는 극성 분산 매질 속에서 산화된 그래핀 층, 즉 graphene oxide로 쉽게 분리 분산할 수 있다. 따라서 GO를 제조하고 이를 극성 분산매 내에서 각각의 graphene oxide 층으로 분리한 후 환원제를 투입하여 환원시키면 그래핀을 얻을 수 있다. 하지만, 이 방법은 다량의 분산 매질(보통 GO의 100배 이상)을 사용하여야 하고, 환원된 그래핀들이 다시 층상구조로 쉽게 재결합하는 문제점이 있다.<sup>13-14</sup>

대량의 분말 상 그래핀을 제조하는 경제적인 방법은, 흑연을 산화하여 GO를 제조하고 이를 열환원시키는 방법이다.<sup>15,16</sup> GO에 부착된 산소를 포함하는 관능기들은 비산화성 분위기의 높은 온도에서 열분해 되어 CO<sub>2</sub>로 탈리되고, 발생된 CO<sub>2</sub>에 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 400~1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 수준이다. 또, 열환원법으로 제조한 그래핀에는 에폭시기, 히드록실기 등 산소를 포함하는 극성기들이 일부 잔존하므로, 극성이 있는 고분자, 용매 등에 별도의 개질 없이 골고루 분산시킬 수 있는 장점이 있다.<sup>17,18</sup>

최근에는 그래핀을 고분자와 혼합하는 대신 표면에 코팅하여 고분자 고유의 물성과 형상을 손상하지 않는 비파괴적 방법으로 고분자 재료에 새로운 기능을 부여하는 방안들에 대한 관심이 증가하고 있다. 그래핀은 두께가 얇고 판상이므로 이러한 용도에 응용하기에 적합하다.<sup>19,20</sup>

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.<sup>21</sup> 또, H. Wei 등은 GO를 화학적 방법으로 환원하여 제조한 그래핀을 ionic liquid에 분산하여 폴리우레탄 폼에 코팅한 후, ionic liquid를 고분자로 중합하는 방법으로 코팅하고 난연 효과를 평가하였다.<sup>22</sup> 그리고, B. Shen 등은 별도의 고착제 없이 GO를 폴리우레탄 폼에 코팅한 후 화학적 방법으로 환원하고, 전자파 차폐 효과를 평가하였다.<sup>23</sup>

본 연구에서는 중합되어 있는 고분자 물질을 고착제로 활용하고, 공업적 다량 제조가 가능한 열환원 방법으로 제조한 그래핀을 사용하여 폴리우레탄 폼을 코팅하였다. 즉, 난연성이 있는 폴리염화비닐(PVC)을 고착제로 하여 그래핀을 폴리우레탄 폼에 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 중합공정들이 없다는 장점이 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 사용한 연질 폴리우레탄 폼(flexible polyurethane (FPU) foam)은 밀도가  $0.024\text{g cm}^{-3}$ 이고, 열린 셀(open cell)이 98% 이상인 세럼TTC 제품을 제공 받아 사용하였다. 그래핀(TRG)은 스탠다드 그래핀(대한민국, 울산)에서 제조한 rGO-V20(BET로 측정된 표면적;  $280\sim 330\text{ m}^2/\text{g}$ )을 구매하여 사용하였고, 폴리염화비닐(PVC, 분자량;  $\sim 48000$ )은 시그마-알드리치에서 구매하여 사용하였다. 테트라하이드로퓨란(THF)은 에스케이-케미칼사 제품을 사용하였다.

### 2.2. 코팅액의 제조

본 실험에서 사용한 코팅액은 TRG와 PVC를 THF에 분산 혹은 용해하여 제조하였다. 즉, PVC를 THF 용해시킨 후, TRG를 첨가하여 10 분간 6500 rpm으로 교반하여 분산하였다. 이어서, 추가로 10 분씩 4 회, 총 40 분간 초음파 처리하여 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.

### 2.3. 코팅된 연질 폴리우레탄 폼의 제조

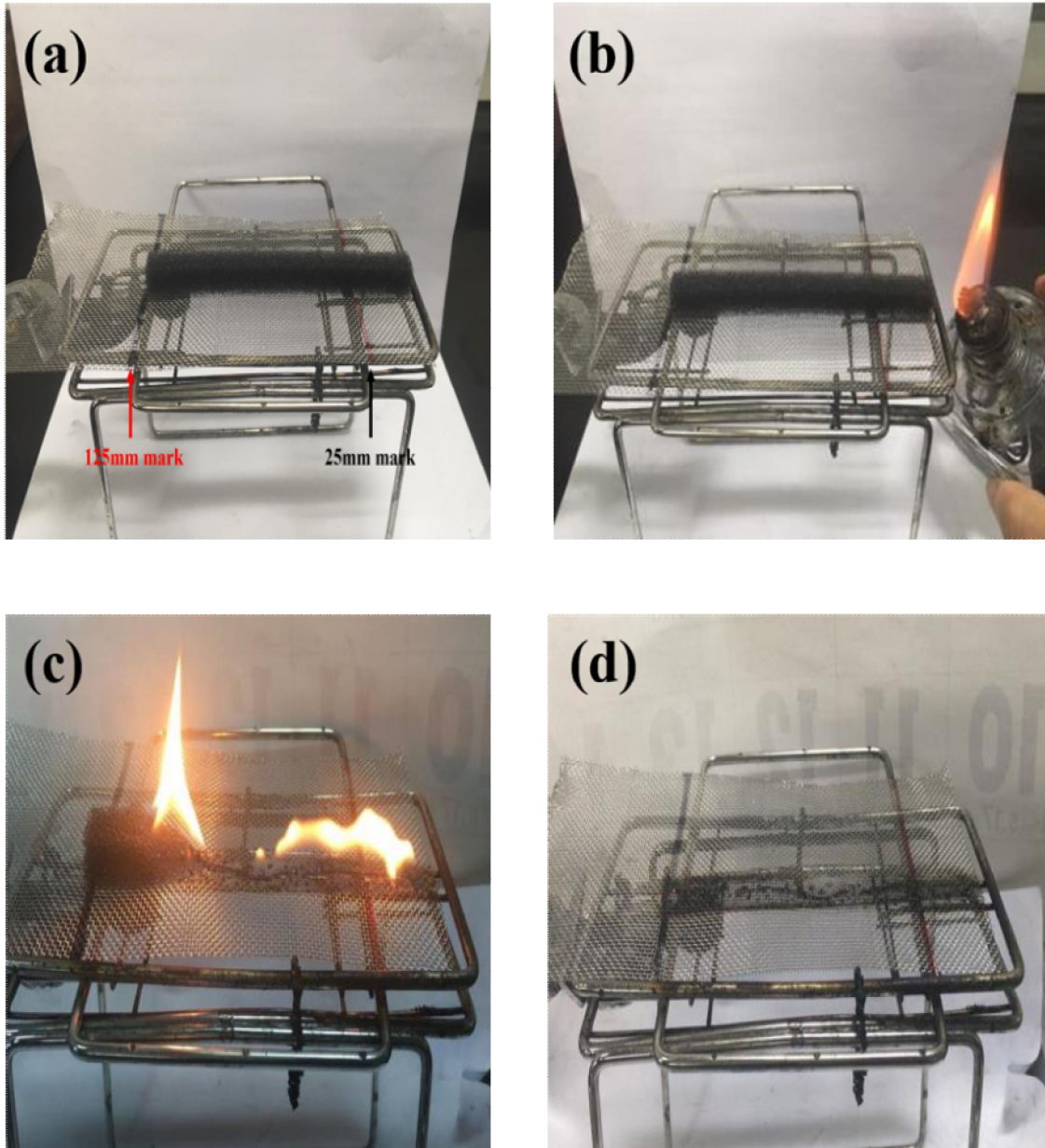
TRG와 PVC가 코팅된 연질 폴리우레탄 폼은 딥-코팅(dip-coating)방법으로 제조하였다. 즉, 연질 폴리우레탄 폼을 코팅액에 충분히 담구었다 꺼내고,  $70^\circ\text{C}$  오븐에서 30 분 간 건조하였다. 코팅량은 디핑(dipping)-건조를 반복하는 횟수로 조절하였다. 본 논문에서 사용되는 시료명은 코팅된 양과 조성을 알 수 있게 명명하였다. 예를 들면 FPU-29.42-75/25는 FPU 폼 100 부 당 29.42 부 (phr)가 코팅되었으며, 코팅된 막 중 TRG/PVC 무게 비는 75/25임을 나타낸다.

### 2.4. 측정

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

코팅된 FPU 폼의 표면저항은 parallel rails probe system (Simco, ST-3, Range:  $10^4$  to  $10^{12}$   $\Omega$  square<sup>-1</sup>)을 이용하여 측정하였다. Electromagnetic interference (EMI) 차폐효율(shielding efficiency, SE)은 전자파 차폐 장비(EMI Test System, Rhode & Schwartz)를 사용하여, 200 MHz~1 GHz 범위의 주파수 대역에서, 두께 1 cm의 시편을 사용하여 ASTM D4935에 의거하여 측정하였다.

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



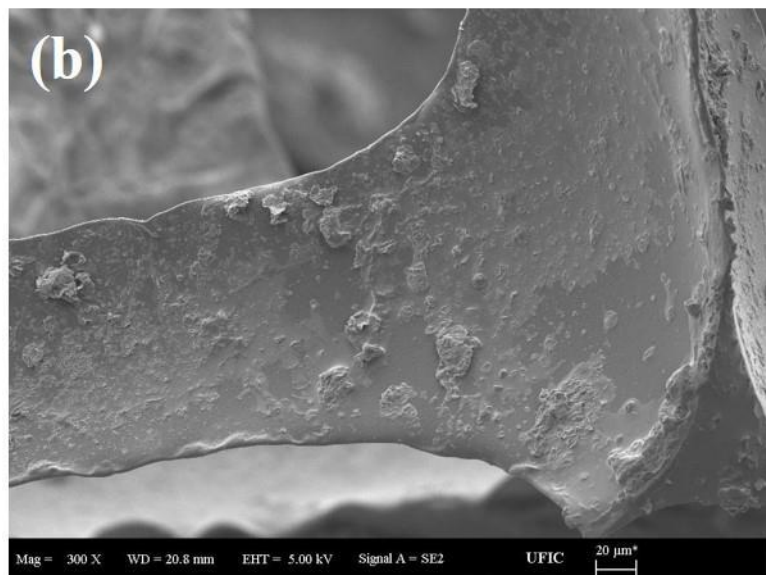
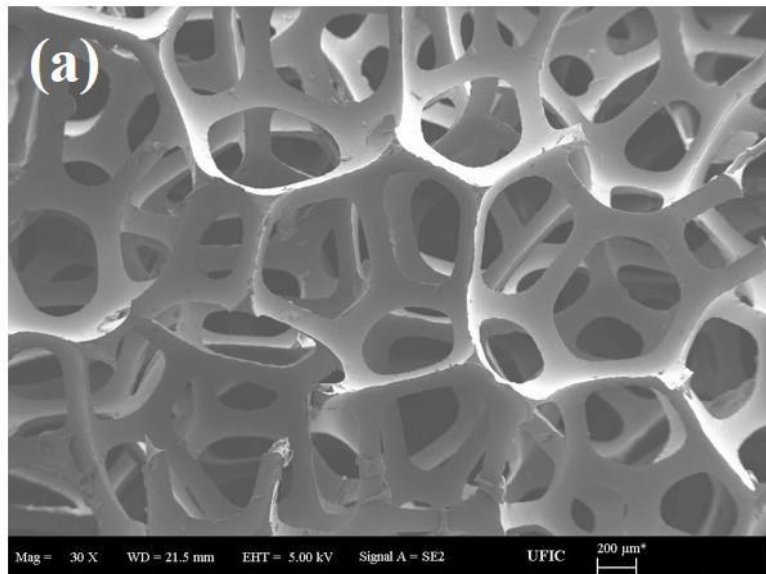
**Figure 1. Photographs of horizontal burning test method; (a) ready to test, (b) just before ignition, (c) burning, (d) after combustion.**

### 3. 결과 및 토론

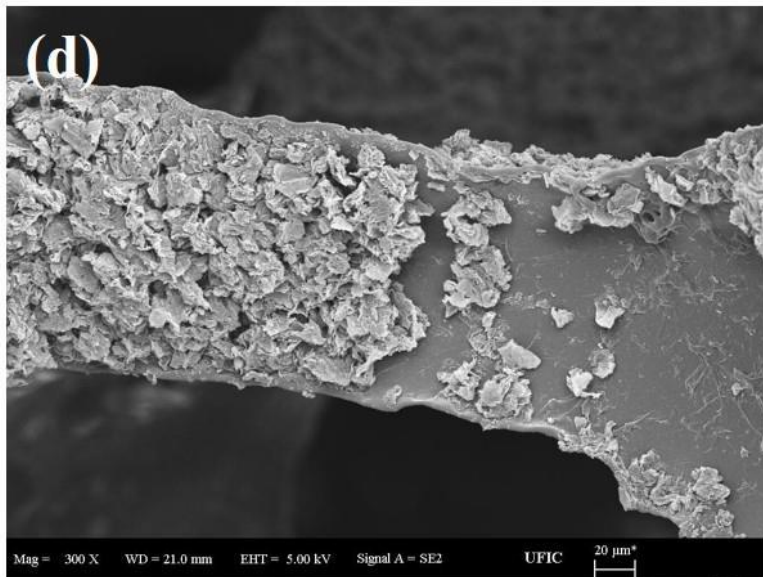
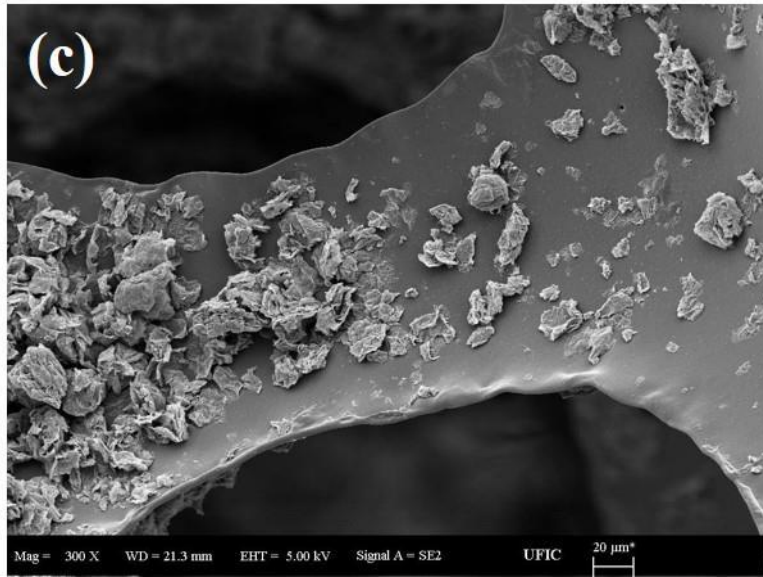
#### 3.1. 코팅막의 형상

FPU 자체, 그리고 약 5 phr의 그래핀/PVC 혼합물이 코팅 처리 된 FPU의 표면 형상을 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)), 그래핀/PVC 비가 증가함에 따라 그래핀이 엉켜 존재하는 부위가 증가함을 볼 수 있다(Figure 2(c) ~ (e)). Figure 2(f)에는 FPU-21.74-50/50의 표면 형상을 나타내었는데, FPU-6.23-50/50 (Figure 2(d))에 비해 코팅된 양이 크게 증가하였음을 볼 수 있다.

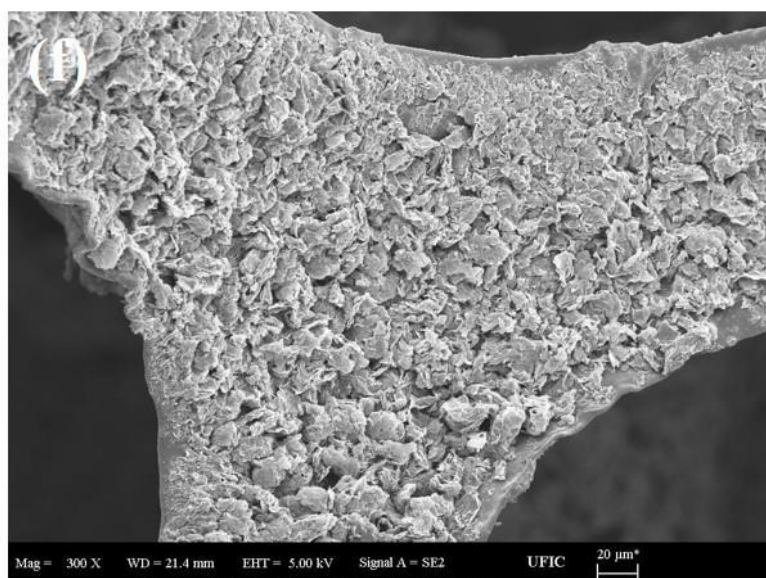
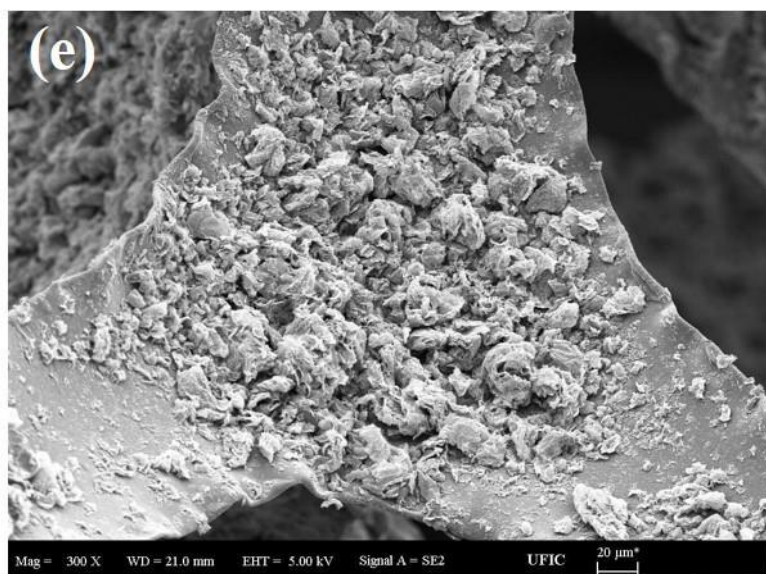




(Figure 2)



(Figure 2)



**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.**

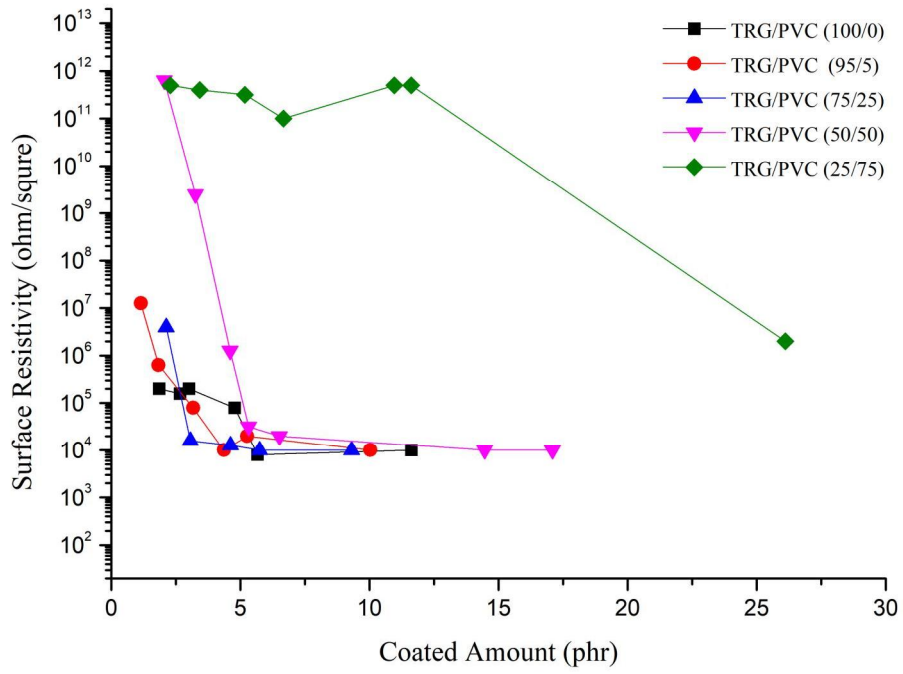
### 3.2. 전기적 특성

Figure 3에 코팅된 TRG/PVC 양 (폼 100 부 당 코팅양, parts per hundred resin, phr)의 증가에 따른 FPU 폼의 표면저항 변화를 측정하여 나타내었다. TRG/PVC 비 값이 100/0인 경우 코팅양이 증가함에 따라 표면 저항이 감소하여  $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르러 거의 일정한 값을 유지함을 볼 수 있다. TRG/PVC 비가 95/5인 경우는 앞의 100/0인 경우에 비해, 코팅양이 적은 경우는 상대적으로 높은 표면 저항 값을 가지지만, 코팅양이 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 코팅 양 증량에 따른 표면저항 감소가 상대적으로 더디게 일어남을 볼 수 있으며, 이는 그래핀 양이 적어 효과적으로 전기전도 경로를 형성하지 못하기 때문으로 판단된다.

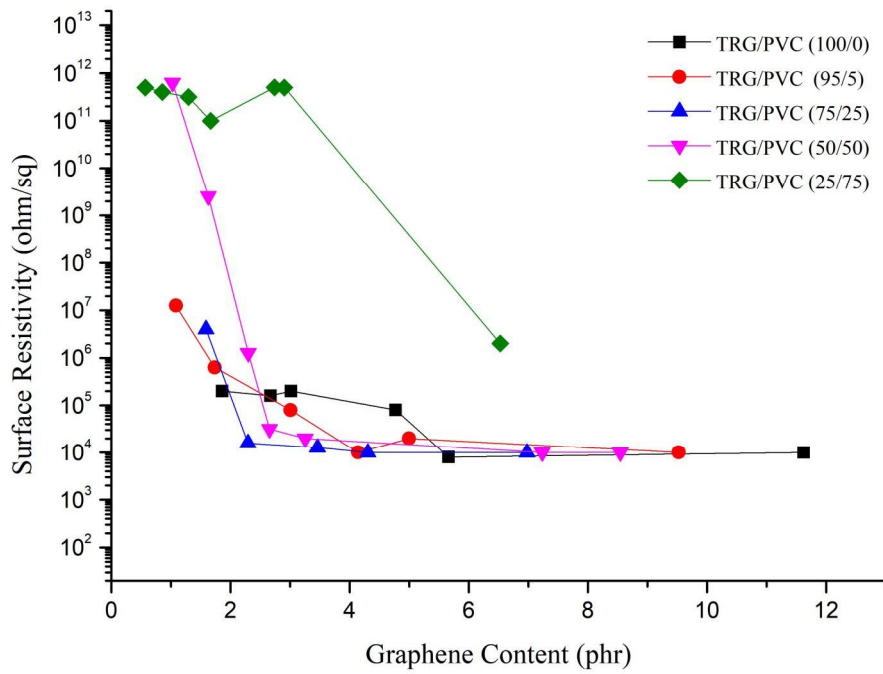
Figure 4에는 FPU 폼에 코팅된 TRG/PVC 중에 포함된 TRG의 양을 가로축으로 하여, TRG 양의 증가에 따른 표면저항의 변화를 나타내었다. TRG/PVC 비가 75/25인 경우 TRG 양이 2 phr 조금 넘는 지점에서 표면저항이  $10^4 \Omega \text{ square}^{-1}$ 에 이르러 일정한 값을 유지함을 볼 수 있다. 이에 반해 TRG/PVC 비가 95/5인 경우는 TRG 양이 4 phr 부근에서, TRG/PVC 비가 100/0인 경우는 TRG 양이 6 phr 부근에서 표면저항이  $10^4 \Omega/\text{square}$ 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 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, 코팅양이 9 wt% 정도 이르렀을 경우  $10^3 \Omega \text{ square}^{-1}$

의 표면저항 값에 도달하고, 이후 추가의 코팅에도 거의 일정한 표면저항 값을 유지함을 관찰하였다.<sup>20</sup> 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.<sup>14</sup>

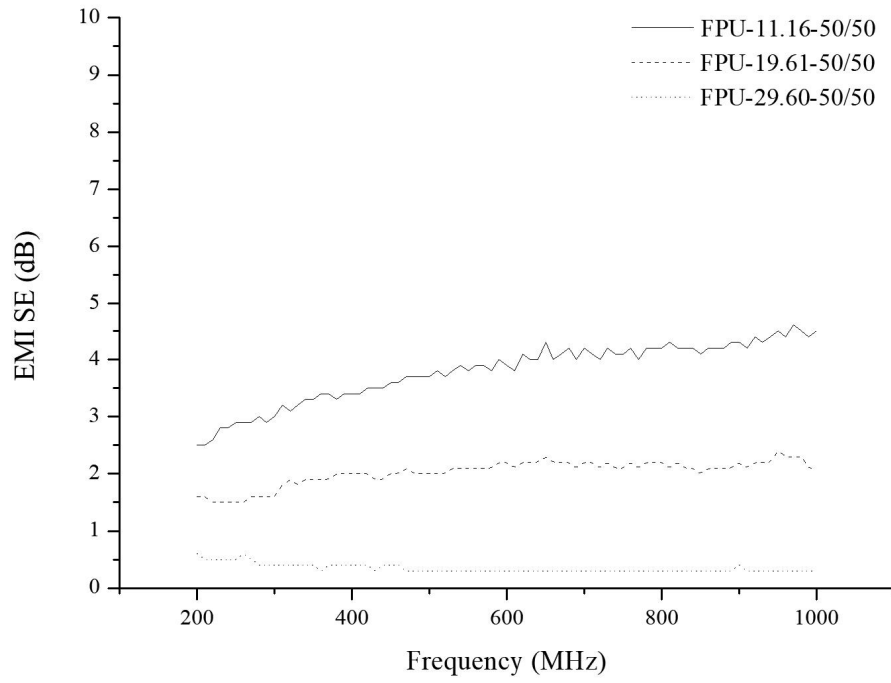
Figure 5에는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 50/50으로 고정하고, 코팅양을 증가시키는 경우 전자파 차폐 특성의 변화를 측정하여 나타내었는데, 코팅양이 증가함에 따라 차폐 능력이 증가함을 볼 수 있다. 또, 전자파의 진동수가 증가할수록 차폐 정도가 약간 증가함을 볼 수 있다. 그리고, Figure 6에는 코팅된 양을 29 phr 부근으로 고정하고, 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 25/75로 변화시키는 경우 전자파 차폐 특성의 변화를 측정하여 나타내었는데, 코팅된 도막 중 TRG의 함량이 증가할수록 차폐능이 향상됨을 볼 수 있다. 이상의 측정 결과들은 그래핀을 고분자와 섞은 경우에 보고된 EMI SE 값에 비해서는 상대적으로 높은 차단 효율이다.<sup>24</sup> 하지만, GO로 필름을 만든 후 열환원하여 제조한 두께  $2.7 \mu\text{m}$ 의 그래핀 필름이 약 5 dB 수준의 나타낸데 비해서는 차폐 효과가 덜하다.<sup>24</sup> 또한 폴리우레탄 폼에 GO를 코팅한 후 화학적으로 환원한 경우에 비해서도 차폐능이 상대적으로 좋지 못하다.<sup>23</sup> 이러한 결과는 GO를 코팅한 후 환원하는 것이, 제조된 그래핀을 코팅하는 것보다는 그래핀끼리 더 효과적으로 결합하여, 전자파 차폐가 더 효율적으로 발현됨을 시사한다.



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

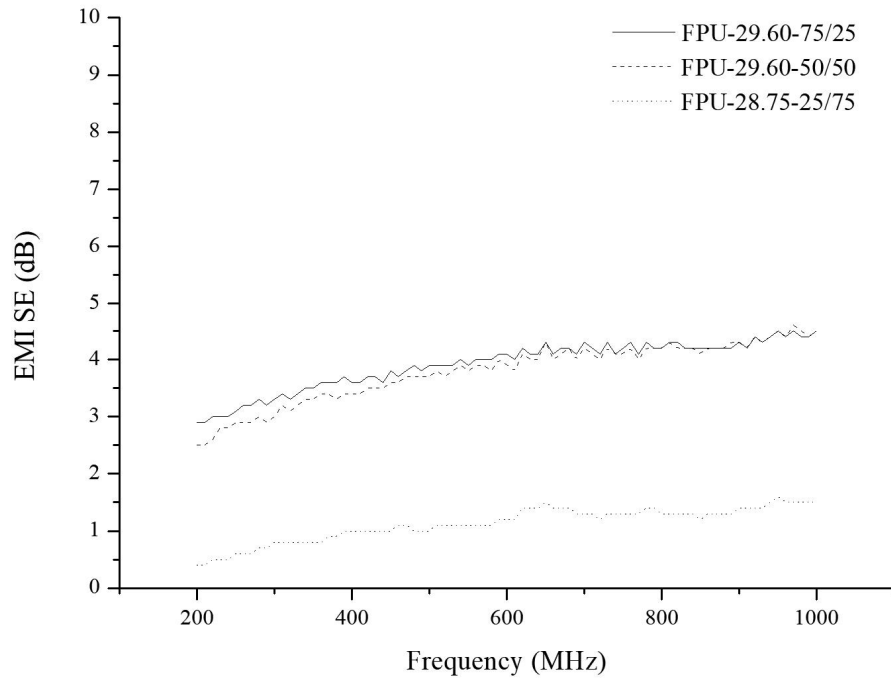


**Figure 4. Change of surface resistivity of polyurethane foam by coating amount of graphene contained in graphene/PVC mixture.**



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





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

### 3.3. 난연성

코팅 처리가 되지 않은 FPU, 그리고 코팅된 양을 약 5 phr로 고정하고 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 변화 시키는 경우 시편의 불타는 모양의 차이를 Figure 7에 비교하여 나타내었다. 코팅 되지 않은 FPU는 화염이 이동함에 따라 시편이 액상으로 녹으면서 그물망 아래로 떨어지는 현상을 보였고(Figure 7(a)), 액상으로 변한 상태에서도 화염이 잠시 동안 유지된 후 꺼졌다. Figure 7(a)에 화염이 진행되고 있는 부위를 원으로 표기하였는데, 액상으로 변하면서 두께가 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 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 화염의 면적 또한 넓었다. 또한, TRG가 없는 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 진행하는 부분에서는 흰 연기가 발생하였다.

Figure 8에는 앞 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 보였다. 이는 TRG가 내부로 연소가 진행되지 않도록 하면서 연소된 부분이 숯(char) 형성하게 하기 때문으로 생각된다.<sup>20,25</sup> 코팅된 그래핀/PVC 혼합물 중 TRG 양이 2.72 phr인 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(char) 형성 특성을 가지고 있으며<sup>25</sup> 애초 형상 유지를 위해서는 적어도 3 phr 이상의 TRG가 코팅될 필요가 있음을 보여준다.

Figure 9에는 코팅된 양을 약 15 phr로 고정하고, 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 변화 시킨 경우 시편의 불타는 모양을 나타내었

다. 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) ~ Figure 9(c)) 모두 화염이 지나가면서 시편이 약간 수축됨을 제외하고는 시편 모양의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 화염의 높이 및 진행하고 있는 화염의 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 거동이 보였고, 이 소화된 위치를 Figure 9(a)에서 화살표 표시로 나타내었다. 이 결과는 TRG/PVC의 비가 75/25인 경우 코팅양이 16.35 phr, 그리고 코팅에 함유된 그래핀 양이 12.26 phr 인 경우 자소성이 발현됨을 보여준다(Table 1).

Figure 10에는 앞의 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 염소를 억제하는 효과를 발현함을 보여준다.<sup>26</sup> 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 다소 휘어지는 것 이외에는 연소에 의해 시편 외관의 큰 변화는 관찰되지 않았다.

Figure 11에서는 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, 3 종 모두 화염 높이가 아주 낮고 희미하며, 화염이 시편 끝까지 도달하지 못하고 화살표 표시 부분에서 꺼지는 현상이 관찰되었다. 이 때 화염이 꺼진 위치가 각각 40 mm, 60 mm, 65 mm로, 코팅 막 중 그래핀의 양이 많을수록 일찍 자소 현상이 관찰되었다.

Figure 12에는 Figure 11의 연소 실험 결과 남은 잔사물의 모양을 나타내었다. 세 시료 모두 연소가 시작된 부분이 약간 휘어지는 것을 제외하고는 전반적으로 시편의 원래 외관이 유지함을 볼 수 있었다.

Figure 13에서는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25로 고정하고, 코팅 양을 증가시키는 경우 시편의 불타는 모양을 비교하여 나타내었다. 코팅양이 5 phr에서

15 phr로 증가함에 따라 화염 높이가 점차 낮아지고 희미해지는 것이 분명하게 관찰되었다. 이후, 코팅양이 15 phr 이상인 경우는 화염의 높이와 화염의 면적이 많이 줄어든 상태에서 비슷한 크기와 모양을 가지며, 화염이 시편 끝까지 도달하지 못하고 스스로 소화되는(자소) 현상이 관찰되었다.

Figure 14에는 Figure 13의 연소 실험 결과 남은 잔사물의 모양을 나타내었다. 세 시료 모두가 원래 시편의 외관을 거의 유지하고 있음을 볼 수 있었다.

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.<sup>20</sup> 한편, Table 1에는 TRG/PVC의 비가 75/25, 50/50, 25/75일 때 자기 소화 현상이 나타나는 최소한의 코팅양과 코팅에 포함된 TRG량을 나타내었다. TRG/PVC 혼합물 중 PVC 양이 증가함에 따라, 자소성이 나타나는데 필요한 TRG의 양이 감소함을 볼 수 있는데, 이는 PVC가 TRG의 난연효과에 상승 작용을 일으킴을 시사한다.<sup>25,27</sup>

Figure 15에는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 혹은 25/75로 고정하고 코팅양을 변화시켰을 때 연소에 의한 무게 감소율을 나타내었다. 코팅양이 5 phr로 부터 30 phr로 증가할 때, TRG/PVC 비가 75/25, 50/50, 25/75인 경우, 모두 코팅 막의 난연효과에 의해 무게 감소율이 전반적으로 감소함을 볼 수 있다. 그리고, 코팅양이 적은 경우, 연소에 의한 무게 감소는 대체적으로 코팅막 중 TRG 함량이 많은 경우 더 적게 나타난다. 이 결과는 PVC 보다는 TRG가 난연효과 발현에 더 효과적임을 보여준다. 하지만, 코팅양이 많은 경우는 TRG/PVC 비가 50/50인 경우가 75/25인 경우 보다 무게 감소가 약간 적음을 볼 수 있다. 이 결과는 고착제로 사용한 PVC가 TRG의 난연 효과에 상승 작용을 함을 보여 준다.

Figure 16에는 코팅된 도막 중 TRG/PVC 비를 75/25, 50/50, 25/75로 고정하고, 코팅양을 변량 했을 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, 난연 효과에 의해 연소되는 정도는 감

소하여, 내부는 완전 연소되지 못하면서, 겉보기 화염의 진행 속도는 대체적으로 증가함을 알 수 있다.

**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

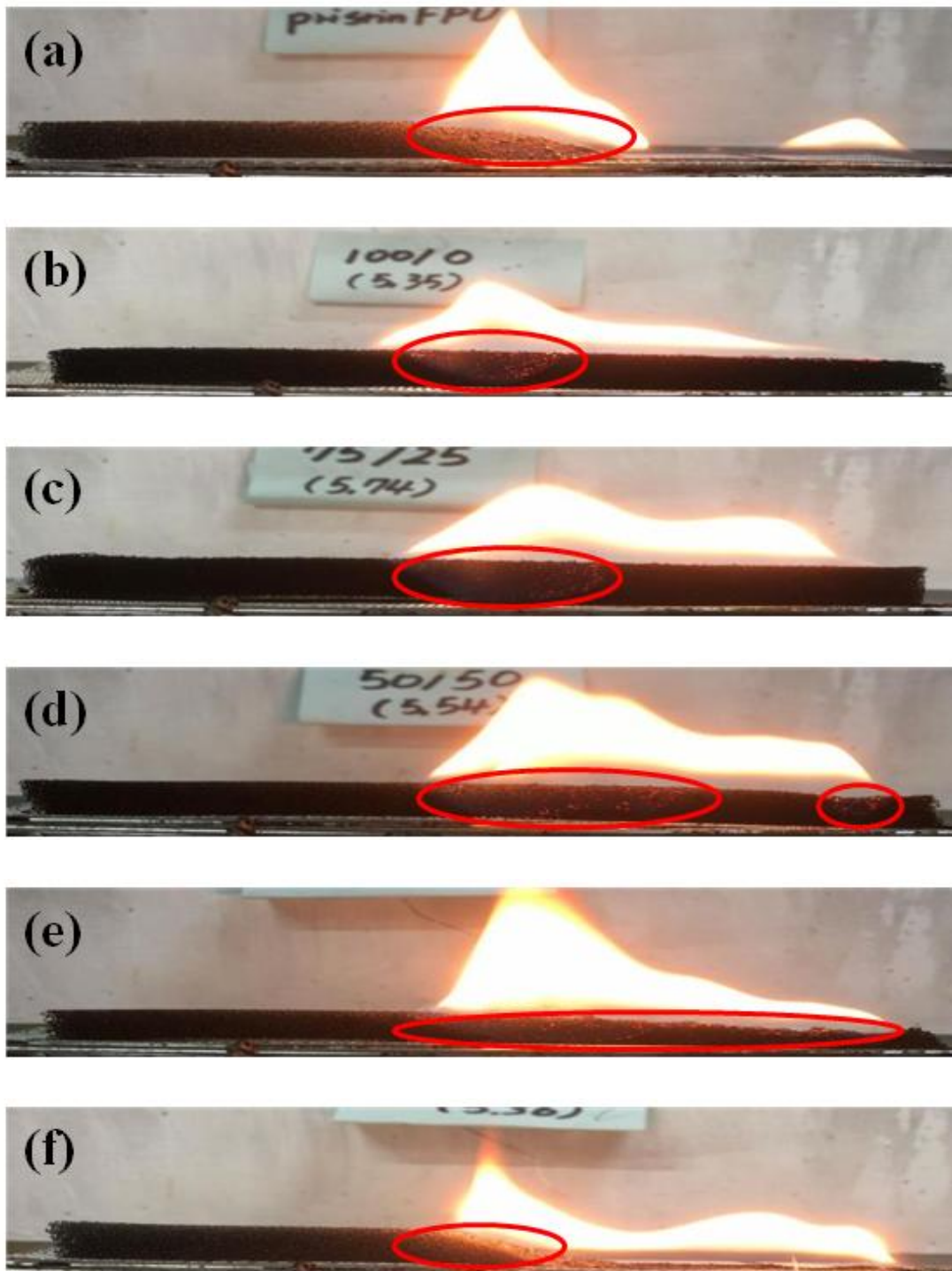
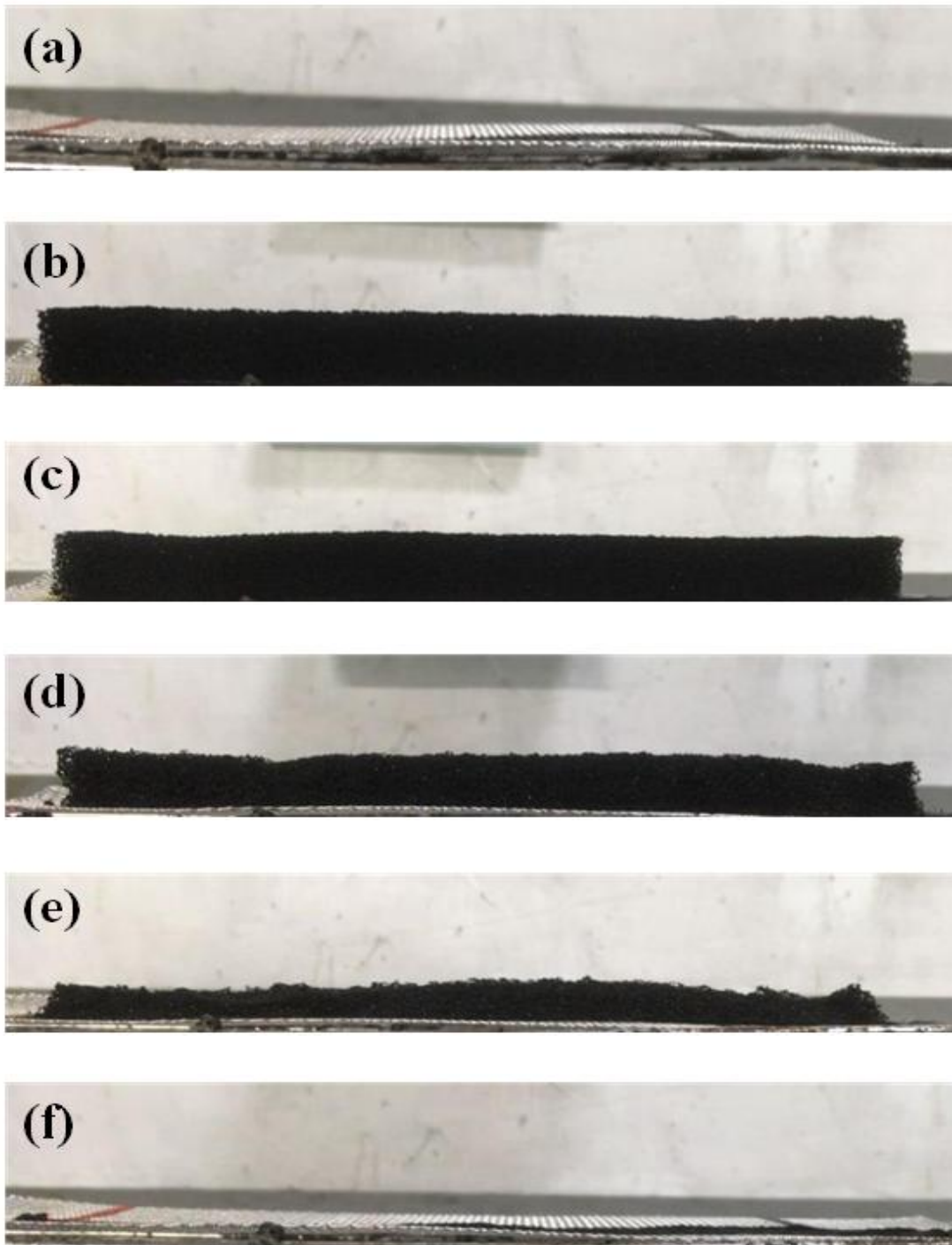
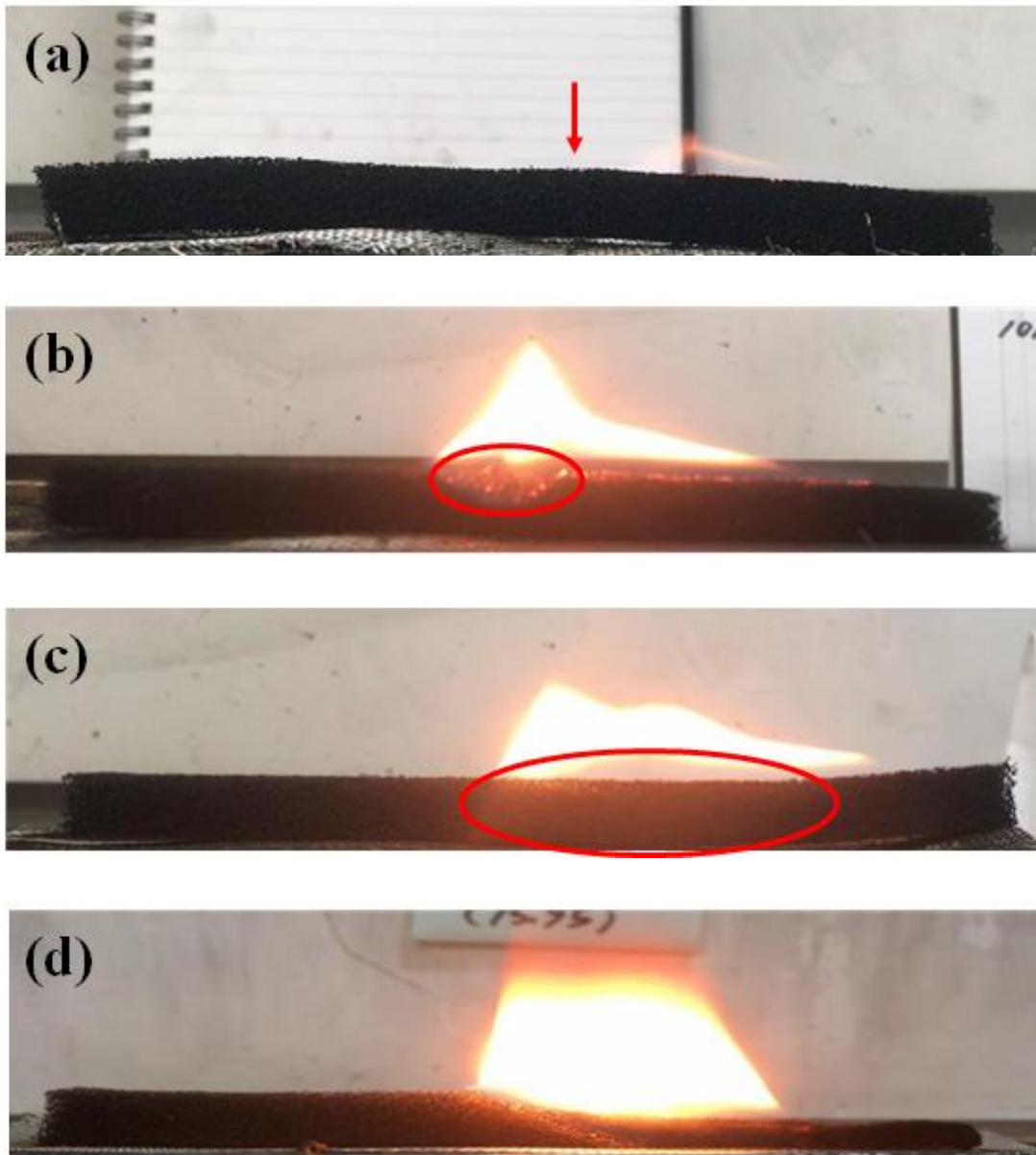


Figure 7. Burning shapes of (a) pristine flexible polyurethane foam, (b) FPU-5.35-100/0, (c) FPU-5.74-75/25, (d) FPU-5.54-50/50, (e) FPU-6.32-25/75, (f) FPU-5.36-0/100.

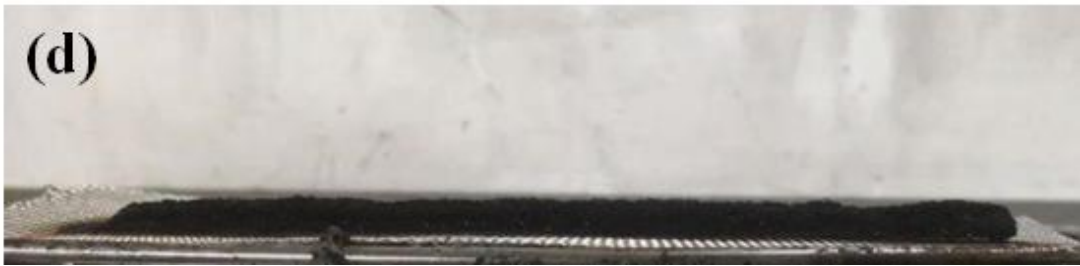
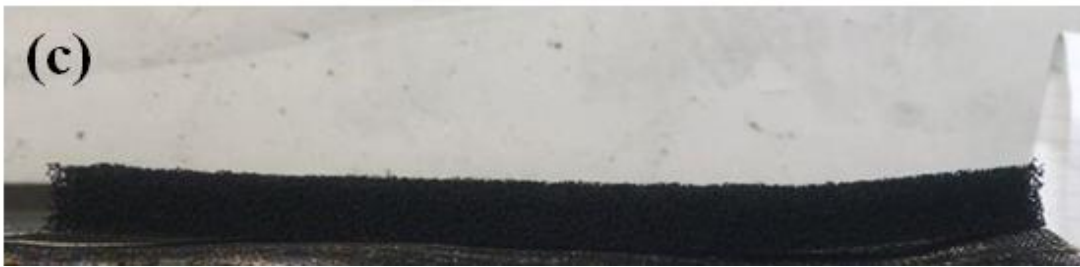


**Figure 8.** Post-burn images of (a) pristine flexible polyurethane foam, (b) FPU-5.35-100/0, (c) FPU-5.74-75/25, (d) FPU-5.54-50/50, (e) FPU-6.32-25/75, (f) FPU-5.36-0/100.

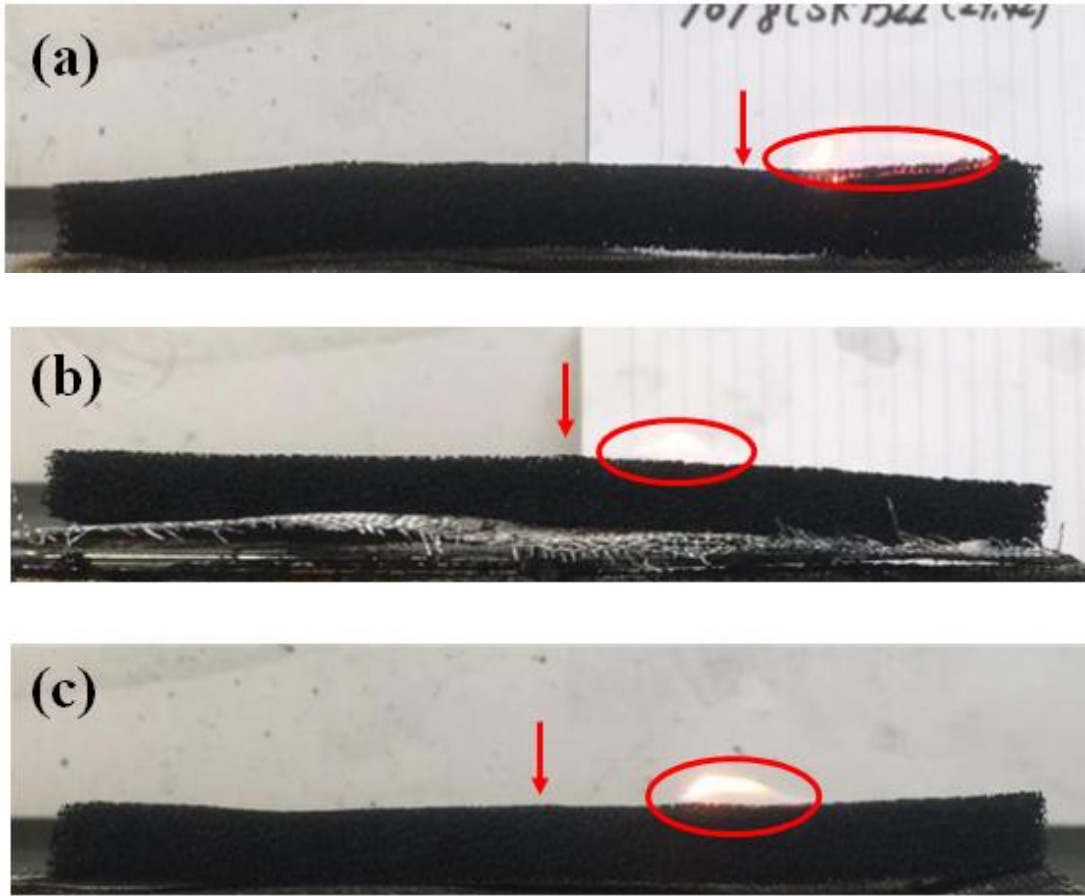




**Figure 9. Burning shapes of (a) FPU-16.35-75/25, (b) FPU-15.16-50/50, (c) FPU-13.89-25/75, (d) FPU-15.95-0/100.**



**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.**



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



**Figure 12. Post-burn images of (a) FPU-29.42-75/25, (b) FPU-31.42-50/50, (c) FPU-30.99-25/75.**

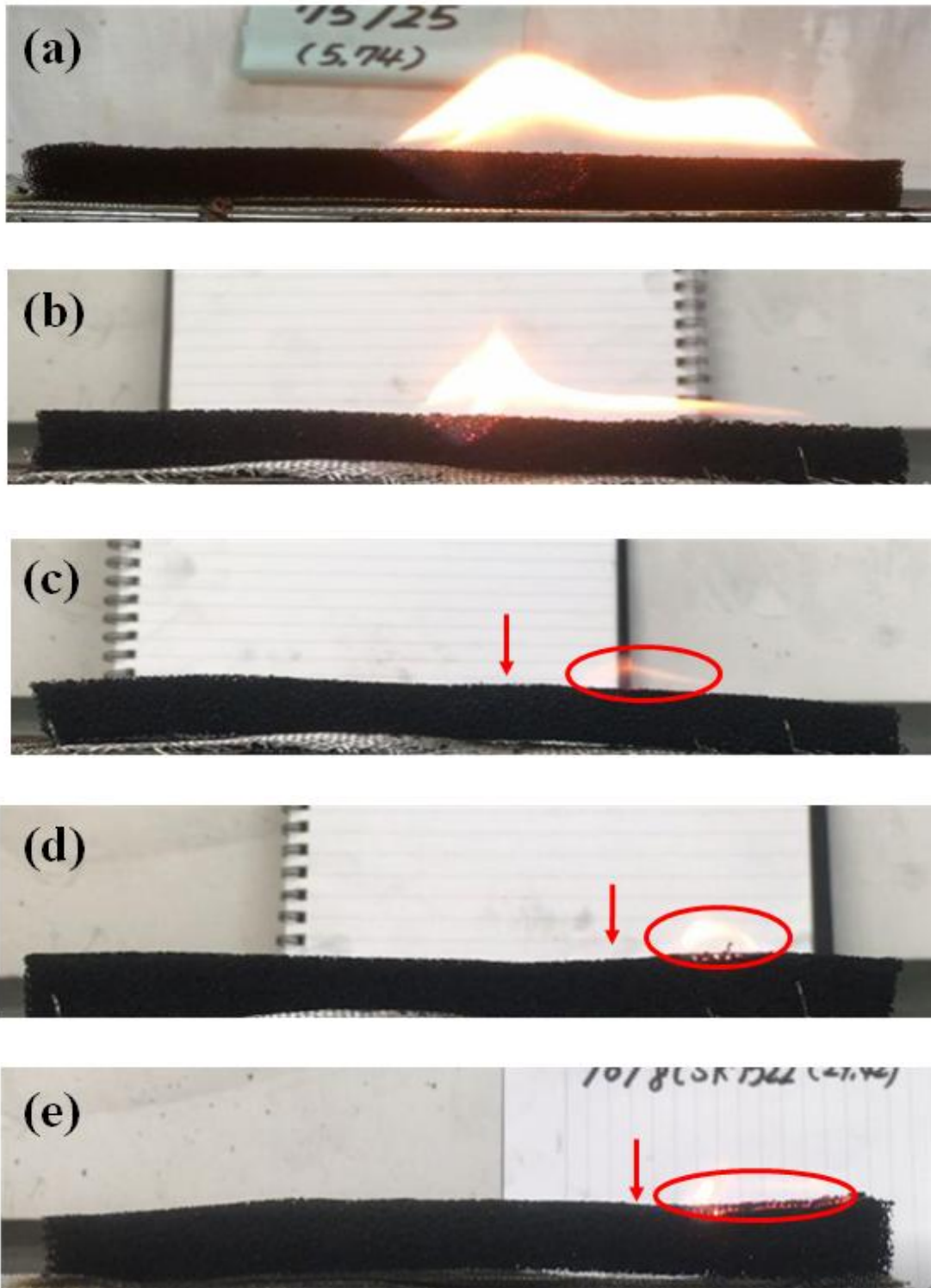
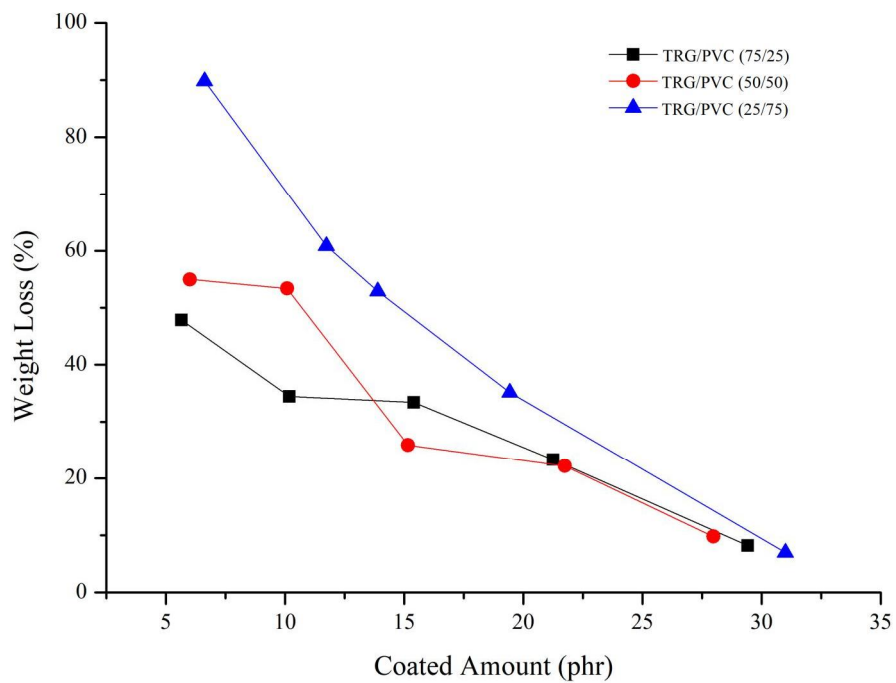


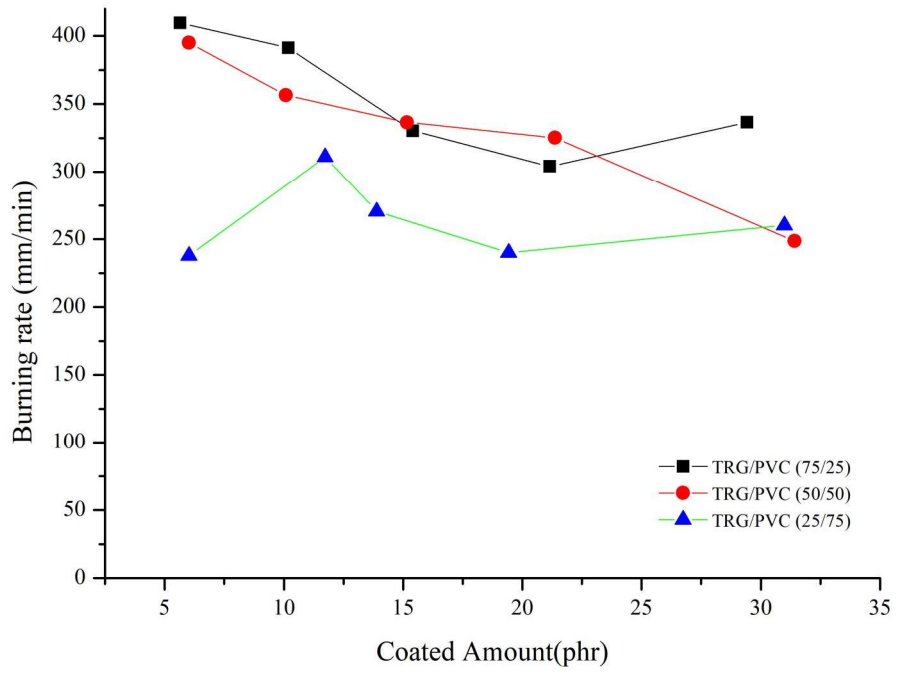
Figure 13. Burning shapes of (a) FPU-5.74-75/25, (b) FPU-9.30-75/25, (c) FPU-16.35-75/25, (d) FPU-21.24-75/25, (e) FPU-29.42-75/25.



**Figure 14. Post-burn images 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 15. Residual amount of flexible polyurethane foam coated with graphene/PVC mixture after horizontal burning test.**



**Figure 16. Burning rate of flexible polyurethane foam coated with graphene/PVC mixture.**



## 4. 결 론

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 역할이 필요함을 보여준다. 또한, 코팅된 TRG의 양이 증가함에 따라 EMI 차폐 성능은 증가하였으며, 코팅된 TRG 양이 15~20 phr 부근인 경우, 3~4 dB 근처의 차폐효과가 관찰되었다.

코팅된 TRG/PVC 코팅 막은 난연 효과를 발현하여 코팅된 막 중 TRG/PVC 비가 75/25인 경우 코팅양이 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 난연에 기여하여, TRG의 난연 효과에 상승작용을 함을 보여준다.

## 참 고 문 헌

1. H. C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N. M. S. Hidayah, and U. Hashim, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Advances*, **7**, 15644-15693 (2017).
2. M. R. Rezapour, C. W. Myung, J. Yun, A. Ghassami, N. Li, S. U. Yu, A. Hajibabaei, Y. Park, and K. S. Kim, Graphene and graphene analogs toward optical, electronic, spintronic, green-chemical, energy-material, sensing, and medical applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 24393-24406 (2017).
3. H. Kim and J. H. Ahn, Graphene for flexible and wearable device applications, *Carbon*, **120**, 244-257 (2017).
4. M. F. El-Kady, Y. Shao, R. B. Kaner, Graphene for batteries, supercapacitors and beyond, *Nature Reviews Materials*, **1**, 16033 (2016).
5. S. Araby, J. Li, G. Shi, Z. Ma, and J. Ma, Graphene for flame-retarding elastomeric composite foams having strong interface, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, **101**, 254-264 (2017).
6. 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, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nature Nanotechnology*, **3**, 327-331 (2008).
7. H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6515-6530 (2010).
8. V. Kumar, K.-H. Kim, J.-W. Park, J. Hong, and S. Kumar, Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications, *Chemical Engineering Journal*, **315**, 210-232 (2017).
9. 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, *Macromolecular Research*, **19**, 809-814 (2011).

10. B. Sang, Z.-w. Li, X.-h. Li, L.-g. Yu, and Z.-j. Zhang, Graphene-based flame retardants: a review, *Journal of Materials Science*, **51**, 8271-8295 (2016).
11. A. Kausar, Z. Anwar, and B. Muhammad, Overview of nonflammability characteristics of graphene and graphene oxide-based polymeric composite and essential flame retardancy techniques, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **56**, 488-505 (2017).
12. K. Zhou and R. Gao, The influence of a novel two dimensional graphene-like nanomaterial on thermal stability and flammability of polystyrene, *Journal of Colloid and Interface Science*, **500**, 164-171 (2017).
13. X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, s. Wang, G. Zhang, and F. Zhang, Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation, *Advanced Materials*, **20**, 4490-4493 (2008).
14. K. S. Lee, J. H. Kim, and H. M. Jeong, Physical properties of functionalized graphene sheet/poly(ethylene-co-vinyl acetate) composites, *Polymer(Korea)*, **38**, 307-313 (2014).
15. 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, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 8535-8539 (2006).
16. T. D. Dao and H. M. Jeong, Graphene prepared by thermal reduction-exfoliation of graphite oxide: Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene, *Materials Research Bulletin*, **70**, 651-657 (2015).
17. S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, and R. S. Ruoff, Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents, *Nano Letters*, **9**, 1593-1597 (2009).
18. Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, and J. N. Coleman, Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery, *Langmuir*, **26**, 3208-3213 (2010).

19. L. Tan, C. Wang, M. Zeng, and L. Fu, Graphene: An outstanding multifunctional coating for conventional materials, *Small*, **13**, 1603337 (2017).
20. Y. Ji, Y. Li, G. Chen, and T. Xing, Fire-resistant and highly electrically conductive silk fabrics fabricated with reduced graphene oxide via dry-coating, *Materials and Design*, **133**, 528-535 (2017).
21. H. Pan, B. Yu, W. Wang, Y. Pan, L. Song, and Y. Hu, Comparative study of layer by layer assembled multilayer films based on graphene oxide and reduced graphene oxide on flexible polyurethane foam: flame retardant and smoke suppression properties, *RSC Advances*, **6**, 114304-114312 (2016).
22. H. Wei, Z. Zhu, H. Sun, P. Mu, W. Liang, and A. Li, Graphene and poly(ionic liquid) modified polyurethane sponges with enhanced flame-retardant properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 45477 (2017).
23. B. Shen, Y. Li, W. Zhai, and W. Zheng, Compressible graphene-coated polymer foams with ultralow density for adjustable electromagnetic interference (EMI) shielding, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 8050-8057 (2016).
24. A. O. Watanabe, J. Min, M. R. Pulugurtha, R. R. Tummala, S. Jeong, S. Kim, Y. Kim, J. Kim, D. Wong, and R. Mullanpudi, Highly-effective integrated EMI shields with graphene and nanomagnetic multilayered composites, *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, 206-210 (2016).
25. K. Yao, J. Gong, N. Tian, Y. Lin, X. Wen, Z. Jiang, H. Na, and T. Tang, Flammability properties and electromagnetic interference shielding of PVC/graphene composites containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *RSC Advances*, **5**, 31910-31919 (2015).
26. M. M. Hirschler, Poly(vinyl chloride) and its fire properties, *Fire and Materials*, **41**, 993-1006 (2017).
27. X. Feng, W. Xing, L. Song, Y. Hu, and K. M. Liew, TiO<sub>2</sub> loaded on graphene nanosheet as reinforcer and its effect on the thermal behaviors of poly(vinyl chloride) composites, *Chemical Engineering Journal*, **260**, 524-531 (2015).