

탄소나노튜브 기반 다층박막코팅의 난연성 향상 분석

최경후 · 권태순* · 김진홍** · 윤세희** · 조중상*** · 박용태****† · 류지현**† · 조충연**†
한국항공대학교 항공우주 및 기계공학부, *한국철도기술연구원, **원광대학교 창의공학대학 탄소융합공학과,
충북대학교 화학공학과, *명지대학교 기계공학과
(2020년 9월 18일 접수, 2020년 10월 13일 수정, 2020년 10월 14일 채택)

Enhanced Flame Retardancy of Polymer-Carbon Nanotube Multi-Layer Coatings

Kyungwho Choi, Tae-Soon Kwon*, Jinhong Kim**, Sehui Yun**, Jung Sang Cho***,
Yong Tae Park****†, Jihyun Ryu**†, and Chungyeon Cho**†

School of Aerospace and Mechanical Engineering, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 10540, Korea

*Korea Railroad Research Institute, Gyeonggi-do 16105, Korea

**Department of Carbon Convergence Engineering, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

***Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chungbuk-do 28644, Korea

****Department of Mechanical Engineering, Myongji University, Gyeonggi-do 17058, Korea

(Received September 18, 2020; Revised October 13, 2020; Accepted October 14, 2020)

초록: 본 연구에서는 다층박막적층 방식을 통해 고분자복합소재를 제조하여 박막필름의 물리적 성질과 난연 특성을 분석하였다. 키토산-카테콜(CH-C)과 몬모릴로나이트(MMT)를 교대로 적층하여 CH-C/MMT를 제조하였고 소수성 탄소나노재료인 탄소나노튜브(CNT)를 MMT 수용액에서 안정화시킨 후 다층박막 방식을 이용하여 CH-C/CNT-MMT를 제작하였다. 두 시스템 모두 적층횟수에 따라 필름 두께가 선형적으로 증가하는 특성을 보였으며 주사탐침 현미경(AFM)과 주사전자 현미경(SEM) 분석을 통해 나노스케일의 MMT와 CNT 구조를 확인할 수 있었다. 수직/수평 화염 테스트와 콘 칼로리미터 분석을 통해 복합소재의 난연성을 확인할 수 있었다. 층상 무기물인 MMT에 의해 연소 시 char가 형성되어 연소를 방해하고 이를 통해 면적물과 PU 폼에 대한 난연성이 부여되었다. 나아가, 탄소나노재료인 CNT의 첨가를 통해 MMT와 CNT간 상호인력과 CNT의 높은 열적 안정성으로 인해 CH-C/CNT-MMT의 난연성이 더욱 향상되었다.

Abstract: The polymer nanocomposites were prepared via layer-by-layer assembly and their physical and flame retardancy were analyzed. Chitosan-catechol (CH-C)/montmorillonite (MMT) thin films were fabricated by alternately depositing positively charged CH-C and negatively charged MMT in an aqueous solution. CH-C/carbon nanotube (CNT)-MMT nanocomposites were assembled with the CNT stabilized in MMT aqueous solutions. Both polymer nanocomposites exhibited that the film thickness increased linearly with the number of layers deposited, and that nano-scaled MMT and CNT structures were visualized using atomic force microscopy (AFM) and scanning electronic microscope (SEM). The flame retardancy of CH-C/MMT and CH-C/CNT-MMT assemblies were confirmed by vertical/horizontal flame tests and cone calorimeter. Layered inorganic MMT creates the char upon the flame, which impedes combustion and consequently imparts flame retardancy. By introducing CNT into the nanocomposites, the flame retarding characteristics in CH-C/CNT-MMT films were further improved, which is most likely due to the strong interaction between MMT and CNT and high thermal stability of CNT.

Keywords: layer-by-layer assembly, flame retardants, carbon nanotubes, polymer nanocomposites.

서 론

화재 안전에 대한 인식이 점차 높아짐에 따라 산업계에서

는 난연 소재에 대한 연구가 활발히 이루어져왔다.^{1,2} 예를 들어, 건축물 내장재나 가구, 대중 교통 수단에서 사용되는 내장 패널이나 객실 의자 등에는 높은 화재 안전 등급이 요구되어 거주자나 승객의 편의성을 만족시키고 동시에 높은 난연 성능이 요구된다는 특성이 있다. 특히, 최근에 친환경 소재에 대한 요구가 늘면서 난연 성능은 높지만 인체 유해성에 대한 논란의 대상인 할로겐 및 브롬계 난연제를 대체할 수 있는

†To whom correspondence should be addressed.
ytpark@mju.ac.kr, ORCID 0000-0001-9296-6790
jhryu4816@wku.ac.kr, ORCID 0000-0002-0279-7477
cncho37@wku.ac.kr, ORCID 0000-0001-6689-8106
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

친환경 난연 소재가 각광을 받고 있다.³ 이러한 소재들은 인체 유해성이 없을 뿐만 아니라 높은 열적 안정성 및 낮은 열 방출률을 지녀야 한다는 요구조건이 있다. 이를 위해 원소재에 합입되어 원래의 물성치는 유지하면서 난연 특성을 향상시킬 수 있는 나노 소재들에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.^{4,8}

1966년 Iler가 처음으로 제안한 후, 1990년 대 들어 Decher에 의해 개발된 다층박막적층(layer-by-layer, LbL) 방식은 비교적 간단한 공정으로 다기능성 복합소재를 나노스케일로 두께 및 물리적·기계적·열적·전기적 성질을 정교하게 제어할 수 있는 장점으로 현재 많은 분야에서 응용되고 있다.⁹⁻¹² 이 공정은 양전하 혹은 음전하로 대전된 고분자 전해질을 교대로 적층하여 나노 수준의 박막필름에서 마이크로 스케일에 이르는 free-standing 필름을 제조할 수 있다. 일반적으로 반대로 하전된 분자들을 수용액 상에서 정전기적인 상호인력을 이용하여 필름을 제조하지만, 이 외에도 수소결합, 소수성 상호 작용 또는 공유결합을 이용하여 다양한 재료의 표면 위에 다층박막을 적층할 수 있다.^{13,14} 적층되는 물질로는 고분자 이외에도 단백질, 바이러스와 같은 바이오소재와 그래핀, 탄소나노튜브 등의 탄소나노재료, 점토 성분의 무기나노입자와 반도체나노입자 등 매우 다양한 화학물질이 사용된다.^{15,16} 이러한 다층박막적층 방식은 항균성 코팅, 멤브레인, 기체/수분배리어 코팅, 초발수 코팅, 전기적·열적 성질 등을 개선하기 위한 박막제조 분야까지 그 응용범위가 매우 확대되고 있다.¹⁷⁻¹⁹

LbL 방식을 이용한 난연성 소재연구는 현재 많은 국내외 연구팀에서 진행되고 있다. 특히, 무기나노입자인 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)는 친수성이 매우 강해 이온교환을 통해 양이온성 고분자전해질과 함께 다층박막필름 방식을 이용하여 면직물과 폴리우레탄 폼(PU foam) 등에 쉽게 적층되어 우수한 난연성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.²⁰⁻²² LbL 기술을 통한 난연성 향상은 복합소재가 적층된 섬유소재가 화염에 노출 시 탄화층(char)을 형성하고, MMT 무기나노입자가 표면에서 재배열하며 외부의 에너지를 차단하는 isolation 층을 이뤄 연소과정을 지연시키고 차단하는 효과에 의해 나타난다.^{23,24} 나아가, 팽창형(intumescent) 시스템을 통해 기포층을 형성하여 열전달을 지연할 수 있다.²⁵ 단순혼합과 같은 공정과 달리 LbL 방식을 통한 고분자-나노클레이(polymer-nanoclay) 복합소재는 양이온성 고분자전해질과 음이온성 MMT가 교대로 코팅되어 MMT의 배향을 균일하게 조절할 수 있으며 섬유 내에 박리된 형태로 적층된 구조를 형성하여 복합재료로서 성능을 극대화할 수 있다.

본 연구에서는 LbL 방식을 이용하여 양이온성 고분자인 키토산을 기능화시킨 키토산-카테콜(chitosan-catechol, CH-C)을 층상 나노클레이 MMT와 교대로 적층시켜 CH-C/MMT 고분자 복합소재를 제작하였다. CH-C는 키토산에 비해 높은 점착성을 지니고 있어 다층박막 제조 시 MMT와 보다 강한

상호인력을 보여 사용을 하였다. 복합소재 내에 탄소나노재료인 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 첨가하여 CH-C/CNT-MMT를 제작하였다. AFM과 SEM을 이용하여 CH-C/MMT와 CH-C/CNT-MMT 복합소재의 표면을 분석하였고 화염 노출 전후 구조적 변화를 조사하였다. 나아가, 수직/수평 화염 테스트와 콘 칼로리미터 분석을 통해 난연성을 상호 비교하였다.

실 험

재료. 분자량 100000 g/mol, 30% 농도의 poly(acrylic acid) (PAA) 용액은 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)에서 구입하였으며, 0.926 mequiv/g의 양이온 교환 용량을 지닌 Sodium montmorillonite(MMT, product name: Cloisite Na+)는 Nanoclay(Seoul, South Korea)의 제품을 사용하였다. 각 MMT platelet의 밀도는 2.86 g/cm³이고 평면 치수는 10~1000 nm(평균 ~200 nm)이고 두께는 1 nm이다. MWCNT는 LG Chem(Daejeon, Korea)에서 구입하였으며 13 nm의 평균 직경, 12 μm의 길이를 가진다(C>96 wt%). 먼저 0.1 g의 MWCNT를 1 wt%의 MMT 용액과 함께 막자사발에서 분쇄한 뒤, 용액의 균질성을 위해 텡 초음파처리(30 W, Bandelin Sonopuls, Germany)를 ice bath에서 1시간 동안 수행하였다. Chitosan-catechol(CH-C) 제조를 위해 분자량 100000 g/mol 키토산은 Hepe Medical Chitosan GmbH(Halle, Saale, Germany)에서 구입하였으며, hydrocaffeic acid(HCA, 3,4-dihydroxy hydrocinnamic acid)는 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI), EDC(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride)는 TCS-SU(Tokyo, Japan)에서 구매하였다. CH-C 제조는 이전에 보고된 표준 카르보디이미드화합 방식을 이용하여 제조하였다.²⁶ 간략하게, 1 g의 키토산을 0.1 몰농도의 염화수소에 분해시킨 후 수산화나트륨 용액을 이용해 수용액 pH를 5.0으로 맞추었다. 키토산을 완전히 분해시킨 후, 1.18 g의 HCA와 1.24 g의 EDC가 용해된 25 mL의 에탄올에 첨가하였다. 혼합용액을 상온에서 12시간 가량 교반시킨 후 2일 동안 pH2 염화나트륨 용액을 통해 투석하였고 동결건조 후 사용 전까지 냉장보관하였다. 모든 용액 제조에는 탈이온수(DI water, 18.2 MΩ·cm, 25 °C)가 쓰였으며 CH-C 및 MWCNT-MMT 용액은 24시간의 자기적 교반을 통해 제조하였다. 명시되지 않는 한, 모든 화학 물질은 추가 정제없이 그대로 사용되었다.

기판. 필름 두께 측정 및 AFM imaging을 위한 기판으로 단면 연마된 실리콘 웨이퍼(p-type, 100, University Wafer, Boston)를 사용하였다. 코팅의 증착 전에 모든 실리콘 웨이퍼를 DI water, 아세톤, DI water의 순서로 세척한 뒤 압축 공기로 건조하였다. 평직 면직물(GU 405, 137 μm 두께)은 Chungugu(Korea)에서 구입하여 수직 및 수평 화염 테스트에 활용되었다. 폴리우레탄 폼은 TOV(Korea)에서 구입하여 콘

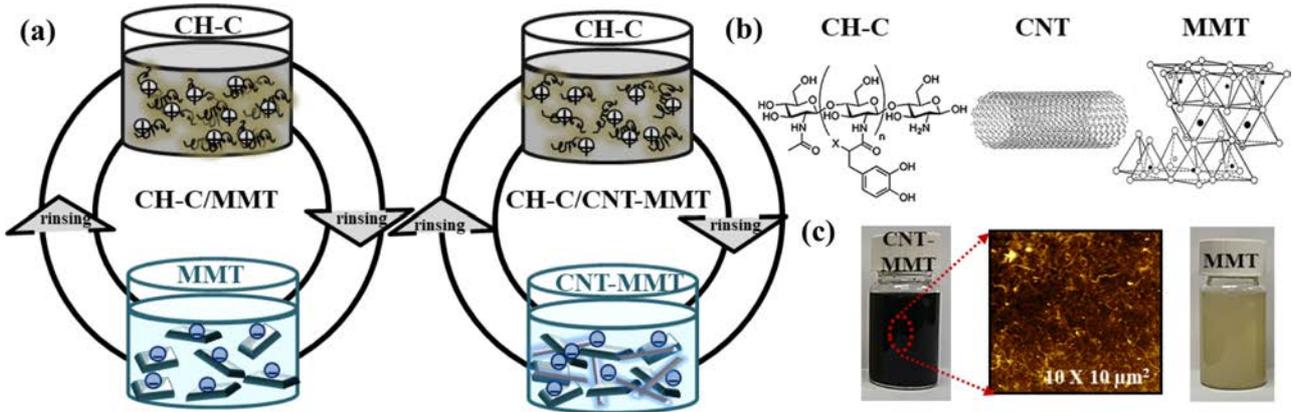


Figure 1. (a) Illustration of the layer-by-layer self-assembly process; (b) chemical structures of chitosan-catechol (CH-C), montmorillonite (MMT), and carbon nanotubes (CNT) used in this study. (c) Photo images of MMT solution (right) and CNT suspension (left) stabilized by MMT in water and AFM image of the corresponding suspension cast onto Si-wafer.

칼로리미터 테스트에 사용되었다.

다층박막적층. 0.1 wt%의 양이온을 띤 CH-C 용액은 pH6으로 조정되어 균일한 성질을 유지하였다. 음이온을 띤 CNT-MMT 용액은 pH 값을 조정하지 않고 사용되었다. 기관의 표면처리를 위한 PAA 용액은 증착 전에 2 M HNO₃를 사용하여 pH2로 조절하였다. 면적물 및 PU 폼 샘플의 접착력을 증가시키기 위해 프라이머(primer) 층으로 LbL 증착 전에 5분간 1.0 wt% PAA에 담근다. 모든 필름은 Figure 1에 개략적으로 표현된 절차를 통해 주어진 기관에 증착되었다. 각 기관은 양전하 및 음전하 용액에 교대로 담그는데, 이 때 초기 1회에는 각각 5분씩 담그고 그 후에는 각각 1분씩 담근다. 각각의 담금 작업 후에 탈이온수로 행굼작업을 수행하였다. 원하는 수의 층이 증착된 후, 모든 샘플들은 측정 전에 실험실 환경에서 12시간 건조되었다. PU 폼의 적층은 각 용액에서 3번의 담금 과정 후 각각 수작업으로 나머지 용액을 짜내어 여분의 재료를 제거하였다. 나노 코팅층을 증착하기 전에 PU 폼의 표면에 음전하를 대전하기 위하여 모든 폼을 1.0 wt% PAA 용액에 30초간 담갔다. 이 과정에서, 고분자 전해질에 존재하는 카복실기는 PU 표면과 수소 결합을 하게 된다.

박막특성 분석. 실리콘 웨이퍼에 증착된 다층박막의 두께는 NanoMap-PS 접촉 모드 스타일러스 프로파일로 미터(Aeptechnology, Santa Clara)로 측정되었다. 대조군 및 코팅된 PU 폼 샘플의 표면 이미지는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, Hitachi, Japan)으로 관찰하였고 surface topography는 원자력 현미경(AFM, Nanostation IITM Surface Imaging Systems, Herzogenrath, Germany)을 통해 이미지화되었다. 콘 칼로리미터 시험은 한국철도기술연구원에서 FTT Dual 콘 칼로리미터 절차(ASTM E-1354-07)를 통해 수행되었다. 코팅된 PU 폼의 콘 실험 전후의 내부 구조는 SEM을 통해 확인하였다.

열적 특성 분석. 코팅된 PU 폼 샘플(≈30 mg) 및 개별 화학 성분(≈15 mg)의 열 안정성은 가열 램프 속도 하의 공기 분위기에서 Q-50 열 중량 분석기(TA instruments; New Castle, DE)를 사용하여 상온에서 800 °C까지 10 °C min⁻¹의 조건으로 측정되었다. 콘 칼로리미터 시험은 ASTM E-1354-12에 따라 수행되었다.

결과 및 토론

적층 특성 분석. Figure 1(a)에와 같이 LbL 코팅 과정을 통해 양이온성 고분자전해질 CH-C와 수용액에서 음이온을 띤 무기나노입자 MMT를 정전기적인 결합을 이용하여 교차로 적층하였고 이를 통해 다층박막필름을 제조하였다. 탄소 나노튜브(CNT)의 경우 나노탄소재료의 높은 소수성 성질로 인해 수용액에서 쉽게 회합되어 LbL 방식에는 적합하지 못해 그 이용에 한계를 가졌다.^{27,28} 본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위해 MMT를 이용하였다. MMT는 결정격자 구조의 불안정성으로 인해 수용액에서 음이온을 띤 삼투-팽창 메커니즘에 의해 물 속에서 안정하게 바리된 형태를 유지한다.^{29,30} 이러한 음이온성 MMT의 특성을 이용하여 CNT를 Figure 1(c)의 AFM 이미지에서 나타나듯 수용액 상에서 안정하게 분산시킬 수 있었다.

기관 위에 LbL 코팅층이 적층되는 현상을 관찰하기 위하여 나노 코팅층을 실리콘 웨이퍼 기관에 증착하여 프로파일로미터를 통해 층 수에 따른 코팅층의 두께를 측정하였다. Figure 2는 CH-C/MMT와 CH-C/CNT-MMT 다층박막필름의 LbL 적층횟수에 따른 두께 변화를 나타낸 결과로 두 시스템 모두 층 수 증가에 따라 두께가 선형적으로 증가함을 보였고, 이를 통해 박막의 성공적인 증착을 확인할 수 있었다. CH-C/MMT 다층박막필름이 적층횟수 당 9.2 nm로 두께가

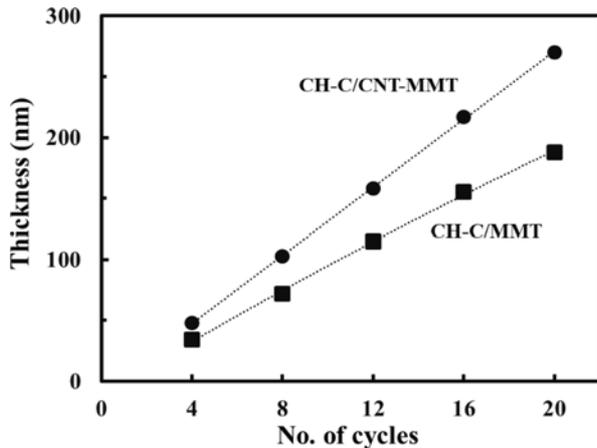


Figure 2. Thickness of the CH-C/MMT and CH-C/CNT-MMT assemblies as a function of the number of deposited bilayers.

증가함을 보이는 반면, CH-C/CNT-MMT의 경우 12.8 nm로 적층되어 대략 40%정도 더 빠르게 두께가 증가하였다. 이러한 차이는 CNT의 3차원적 구조로 인해 CH-C/CNT-MMT 박막필름이 보다 더 두껍게 적층된 것으로 사료된다.³¹ 다층박막 제조 시 양이온성 CH-C와 음이온성 MMT는 정전기적 인력에 의해 결합이 형성된다. CNT의 경우, MMT가 적층될 때 동반되어 기판 위에 적층이 되는 것으로 보인다. 이때, CNT 간에 π - π 상호작용과 van der Waals 힘에 의해 LbL 필름이 제조된다.³¹ 정전기적 인력 외에 weak short-range force 인 수소결합 혹은 소수성 상호작용을 이용한 다층박막필름 제조방식이 여러 연구에서 확인되고 있다.^{32,33}

열적 안정성 분석. 난연 코팅층의 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량 분석을 실시하여 각 샘플별 잔여물 양을 통해 난연성을 확인해보고자 하였다. 이를 위해 PU 폼에 20층의 CH-C/MMT와 CH-C/CNT-MMT 다층박막필름을 각각 적층하여 대조군 샘플과 열적 특성을 비교하였다. Figure 3에서와 같이, 800 °C에서 대조군 샘플은 잔여물이 거의 없이 전소하였다. PU 폼에 고분자복합소재를 적층한 경우 CH-C/MMT, CH-C/CNT-MMT 샘플은 각각 15.4와 48.6 wt%의 잔여물을 보여 유기 복합소재 적층을 통해 PU 폼의 열적 안정성이 크게 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이는 PU 폼 가장 바깥 쪽의 CH-C/MMT 코팅 층과 CH-C/CNT-MMT 코팅 층 내에 300~400 °C에서 생성된 탄화물이 산소를 차단하는 역할을 하여 내부의 가연성 물질을 보호하기 때문이다.³⁴ 나아가, 열중량 분석 결과를 통해 CH-C/CNT-MMT 샘플 내에 CNT가 33.2 wt%가 적층된 것을 확인할 수 있었으며, CNT와 MMT의 강한 상호인력으로 인해 CH-C/MMT에 비해 열안정성이 향상됨을 보였다.³⁵

화염 특성 분석. 화염 실험을 통하여 각각의 샘플에 대한 연소 특성을 분석하였다. 대조군 및 20층의 CH-C/MMT, CH-

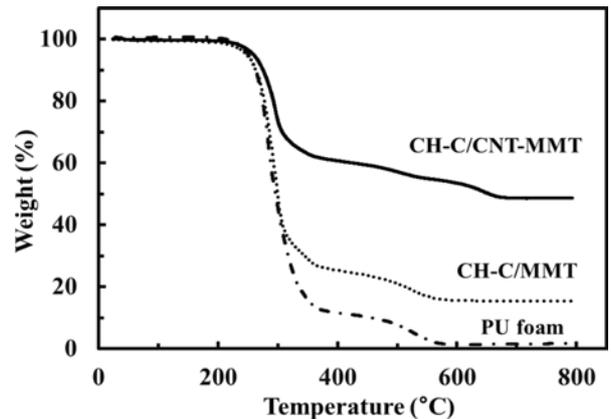


Figure 3. TGA curves of the pristine PU foam and PU foams coated with 20 BLs of CH-C/MMT and CH-C/CNT-MMT, respectively.



Figure 4. Photographs of (a) vertical; (b) horizontal flame test of untreated fabrics (top), 20 BLs of CH-C/MMT (middle) and CH-C/CNT-MMT (bottom) LbL-treated samples.

C/CNT-MMT 난연 코팅이 적층된 면직물을 사용하여 수직 화염 테스트를 ASTM D6413 기준에 의거하여 수행하였다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 착화 5초 후의 이미지를 살펴보면 대조군 샘플의 화염 전파 속도 및 화염의 크기가 난연 코팅된 샘플보다 현저히 큰 것을 볼 수 있으며, TGA 실험에서 유추할 수 있는 바와 같이 CH-C/CNT-MMT 코팅 샘플

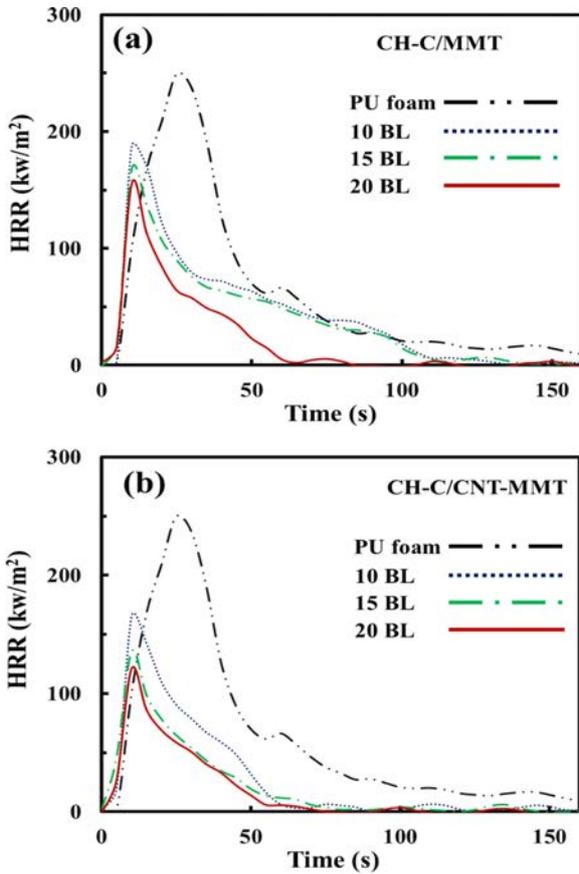


Figure 5. HRR curves of the untreated sample, and 10, 15 and 20 BLs LbL-treated PU foam samples.

플의 화염이 가장 작은 것을 관찰할 수 있었다. 또한 수직 화염 테스트 후의 이미지를 통해 대조군의 섬유 구조의 경우 형태가 거의 남아 있지 않는데 비하여 난연 기능성 박막이 적용된 샘플은 대부분의 섬유가 구조를 유지하며 표면에 탄화물이 생성된 것을 확인할 수 있었다. Figure 4(b)에서 나타나듯 수평 화염 테스트 결과 면직물 대부분이 전소되었으며 미량의 잔재만을 보였다. 이에 비해 CH-C/MMT, CH-C/CNT-MMT 다층박막복합소재가 적용된 샘플은 수직 화염 테스트에서와 같이 면직물의 구조를 유지하며 난연성 소재로서의 특성을 보였다.

연소에 따른 열방출률을 분석하기 위해 콘 칼로리미터 시험을 실시하였다. 이를 위하여 10, 15 및 20층의 난연 코팅이 적용된 PU 폼이 25 kW/m²의 복사열에 노출되어 각각의 시험 항목들을 분석하였다. 실험 결과, 대조군 시편과 비교하여 CH-C/MMT 및 CH-C/CNT-MMT 코팅 시편들의 열방출률이 현저히 낮아진 것을 볼 수 있으며, 각각의 시편에서 적용 층 수가 증가됨에 따라 열방출률도 감소하는 것을 볼 수 있다(Figure 5). 고분자복합소재가 코팅되지 않은 PU 폼의 경우, 250.2 kW/m²의 최대 열방출률(pkHRR)을 보였다. CH-C/

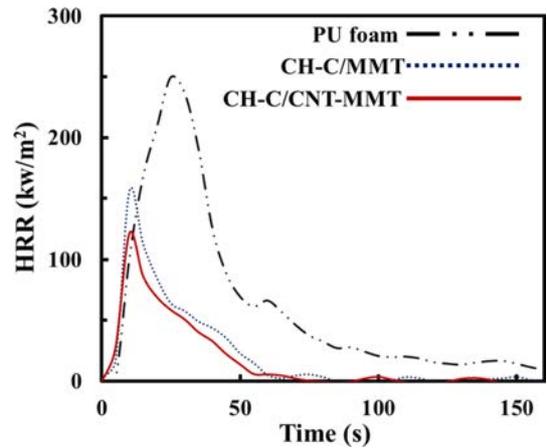


Figure 6. HRR curves of the untreated and 20BL LbL-treated PU foam samples.

Table 1. Cone Calorimetry Test (ISO 5560-1) Results of the PU Foam as a Control and LbL-coated Samples with or without CNT

Sample	pkHRR (kW/m ²)	MAHRE (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)
Control	250.2	132.1	5.5
CH-C/MMT	160.2	81.9	3.70
CH-C/CNT-MMT	120.8	67.2	2.90

MMT를 PU 폼에 적용한 결과 최대열방출률이 10층에서 20층까지 적용횟수 증가에 따라 187에서 160.2 kW/m²까지 감소하여 복합소재 코팅에 따른 난연성을 확인할 수 있었다. 고분자-무기나노입자 복합소재에 CNT를 첨가하여 적용한 샘플의 경우 10, 15, 20층의 코팅에서 각각 165.5, 135.7, 120.8 kW/m²의 최대 열방출률을 나타내었다. 직관적으로 대조군 및 CH-C/MMT, CH-C/CNT-MMT의 난연 코팅층에 대한 비교 분석을 위하여 20층의 난연 코팅이 적용된 샘플과 대조군 샘플의 열방출률 및 정량적 검사 항목을 Figure 6과 Table 1에 정리하였다. 그림에서 확인할 수 있듯이, CH-C/MMT이 적용된 샘플은 대조군 PU 폼에 비해 최대 열방출률을 36% 감소시켰다. 앞서 수행하였던 TGA 실험결과와 같이, 300~400 °C에서 생성된 난연 코팅의 탄화층이 내부의 PU 폼 구조를 효과적으로 보호하는 역할을 했음을 알 수 있다. CNT의 적용을 통해 최대 열방출은 대조군 샘플 대비 52% 감소하였고, 같은 층수의 CH-C/MMT에 비교하여 CH-C/CNT-MMT 복합소재는 25%가량 난연성을 향상시켰다. 복합소재의 적용 후, 최대 평균 열방출률(maximum average rate of heat emission, MAHRE)과 전체 열 발생량(total heat release, THR) 모두 대조군 PU 폼에 비해 감소하는 경향을 보였다. 특히, 탄소나노재료가 첨가됨에 따라 PU 폼의 난연성 항목 모두 향상되었는데 이는 이전 연구에서 보고된 바와 같이

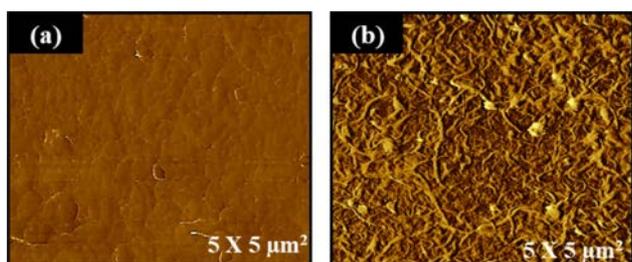


Figure 7. AFM images of (a) CH-C/MMT; (b) CH-C/CNT-MMT samples.

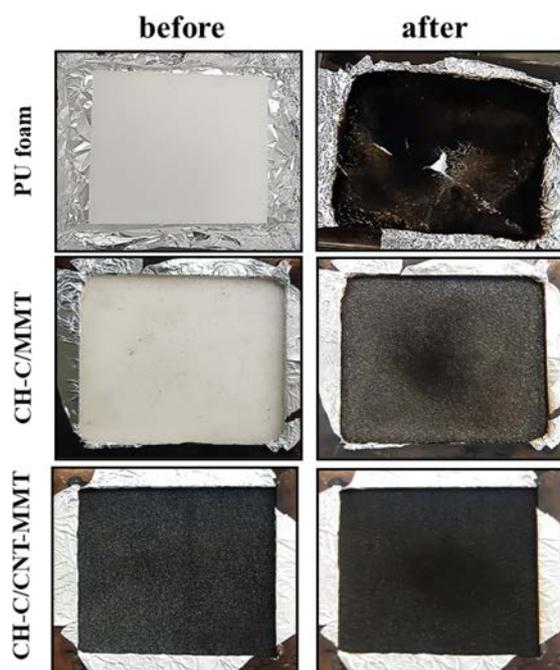


Figure 8. Photo images of the untreated and 20 BLs LbL-coated PU samples before and after cone calorimeter test.

CNT의 열에 대한 구조적 안정성과 폴리우레탄 매트릭스의 연소에 따른 flashover 현상 억제에 기인한다.^{36,37}

표면 특성 분석. CH-C/MMT와 CH-C/CNT-MMT의 표면 특성을 분석하기 위하여 각각의 시스템을 실리콘 웨이퍼에 적층한 후 AFM을 이용하여 표면 구조를 이미지화하였다. Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 CH-C/MMT 적층 후 무기나노입자인 MMT가 표면 전체에 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. CNT가 첨가된 CH-C/CNT-MMT 샘플의 경우, 판상구조의 MMT는 그 두께가 1-2 nm로 CH-C/CNT-MMT 표면에서 CNT 구조에 의해 확인이 어려웠다. 이에 비해 탄소나노튜브는 마치 고분자처럼 엉킨 형상을 보이며 나노튜브 네트워크를 형성하였고 이러한 CNT 구조로 인해 화염에 대한 강한 난연성을 보이는 것으로 사료된다.

연소 전후의 내부 구조를 분석하기 위하여 콘 칼로리미터

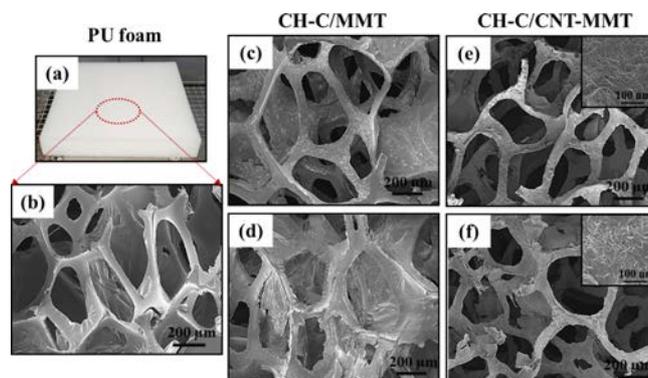


Figure 9. Photo image of PU foam (a); SEM image of the untreated PU sample (b); 20 BLs CH-C/MMT and CH-C/CNT-MMT coated PU samples before (c, e); after (d, f) cone calorimeter test. Insets in (e) and (f) emphasize the CNT structures before and after exposing the samples upon flame tests.

시험 전후의 PU 폼 시편을 관찰하였다. Figure 8에서와 같이 대조군 샘플은 실험 후 대부분의 PU 폼이 전소되어 잔여물이 없는 반면, 다층박막필름이 적층된 CH-C/MMT와 CH-C/CNT-MMT 두 샘플들은 표면만 검게 타고 PU 폼 형태를 유지하고 있음을 볼 수 있다. 화염 테스트 전후 PU 폼의 내부 구조 변화를 분석하기 위해 SEM을 이용하여 표면을 이미지화하였다(Figure 9). 대조군 샘플의 내부 구조와 비교할 때 CH-C/MMT 및 CH-C/CNT-MMT 샘플의 연소 전 구조는 거의 유사하며 각 코팅층이 폼의 내부까지 잘 코팅되어 있음을 알 수 있었다. 특히 CH-C/CNT-MMT 샘플의 경우 표면에서 CNT의 구조가 확인되었고 이는 MMT 수용액 내에서 CNT가 안정하게 분산되어 다층박막 적층 시 균일하게 코팅이 되었음을 나타낸다. 연소 후 CH-C/MMT와 CH-C/CNT-MMT 두 샘플 모두 PU 폼 구조를 그대로 유지하였다. CH-C/CNT-MMT 샘플은 화염 테스트 전과 후 CNT 구조에 큰 변화 없이 네트워크를 유지하여 열중량 분석 및 콘 칼로리미터 실험 결과에서 나타나듯 우수한 열적 안정성에 대한 주요 요인으로 작용하였다.

결론

친환경 난연소재 개발을 위해 본 연구에서는 할로젠이나 브롬계의 난연물질을 사용하지 않고 다층박막적층법을 통하여 고분자복합소재를 면직물 및 PU 폼에 난연 코팅층을 형성하였다. 프로파일로미터를 통해 적층횟수에 따라 CH-C/MMT와 CH-C/CNT-MMT 두 시스템의 두께가 선형적으로 증가하였고, 이는 다층박막방식을 통해 코팅이 성공적으로 이루어졌음을 의미한다. TGA 분석을 통해 CH-C/CNT-MMT 난연 코팅이 적용된 시편에서 800 °C 조건에서 약 50%의 잔여물이 남아 20%의 잔여물이 남은 CH-C/MMT 시편에 비해

뛰어난 열적 안정성이 있음을 확인하였다. 수직/수평 화염 테스트를 통해 화염 전파 속도 및 화염 크기 비교분석 결과 고분자복합소재 코팅을 통해 난연 성능이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 연소 과정에 따른 열방출률 분석은 콘 칼로리미터 시험을 통해 이루어졌다. 실험 결과, 대조군에 비하여 CH-C/MMT의 최대 열방출률은 약 36%, CH-C/CNT-MMT는 약 52% 감소하였음을 알 수 있다. 층상 무기물인 MMT에 의해 연소 시 char가 형성되어 연소를 방해하여 면직물과 PU 폼에 대한 난연성이 부여되었다. 나아가, 탄소나노재료인 CNT의 첨가를 통해 MMT와 CNT 간 상호인력과 CNT의 높은 열적 안정성으로 인해 CH-C/CNT-MMT의 난연성이 더욱 향상된 것으로 판단되어진다. 연소 실험 전·후의 SEM 이미지를 비교하여 CH-C/MMT 및 CH-C/CNT-MMT 코팅층이 PU 폼의 내부구조까지 균일하게 적층되었고 이러한 구조적 특성으로 면직물과 PU 폼의 난연성이 향상되었다. 본 연구의 실험결과를 통해 다층박막적층법을 통한 친환경 코팅층이 면직물 및 PU 폼의 난연 성능을 향상시키는 데 효과적이라는 것을 알 수 있었으며, 향후 코팅 소재의 적절한 선정 및 적층 공정의 최적화를 통한다면 산업 현장에 적용 가능한 기술로 발전할 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-현장맞춤형 이공계 인재양성 지원 사업의 지원을 받아 수행된 연구(No. 2019H1D8A1109814)이며, 한국철도기술연구원 주요사업 연구비 지원과 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구(20010265) 되었습니다. 또한 한국연구재단(NRF) 기초연구사업 프로그램에 의해 지원을 받아 수행한 연구입니다(NRF-2018R1C1B5043438).

참 고 문 헌

- Alongi, J.; Carosio, F.; Frache, A.; Malucelli, G.; Layer by Layer Coatings Assembled through Dipping, Vertical or Horizontal Spray for Cotton Flame Retardancy. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 114-119.
- Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Dubois, Ph. New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: from Fundamentals to Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, *63*, 100-125.
- Li, Q. L.; Wang, X. L.; Wang, D. Y.; Wang, Y. Z.; Feng, X. N.; Zheng, G. H. Durable Flame Retardant Finishing of PET/Cotton Blends Using a Novel PVA-based Phosphorus-nitrogen Polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 342-353.
- Hwang, S.; Kim, Y.; Choi, K.; Jin, S. H.; Baek, S. H.; Shim, S. E. Thermal Stability and Mechanical Properties of Silicone Rubber Composites Filled with Wollastonite/Mineral Fiber Hybrid Fire-proof Fillers. *Polym. Korea* **2019**, *43*, 965-971.
- Joo, A. R.; Lee, J. H.; Park, Y. G.; Lee, S. H. Thermal Stability of Polyurethane Foams Infused with Melamine-phosphate Coated Inorganic Flame Retardants. *Polym. Korea* **2018**, *42*, 288-297.
- Gu, J.; Lv, Z.; Wu, Y.; Guo, Y.; Tian, L.; Qiu, H.; Li, W.; Zhang, Q. Dielectric Thermally Conductive Boron Nitride/polyimide Composites with Outstanding Thermal Stabilities via *In-situ* Polymerization-electrospinning-hot Press Method. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *94*, 209-216.
- Yang, X.; Tang, L.; Guo, Y.; Liang, C.; Zhang, Q.; Kou, K.; Gu, J. Improvement of Thermal Conductivities for PPS Dielectric Nanocomposites via Incorporating NH₂-POSS Functionalized nBN Fillers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *101*, 237-242.
- Wang, J.; Zhang, D.; Zhang, Y.; Cai, W.; Yao, C.; Hu, Y.; Hu, W.; J. Construction of Multifunctional Boron Nitride Nanosheet Towards Reducing Toxic Volatiles (CO and HCN) Generation and Fire Hazard of Thermoplastic Polyurethane. *Hazard. Mater.* **2019**, *362*, 482-494.
- Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 831-835.
- Park, S. J.; Yun, S. H.; Choi, W. K.; Cho, S.-K.; Lee, H. K.; Huh, K. M. Surface Modification of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane for Water Recovery Using Layer-by-Layer Nanocoating Method. *Polym. Korea* **2015**, *39*, 761-768.
- Iler, R. Multilayers of Colloidal Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 569-594.
- Cho, C.; Son, J. Organic Thermoelectric Multilayers with High Stretchiness. *Nanomaterials* **2019**, *10*, 41.
- Richardson, J. J.; Cui, J.; Bjommalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in Layer-by-Layer Assembly. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14828-14867.
- An, Q.; Huang, T.; Shi, F. Covalent Layer-by-layer Films: Chemistry, Design, and Multidisciplinary Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5061-5098.
- Tiu, B. D. B.; Kernan, D. L.; Tiu, S. B.; Wen, A. M.; Zheng, Y.; Pokorski, J. K.; Advincula, R. C.; Steinmetz, N. F. Electrostatic Layer-by-layer Construction of Fibrous TMV Biofilms. *Nanoscale* **2017**, *9*, 1580-1590.
- Cho, C.; Song, Y.; Choi, K.; Grunlan, J. C. Improved Thermoelectric Power Factor in Completely Organic Nanocomposite Enabled by L-Ascorbic Acid. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 1942-1947.
- Li, H.; Wang, X.; He, Y.; Peng, L. Facile Preparation of Fluorine-free Superhydrophobic/Superoleophilic Paper via Layer-by-layer Deposition for Self-cleaning and Oil/water Separation. *Cellulose* **2019**, *26*, 2055-2074.
- Vaterrodt, A.; Thallinger, B.; Daumann, K.; Koch, D.; Guebitz, G. M.; Ulbricht, M. Antifouling and Antibacterial Multifunctional Polyzwitterion/Enzyme Coating on Silicone Catheter Material Prepared by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* **2016**, *32*, 1347-1359.

19. Cho, C.; Song, Y.; Allen, R.; Wallace, K. L.; Grunlan, J. C. Stretchable Electrically Conductive and High Gas Barrier Nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2095-2104.
20. Qiu, X.; Li, Z.; Li, X.; Zhang, Z. Flame Retardant Coatings Prepared Using Layer by Layer Assembly: A Review. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 108-122.
21. Carosio, F.; Alongi, J. Ultra-Fast Layer-by-Layer Approach for Depositing Flame Retardant Coatings on Flexible PU Foams within Seconds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6315-6319.
22. Patra, D.; Vangal, P.; Amanda, A. C.; Cho, C.; Regev, O.; Grunlan, J. C. Inorganic Nanoparticle Thin Film that Suppresses Flammability of Polyurethane with Only a Single Electrostatically-Assembled Bilayer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16903-16908.
23. Lu, C.; Gao, X.-P.; Yao, H.-H.; Cao, C.-L.; Luo, Y.-J. Improving Flame Retardancy of Linear Low-density Polyethylene/Nylon 6 Blends via Controlling Localization of Clay and Intumescent Flame-retardant. *Polym. Degrad. Stabil.* **2018**, *153*, 75-87.
24. Kim, H.; Park, J.-W.; Lee, J.-H.; Jang, S.-W.; Kim, H.-J.; Choi, Y.; Choy, J.-H.; Yang, J.-H. Clay-organic Intumescent Hybrid System for the Synergetic Flammability of Polymer Nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *132*, 2009-2014.
25. Hu, Y.; Wang, X.; Li, J. Regulating Effect of Exfoliated Clay on Intumescent Char Structure and Flame Retardancy of Polypropylene Composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 5892-5901.
26. Ryu, J. H.; Hong, S.; Lee, H. Bio-inspired Adhesive Catechol-conjugated Chitosan for Biomedical Applications: A Mini Review. *Acta Biomater.* **2015**, *27*, 101-115.
27. Shang, S.; Zeng, W.; Tao, X. M. High Stretchable MWNTs/Polyurethane Conductive Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7274-7280.
28. Cho, C.; Song, Y.; Allen, R.; Wallace, K. L.; Grunlan, J. C. Stretchable Electrically Conductive and High Gas Barrier Nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2095-2104.
29. Luckham, P. F.; Rossi, S. The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *82*, 43-92.
30. Etika, K. C.; Liu, L.; Cox, M. A.; Grunlan, J. C. Clay-mediated Carbon Nanotube Dispersion in poly(*N*-Isopropylacrylamide). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2016**, *489*, 19-26.
31. Cho, C.; Culebras, M.; Wallace, K. L.; Song, Y.; Holder, K.; Hsu, J.-H.; Yu, C.; Grunlan, J. C. Stable n-type Thermoelectric Multilayer Thin Films With High Power Factor From Carbonaceous Nanofillers. *Nano Energy* **2016**, *28*, 426-432.
32. Kharlampieva, E.; Sukhishvili, S. A. Hydrogen-Bonded Layer-by-Layer Polymer Films. *J. Macromol. Sci.: Part C: Polym. Rev.* **2006**, *46*, 377-395.
33. Hsu, K. J.; McCarthy, S. L.; Versatile, T. J. Versatile Multilayer Thin Film Preparation Using Hydrophobic Interactions, Crystallization, and Chemical Modification of Poly(vinyl alcohol). *Langmuir* **2007**, *23*, 3260-3264.
34. Choi, K.; Seo, S.; Kwon, H.; Kim, D.; Park, Y. T. Fire Protection Behavior of Layer-by-layer Assembled Starch-clay Multilayers on Cotton Fabric. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 11433-11443.
35. Holder, K. M.; Cain, A. A.; Plummer, M. G.; Stevens, B. E.; Odenborg, P. K.; Grunlan, J. C. Carbon Nanotube Multilayer Nanocoatings Prevent Flame Spread on Flexible Polyurethane Foam. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301*, 665-673.
36. Jang, W.; Chung, I. J.; Kim, J.; Seo, S.; Park, Y. T.; Choi, K. Improving Fire Resistance of Cotton Fabric through Layer-by-Layer Assembled Graphene Multilayer Nanocoating. *J. Korean Phys. Soc.* **2018**, *72*, 1052-1057.
37. Son, B.; Hwang, T.-S.; Goo, D.-C. Fire-Retardation Properties of Polyurethane Nanocomposite by Filling Inorganic Nano Flame Retardant. *Polym. Korea* **2007**, *31*, 404-409.

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