ISSN 2234-7925 (Print) ISSN 2234-8352 (Online) Original Paper

산화그래핀이 폴리우레탄 폼 기계적 강도에 미치는 영향

김종민¹ · 김정현² · 최영락³ · 박성균⁴ · 박강현⁵ · 이제명[†]

(Received March 7, 2016 ; Revised April 12, 2016 ; Accepted June 5, 2016)

Effect of graphene oxide on mechanical characteristics of polyurethane foam

Jong-Min Kim¹ · Jeong-Hyeon Kim² · Young-Rak Choe³ · Sung Kyun Park⁴ · Kang Hyun Park⁵ · Jae-Myung Lee[†]

요약: 본 연구에서는 영하 163℃의 극저온 환경에서 저장되는 액화천연가스 운반선 방열시스템에 적용되는 폴리우레탄 폼 단열재의 기계적 강도를 향상시키기 위한 연구의 일환으로 폴리우레탄 폼 합성 시 산화그래핀을 첨가한 산화그래핀-폴리우레탄폼을 개발하였다. 우선 Hummers 방법을 이용하여 산화그래핀을 합성하였으며, 폴리올과 이소시아네이트의 중 합반응 시 산화그래핀의 중량비를 다르게 첨가하여 산화그래핀-폴리우레탄 폼 벌크를 제작하였다. 미세구조 분석을 통해 산화그래핀의 양에 의존한 산화그래핀-폴리우레탄 폼의 셀 안정성에 대해 분석 하였으며, 이와 동시에 산화그래핀이 폴 리우레탄 폼 셀에 미치는 영향에 대해 분석하고자 하였다. 또한, 기계적 강도를 계측하기 위해 극저온용 챔버를 탑재한 만능재료시험기의 온도를 제어하여 상온 및 영하 163℃의 극저온 환경에서 압축시험을 수행하여 기계적 거동 및 파손 특성에 대해 규명하였다. 시험 결과 산화그래핀의 양이 증가 할수록 기계적 강도는 향상되지만, 일정량 이상이 되면 셀 형성을 방해하여 셀 구조의 안정성이 저하되고 기계적 강도 또한 저하되는 현상을 관찰하였다. **주제어:** 폴리우레탄 폼, 산화그래핀, 극저온 실험, 액화천연가스

Abstract: In the present study, graphene oxide based polyurethane foams were manufactured as a part of the development process of mechanically strengthened polyurethane foam insulation material. This material is used in a liquefied natural gas carrier cargo containment system. The temperature of the containment system is -163 °C. First, graphene oxide was synthesized using the Hummers' method, and it was supplemented into polyol-isocyanate reagent by considering a different amount of graphene oxide weight percent. Then, a bulk form of graphene-oxide-polyurethane foam was manufactured. In order to investigate the cell stability of the graphene-oxide-polyurethane foam, its microstructural morphology was observed, and the effect of graphene oxide on microstructure of the polyurethane foam was investigated. In addition, the compressive strength of graphene-oxide-polyurethane foam was measured at ambient and cryogenic temperatures. The cryogenic tests were conducted in a cryogenic chamber equipped with universal testing machine to investigate mechanical and failure characteristics of the graphene-oxide-polyurethane foam. The results revealed that the additions of graphene oxide enhanced the mechanical characteristics of polyurethane foam. However, cell stability and mechanical strength of graphene-oxide-polyurethane foam decreased as the weight percent of graphene oxide was increased. **Keywords:** Polyurethane foam, Graphen-oxide, Cryogenic test, Liquefied natural gas

1. 서 론

경질 폴리우레탄 폼은 가격대비 우수한 재료적 성능으로 인해 단열재, 경량 구조재, 완충재 등으로 전 세계적으로 매우 광범위한 적용이 이루어지고 있는 대표적 산업용 소 재이다[1]. 무엇보다도 열전도도가 매우 낮아 단열성능이 우수하다고 알려져 있으며, 그 결과 단열재로써의 응용이 전체의 80-90%를 차지하고 있다. 단열재로써의 폴리우레탄 폼은 150도의 고온부터 영하 200℃에 이르는 극저온 영역 까지 매우 넓은 범위에서 사용할 수 있는 실용적인 단열 소재이며, 특히 저온 환경에서의 우수한 단열 성능으로 인 해 냉장/냉동고, 파이프, 액화천연가스 저장탱크 등 (극)저 온 환경에서 가동되는 산업용 구조물에 널리 이용된다. 특

⁺Corresponding Author (ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8096-4306): Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University, Jangjeon 2-dong, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea, E-mail: jaemlee@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-2342

1 Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University, E-mail: jongmin@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-2340

2 Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University, E-mail: honeybee@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-2340 3 Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University, E-mail: yrchoe@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-2340

4 Department of Physics, Pusan National University, E-mail: psk@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-2595

5 Department of Chemistry, Pusan National University, E-mail: chemistry@pusan.ac.kr, Tel: 051-510-2238

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

히, 우수한 단열성능 뿐만 아니라 타 단열재 대비 높은 기 계적 강도로 인해 액화천연가스운반선의 방열시스템에 적 용되고 있으며, 환경적 문제로 인해 최근 조선해양산업의 블루오션으로 각광받고 있는 액화천연가스 연료추진선박 의 연료저장탱크 단열재로의 적용도 시도되고 있다. 이는, 영하 163℃의 극저온 환경에서 저장/운반되는 LNG운반선 방열시스템 및 액화천연가스 연료추진선박 저장탱크의 경 우 슬로싱(sloshing)으로 정의되는 유체 충격하중에 대응할 수 있도록 높은 기계적 강도가 요구되기 때문이다. 이러한 이유로 해상에서 저장/운송되는 액화천연가스 선박 저장시 스템의 경우, 기존 폴리우레탄 폼에 유리섬유를 넣어 강화 시킨 유리섬유강화폴리우레탄 폼을 채택한다[2]. 하지만, 이러한 강도적 개선을 위한 노력에도 불구하고 파손문제가 지속적으로 보고되고 있는 실정이며, 상대적으로 높은 유 리섬유의 열전도도로 인해 단열성능의 문제를 야기하고, 단열재를 더 두껍게 해야 하는 문제를 야기하였으며, 그 결 과 대양을 통해 수입에 의존하는 액화천연가스의 적재량이 줄어드는 한계가 있다. 본 연구는 이러한 기존 단열재의 열 적/기계적 성능개선을 통한 단열재의 한계를 극복하기 위 한 연구의 일환으로 수행되었으며, 첫 단계로써 강도적 성 능을 개선시키기 위한 나노입자 첨가 및 극저온 기계적 성 능평가에 관한 연구를 수행하였다. 과거 몇몇 연구자들에 의해 경질 폴리우레탄 폼에 나노입자를 첨가 합성하여 항 복강도, 탄성계수 등 기계적 성능을 향상시킨 연구가 상당 수 진행되었다[3]-[7]. 이들 연구는 주로 탄소나노튜브, graphite, graphene을 첨가 합성한 연구이며, 각각의 나노소 재의 최적 중량비에 대해 보고하였다.

하지만, 산화그래핀을 첨가한 폴리우레탄 폼의 성능 평 가에 대한 연구는 찾아보기 힘들며, 더욱이 해당 단열재의 적용 분야인 액화천연가스 환경을 고려한 극저온 기계적 평가는 거의 수행 된 바가 없다. 이러한 이유로, 본 연구에 서는 산화그래핀을 첨가한 폴리우레탄 폼의 상온 및 극저 온 기계적 성능 평가를 실시하였으며, 성능 평가시 산화그 래핀의 첨가량에 따른 특성 변화를 관찰하기 위하여 0.05wt.%부터 0.7wt.%까지 첨가량을 달리하여 실험 시나리 오를 준비하였다. 또한, 폴리머 폼의 기계적 성능과 단열 성능은 폼의 셀 구조에도 큰 영향을 받기 때문에 미세구조 분석을 통해 단열재의 구조적 안정성 혹은 산화그래핀이 폼 생성에 미치는 영향에 대해 추가로 분석하였다.

2. 실험 준비

2.1 산화그래핀 합성

본 연구에서는 산화그래핀 합성을 위해 가장 널리 채택 되고 있는 Hummers 방법을 사용하였다. 가장 먼저 흑연을 황산에 분산시킨 후 질산나트륨을 이용하여 용해시켰으며, 그 후 과망간산칼륨을 넣어 12시간 동안 반응시켰다. 반응 이 종결된 용액을 증류수에 부어 교반시킨 후 과산화수소 를 넣어 과망가니즈산 칼륨을 제거시켰다. 마지막으로, 원 심분리기를 이용하여 용액을 증류수와 산화그래핀으로 분 리시켰으며, 여러번의 세척 과정 및 중화작업 (pH 6~7)을 거친 후 건조기를 이용하여 산화그래핀을 획득하였다.

2.2 GO-PUF 합성

본 연구에 사용된 폴리우레탄 폼의 경우 이소시아네이트 polymeric MDI (M20R)와 발포제, 촉매, 정포제를 섞어서 만 든 폴리올시스템을 100:128의 비율로 하여 산화그래핀을 첨 가 합성하여 밀도 128kg/m³의 시험편을 제작하였다. 산화그 래핀-폴리우레탄폼(GO-PUF) 제작은 총 4단계의 세부화된 과 정을 거쳤다. 먼저, 이소시아네이트 시약에 첨가 하고자 하는 양 만큼의 산화그래핀를 넣은 후 호모게나이저를 이용하여 분산시킨 후, 분산 용액과 폴리올 시스템 용액을 혼합하고 호 모게나이저를 이용하여 5000rpm으로 약 60초 동안 섞어주어 폴리우레탄 폼 용액을 만들어 준다. 세 번째로 폴리우레탄 폼 용액을 개방형의 플라스틱 틀에 붓고 상온에서 자연발포 시 킨다. 마지막으로 약 24시간 후에 발포가 완료된 GO-PUF를 플라스틱 틀에서 분리시켜 GO-PUF 벌크를 완성하였다.

2.3 시험편 제작

분리된 GO-PUF 벌크는 상온 및 극저온 압축시험을 수행 하기 위해 50 × 50 × 25mm의 크기로 절단하여 시험편을 제작하였다. 본 연구에서 기계적 특성평가에 이용된 모든 압축 시험편은 한국산업규격(KS M IMO844)을 준수하여 제작하였다. Figure 1 (a)는 제작된 시험편의 대표적 형상을 측면부에서 촬영하여 나타낸 것이며 Figure 1 (b)는 산화그 래핀 중량비에 의존한 시험편의 상부를 촬영한 사진이다.



Figure 1: (a) Side view of a representative GO-PUF and (b) top view of GO wt.% dependent GO-PUF samples

2.4 실험 장비

본 연구에서는 GO-PUF제작 시 산화그래핀을 이소시아네 이트에 균질하게 분산시키기고 폴리우레탄 폼 용액의 혼합을 위하여 IKA사의 호모게나이저(T50-digital ULTRA-TURRAX) 를 사용하였으며, 발포가 완료된 폼의 형태학적 분석을 위한 셀 촬영은 ZEISS사의 주사전자현미경(FE-SEM SUPRA25)를 사용하였다. 또한, 폼의 상온 및 극저온 환경에서의 기계적 강도를 평가하기 위해 경성시험기(주)사의 만능재료시험기 (KSU-5M)에 영하 200℃ 환경까지 모사할 수 있는 극저온용 챔버를 장착하여 이용하였다. 액화천연가스 저장환경을 만들 기 위하여 챔버 내부에 액체질소를 분사하고, 자동 온도 조절 장치를 이용하여 영하 163℃의 극저온 환경 온도를 유지시켰 다. Figure 2는 본 시험에 이용된 장비의 모습이다.



Figure 2: Photographs of experimental apparatus; (a) universal testing machine with cryogenic chamber, (b) homogenizer, and (c) scanning electron microscope

2.5 실험 시나리오

본 연구에서는 한국산업규격 (KS M ISO844)을 준수하여 시험편의 10%에 해당하는 2.5mm/min으로 시험편 두께가 초 기 대비 85%까지 변화될 때까지 압축시험을 진행하였다. 시 험 온도의 경우 LNG의 적용 온도를 고려하여 상온 및 극저 온 환경에서의 재료 거동의 변화를 관찰하였다. 극저온 시험 의 경우 시험편 내부의 열평형 상태를 고려하기위해 챔버 내 부의 온도가 영하 163℃에 도달한 시점을 기준으로 약 1시간 의 예비냉각 시간을 가진 뒤 압축시험을 진행하였다. Table 1 에 기계적 성능평가를 위한 시험 시나리오를 정리하였다.

Table 1: Experimental scenario for material compressive tests

Test temperature	GO wt.%	Specimen (EA)	
20 °C	0.05	5	
	0.1	5	
	0.4	5	
	0.7	5	
-163 ℃	0.05	5	
	0.1	5	
	0.4	5	
	0.7	5	

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

산화그래핀이 폼의 셀 생성에 미치는 영향을 알아보기 위해 주사현미경을 이용하여 폼의 형상을 발포방향 및 발 포 방향에 수직한 방향에서 촬영한 후 분석하였다. Figure 3은 발포방향 폼 샘플을 촬영 한 것이다. GO 중량비가 0.05wt.%로 비교적 낮은 경우, 폴리우레탄 폼의 셀 크기는 전반적으로 일정하고 닫힌 형태의 모습을 보이는 것을 확 인할 수 있으나 그 이상의 산화그래핀 첨가 시 셀의 크기 와 모양이 불규칙적으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 첨가량 증가에 비례한 셀 구조의 변화 경향은 보 이지 않았으며 특정 양을 초과한 첨가제의 유무에 따라 셀의 구조와 크기가 변화하는 것을 알 수 있었다. 이는 과 량의 나노입자가 셀의 형성에 큰 영향을 미쳐 나타난 결 과라 생각된다. 과거 연구에 의하면 점도가 높은 용액에 많은 양의 나노입자를 첨가하게 되면 분산이 어렵게 되고 폴리우레탄 폼에 비해 상대적으로 큰 나노입자의 크기로 인해 셀 구조가 파괴된다고 보고된 바 있다[8]. 또한, 핵 형성에 있어서 충진제의 양과 분산의 관계는 폼의 품질을 결정하는 중요한 요소일뿐만 아니라 셀의 밀도 결정에 있 어서 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 이유로 불균일한 충진제의 분산으로 말미암아 충진제가 충분한 부분에 있 어서는 셀의 형성이 많이 되지만, 충진제가 충분하지 않은 곳에서는 셀의 형성이 적어 전체적으로 불균일한 셀의 크 기를 갖는 폼이 만들어지게 된다[9]. Figure 4는 발포 방향 과 수직한 방향에서 GO-PUF를 촬영한 것이다. 발포방향 셀과 비교했을 때 구의 형태가 길쭉해진 모양을 갖는 것 을 확인할 수 있다. 이는 자연 발포하는 폼의 특성에 의해 나타난 것으로 생각되며, 발포되는 방향으로 셀의 길이도 길어지는 것으로 판단된다.



Figure 3: FE-SEM images of GO-PUF with the rising direction; (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.4 and (d) 0.7 wt.%



Figure 4: FE-SEM images of GO-PUF with the perpendicular direction; (a) 0.05 and (b) 0.4wt.%

3.2 기계적 거동

본 연구에서는 실험의 재현성 확보를 위해 동일 시나리 오 당 5번의 반복실험을 진행하였으며, 그 중 평균에 근접 한 3개 데이터의 평균값을 이용하여 각 시나리오의 대푯값 으로 설정하였다. Figure 5는 상온 및 극저온 조건에서 평가 된 시험 결과를 나타낸 것이다. 그래프에 보이는 것과 같이 동일 시나리오 당 시험 결과 값의 편차가 크지 않은 것을 확인할 수 있으며 계산결과 5% 미만의 평균오차를 보였다.



Figure 5: Stress-strain curve of 0.7wt.% GO-PUF at (a) ambient and (b) cryogenic temperature

Figure 6과 7은 상온 및 극저온 환경에서 산화그래핀 첨 가량에 따른 응력-변형률 선도를 나타낸 것이다. 일반적으 로 상온 및 저온 모두에서 산화그래핀을 첨가한 폴리우레 탄 폼의 압축강도가 일반 폴리우레탄 폼에 비해 압축강도 가 높게 나타났다. 상온 및 저온 최대 증가는 0.05 wt.% 구 간에서 나타났으며, 압축강도가 1.561MPa, 3.455MPa로 일 반 폴리우레탄 폼의 압축강도인 1.421MPa, 2.497MPa에 비 해 각각 9.852%, 38.366% 증가하는 것을 확인하였다.

산화그래핀과 같은 첨가제 표면의 관능기는 복합재료의 기계적 물성 향상에 기인한다[10]. Figure 8은 강화제로 사 용된 산화그래핀의 FT-IR spectra 분석 결과를 나타낸 그래 프이다. Hydroxyl(O-H), carboxyl(C=O), aromatic(C=C), epoxy(C-O), ether(C-O) 결합이 각각 3373, 1713, 1574, 1216, 1035 cm⁻¹에서 나타났으며, 이를 통해 다량의 산소 기반 작 용기가 있음을 확인하였다[11]. 이러한 관능기가 산화그래 핀과 고분자 기지와의 계면결합력을 향상시켜 압축강도를 향상시킨 것으로 판단된다.



PUF

0.1 wt.% 0.4 wt.%

• 0.05 wt.%

0.7 wt.%



(MPa)

DUTE

0.4

Figure 7: Compressive strength of GO-PUF with various graphene oxide ratio; (a) ambient and (b) cryogenic temperature



하지만, 상온 0.7 wt% 시나리오에서는 오히려 압축강도 가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 0.7wt%에서 압축강 도는 1.372MPa로 일반 폴리우레탄 폼에 비해 3.478% 감소 하였으며, 이는 미세구조분석을 통해서도 관찰 하였듯이 다량의 나노입자를 첨가하면서 일어난 현상으로 생각된다. 나노입자는 강한 인력에 의해 서로 뭉치려는 경향이 있고, 첨가량이 많아질수록 이 현상이 더 심화되기 때문으로 사 료된다[3]. 따라서 첨가량이 증가할수록 분산이 균질하게 되지 않고 산화그래핀의 응집 현상이 일어났다고 볼 수 있 는 것이다. 본 연구에서는 한국산업규격(KS M ISO844)을 준수하여 압축강도를 계산하였으며, 정량적인 데이터를 Table 2와 3에 정리하였다

	weight	compressive	standard	difference
	percent	strength (MPa)	deviation	(%)
Neat PUF	0	1.421	0.0375	100
GO/PUF	0.05	1.561	0.0480	109.852
	0.1	1.522	0.0281	107.108
	0.4	1.533	0.0385	107.882
	0.7	1.372	0.0119	96.552

Table 2: Compression test result at ambient temperature

 Table 3: Compression test result at cryogenic temperature

	weight	compressive	standard	difference
	percent	strength (MPa)	deviation	(%)
Neat PUF	0	2.497	0.291	100
GO/PUF	0.05	3.455	0.122	138.366
	0.1	2.852	0.227	114.217
	0.4	3.363	0.114	134.682
	0.7	3.119	0.026	124.910

3.3 파손특성

Figure 9는 압축실험 후 변형된 시험편들의 모습이다. 그 림에서 알 수 있듯이 산화그래핀의 첨가량에 따른 시험편의 복원성의 변화는 보이지 않았다. 또한, 온도에 따른 시험편 의 변형 모습을 비교한 결과, 상온에서 변형된 시험편의 모 습에서는 파손현상이 보이지 않았으나 극저온 환경에서 변 형된 시험편의 경우 GO-PUF의 형태가 깨지는 현상을 관찰 할 수 있었다. 이는 셀 구조를 가진 폼의 경우 저온에서 취 성 현상이 발생하기 때문에 나타난 결과로 생각 된다[1].



Figure 9: Permanently deformed shape of GO-PUF after compressive test; (a)ambient and (b)cryogenic temperature

4.결 론

본 연구에서는 산화그래핀이 폴리우레탄 폼의 기계적 특 성 및 셀 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 산화그래핀 의 첨가량을 다양하게 하여 GO-PUF를 제작하였다. FE-SEM 촬영을 통하여 셀의 형상을 확인하였으며, 상온 및 극저온 압축 실험을 통하여 온도에 따른 GO-PUF의 기 계적 거동 특성도 관찰하였다. 본 연구의 결과를 아래와 같 이 간략히 정리하였다.

• 산화그래핀의 첨가량을 0.05wt.%부터 0.7w.t%까지 다양 하게 하여 GO-PUF를 제작한 결과, 0.05wt.%에서는 셀 의 모양이 상대적으로 일정하고 닫힌 형태의 셀이 온전 한 상태로 존재하였다. 하지만 그 이상으로 첨가량을 늘렸을 시 셀의 크기가 불균일해지며 특히 닫힌 형태의 셀의 구조가 파괴되는 것을 확인할 수 있었다.

 GO-PUF의 기계적 거동의 경우 일반적으로 상온 및 저 온 모두에서 산화그래핀를 첨가한 폴리우레탄 폼의 압 축강도가 neat PUF에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 하지만 0.7wt.%의 경우 상온에서 기계적 특성이 neat PUF보다 오히려 낮은 것을 확인할 수 있었다. 상온과 저온 모두에서 압축강도의 최대 증가는 0.05wt.% 구간 에서 나타났다.

산화그래핀의 경우 산화시키는 과정에서 그래핀 고유의 뛰어난 물리적 특성이 어느 정도 감소하게 되지만 다른 나 노입자들에 비해 생산성이 뛰어나고 분산성이 좋다는 이점 을 갖고 있다[12]. 또한, 이를 첨가하여 폴리우레탄 폼을 만 들 경우 기존의 폴리우레탄 폼에 비해 기계적 특성이 증가 하기 때문에 동일 강도 대비 필요 두께가 줄어든다. 이 경 우 액화천연가스 선박의 단열재로써 사용될 시 액화천연가 스의 저장 공간이 증가할 수 있어 경제적으로 이점이 될 것으로 생각된다. 하지만 액화천연가스의 특성상 기계적 강도뿐만 아니라 열전도도 역시 고려되어야하는 중요한 요 건 중 하나이다. 따라서, 산화그래핀의 첨가가 폴리우레탄 폼의 열전도도에 미치는 영향에 대한 연구를 후속연구 주 제로 하여 수행 중에 있다.

후기

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2015R1A2A1A15052688). 이 논문은 2013년도 정부(미래창 조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0030013).

References

- [1] S. B. Park, C. S. Lee, S. W. Choi, J. H. Kim, C. S. Bang, and J. M. Lee, "Polymeric foams for cryogenic temperature application: Temperature range for non-recovery and brittle-fracture of microstructure," Composite Structure, vol. 136, pp. 258-269, 2016.
- [2] J. H. Lee, S. B. Park, S. K. Kim, C. S. Bang, and J. M. Lee, "Modified gurson model to describe non-linear compressive behaviour of polyurethane foam with considering density effect," Computational Structural Engineering Institute of Korea, vol. 28, no. 5, pp. 543-551, 2015.
- [3] V. Dolomanova, J. C. M. Rauhe, L. R. Jensen, R. Pyrz, and A. B. Timmons, "Mechanical properties and

morphology of nano-reinforced rigid PU foam," Journal of Cellular Plastics, vol. 47, no. 1, pp. 81-93, 2011.

- [4] M. C. Saha, Md. E. Kabir, and S. Jeelani, "Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles," Materials Science and Engineering A, vol. 479, no. 1-2, pp. 213-222, 2008.
- [5] D. Yan, L. Xu, C. Chen, J. Tang, X. Ji, and Z. Li, "Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes," Polymer International, vol. 61, no. 7, pp. 1107-1114, 2012.
- [6] L. Zhang, E. D. Yilmaz, J. S. Thomsen, J. C. Rauhe, and R. Pyrz, "MWNT reinforced polyurethane foam: Processing, characterization and modelling of mechanical properties," Composites Science and Technology, vol. 71, no. 6, pp. 877-884, 2011.
- [7] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/polymer nanocomposites," Macromolecules, vol. 43, no. 16, pp. 6515-6530, 2010.
- [8] X. Y. Meng, L. Ye, X. G. Zhang, P. M. Tang, J. H. Tang, X. Ji, and Z. M. Li, "Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams," Journal of Applied Polymer Science, vol. 114, pp. 853-863, 2009.
- [9] L. J. Lee, C. Zeng, X. Cao, X. Han, J. Shen, and G. Xu, "Polymer nanocomposite foams," Composites science and technology, vol. 65, no. 15-16, pp. 2344-2363, 2005.
- [10] E. K. Ham, W. K. Choi, Y. K. Kim, and M. K. Seo, "Influence of functional groups on the surface of carbon nanotube on mechanical and thermal properties of carbon nanotube/polymer composites," Polymer(Korea), vol. 39, no. 6, pp. 909-916, 2015 (in Korean).
- [11] Y. J. Lee, N. R. Kim, S. S. Yoon, Y. S. Oh, J. U. Lee, and W. O. Lee, "A study on image Analysis of Graphene Oxide Using Optical Microscopy," Composites Research, vol. 27, no. 5, pp. 183-189, 2014.
- [12] C. G. Lee, "Mechanical properties of graphene," Journal of the KSME, vol. 53, no. 09, pp. 31-35, 2013 (in Korean).