

도파민이 첨가된 에폭시 기지재의 기계적 물성 및 유리섬유 간 계면접착력 향상

신평수* · 김종현* · 백영민* · 박하승* · 박종만*†

Epoxy Matrix with Adding Dopamine for Improving Mechanical Property and Interfacial Adhesion with Glass Fiber

Pyeong-Su Shin*, Jong-Hyun Kim*, Yeong-Min Baek*, Ha-Seung Park*, Jung-Man Park*†

ABSTRACT: Interfacial adhesion between fiber and resin are related to composites performance, so it is very important to evaluate them accurately. In this study, the interfacial properties of microdroplets under fatigue loading conditions were evaluated. The mechanical properties and interfacial adhesion of epoxy resin with dopamine were studied. Tensile specimens were prepared to evaluate mechanical properties and epoxy microdroplets specimens were used for the evaluation of interfacial adhesion. In addition, in the microdroplet fatigue test, the same diameter of the microdroplet was used and the experiment was performed under the same conditions. As a result, it was confirmed that mechanical and interfacial properties were improved when dopamine was applied to epoxy resin through tensile and microdroplet experiments. It is considered that dopamine improves the degree of curing of the epoxy resin and imparts hydroxyl groups to the epoxy resin to increase the mechanical properties and the interfacial adhesion between the glass fibers.

초 록: 섬유와 수지 간 계면접착력은 복합재료 성능과 관련되므로 이를 정확하게 평가하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는, 피로 하중 조건에서의 마이크로드롭렛 실험에 의한 계면접착력 평가를 실시하였다. 도파민이 적용된 에폭시 수지에 대하여 기계적 물성 및 계면접착력을 측정하였다. 기계적 물성을 평가하기 위해 인장 시편을 제작하였고, 계면 접착력 평가를 위하여 유리섬유에 에폭시 마이크로드롭렛을 만든 시편을 사용하였다. 특히 마이크로드롭렛 피로 실험 시 동일한 직경의 마이크로드롭렛을 사용하여 동일한 조건에서 실험하였다. 그 결과 인장 및 마이크로드롭렛 실험을 통해 에폭시 수지에 도파민이 적용될 때 기계 및 계면접착력이 향상됨을 확인하였다. 도파민이 에폭시 수지의 경화정도를 향상시키고 에폭시 수지에 하이드록실 그룹을 부여하여 기계적 물성 및 유리섬유 간 계면 접착력을 증가시켰을 것으로 사려된다.

Key Words: 도파민(Dopamine), 유리섬유(Glass fiber), 에폭시(Epoxy), 계면접착(Interfacial adhesion), 마이크로드롭렛(Microdroplet), 피로(Fatigue)

Received 1 February 2019, received in revised form 30 April 2019, accepted 2 May 2019

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University

*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서 론

기존 고분자 수지의 물성한계를 극복하고자 기계적 물성이 뛰어난 세라믹 섬유를 이용해 복합재료를 제조하고 이와 관련된 연구들이 진행되고 있다[1]. 복합재료가 외부로부터 응력을 받을 때 응력이 섬유강화재로 전달이 되어 복합재료의 기계적 물성 강화효과를 유발한다. 복합재료의 응용분야로는 대형 선박, 철도 및 풍력발전 지지대 등에 사용되며[2,3], 건축재료 등에도 사용되고 있다[4,5].

최근에는 거친 환경에서 사용할 수 있는 구조재에 대한 연구가 진행 중이다. 이에 따라, 저온 및 고온[6], 수분 및 염수[7], 그리고, 자외선 등과 같은 거친 조건에서 구조재의 내구성 향상에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다[8].

복합재료 제조 시, 고분자 기지재와 섬유강화재 간 계면 접착력 중요하다. 재료의 표면이 매끄럽거나 화학적 관능기가 부여되지 않을 때 주로 낮은 표면에너지를 가지게 된다. 결국 섬유와 수지 간 낮은 계면접착력을 야기하게 되어 외부 충격 시 계면에서 미세 손상 그리고 복합재료의 파괴로 이어지게 된다[9]. 계면접착력을 향상시키기 위해 표면에 거칠기를 부여하여 접착면적을 넓히는 물리적 방법에서부터, 산처리, 플라즈마처리 그리고 사일렌 처리와 같이 표면에 관능기를 부여할 수 있도록 하는 화학적 방법 등의 연구가 많이 진행되고 있다[10].

도파민의 경우 계면접착력을 향상시켜주는 친환경 첨가제로써 대체적으로 관능기의 수가 작은 탄소계 강화재인 탄소나노튜브, 그래핀 및 탄소섬유 등에 표면처리제로 사용하고 다양한 연구가 진행되고 있다[11]. 섬유의 표면 처리뿐만 아니라 도파민을 고분자 기지재에 첨가하여 접착력을 향상시키고 이를 이용하여 의료용 재료에 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있지만[12], 그 가격이 비싸, 대면적 크기의 복합재료에는 아직 사용이 되고 있지 않음을 확인하였다.

계면접착력을 증진시키는 연구뿐만 아니라 계면접착력의 정도를 정량적으로 평가하는 것 또한 중요하다. 현재 주로 사용되고 있는 계면접착력 평가 방법은 미시적인 접근에서 프래그멘테이션 실험 및 마이크로드롭렛 풀 아웃 실험을 이용한 계면전단강도 측정이 있고, 복합재료 접근에서 층간전단강도 측정이 있다.

마이크로드롭렛 풀 아웃 실험은 미시적인 계면접착력 평가 시험법들 중 잘 알려진 시험방법이다. 섬유와 수지 간 접촉 면적이 동일하다고 할 때, 계면접착력에 따라 가해지는 힘이 달라진다는 것을 이용하여 압력 단위의 계면전단강도를 구할 수 있다. 그러나 마이크로드롭렛 풀 아웃 실험의 경우 실험에 사용되는 기지재 및 섬유의 강도가 충분히 강하지 않다면 기지재의 깨짐 및 섬유의 파단 등을 야기하여 계면전단강도를 측정하는데 어려움이 있을 수 있다[13].

본 연구에서는, 기존 마이크로드롭렛 실험에서 피로를

적용한 계면평가를 실시하였다. 기계적 물성 및 계면접착력을 증가시키기 위해 도파민이 에폭시 수지에 적용되었다. 인장시험은 기계적 물성을 평가하기 위해 만들어졌고, 계면접착력을 평가하기 위해 유리섬유 표면에 에폭시 마이크로드롭렛 만들었다. 동일한 조건에서 실험하기 위해 마이크로드롭렛 피로 실험 시 동일한 직경의 마이크로드롭렛을 사용하였다. 동일한 직경의 마이크로드롭렛에 동일한 변위의 피로를 가하였을 때 받은 힘의 변화를 통해 상대적인 계면접착력의 차이를 파악하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용한 기지재로 비스페놀-A계 에폭시(KFR-121, (주)국도화학, 한국), 아민계 경화제(KFH-141, (주)국도화학, 한국)를 사용하였고, 섬유 강화재로는 유리섬유(SE-1500, 오웬스코닝, 미국)를 사용하였다. 기계적 물성 및 계면접착력을 증진시키는 첨가제는 도파민(H8502, 시그마알드리치, 미국)을 사용하였다. 사용한 재료의 화학구조를 Table 1과 같이 정리하였다. 에폭시 수지의 배합비율은 에폭시:경화제=100:30으로 하였고, 도파민은 에폭시 대비 1 wt% 첨가하였다. 인장시험 및 마이크로드롭렛 시편을 제작하기 위해 에폭시 수지의 경화 조건은 섭씨 70도 조건에서 6시간 경화하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 에폭시 수지의 기초인장실험

인장시험편은 ASTM D-638 규격을 참고하여 제작하였다. 제작된 시편의 기계적 특성을 조사하기 위하여 인장시험을 하였다. 인장시험 및 굴곡시험은 만능재료시험기(H1KS, 로이드, 영국)를 사용하였다. 기계적 시험의 조건은 속도 1 mm/분으로 하였다.

2.2.2 유리섬유와 에폭시 수지 간 계면특성 평가

계면전단강도를 측정하기 위하여 섬유 한 가닥에 마이

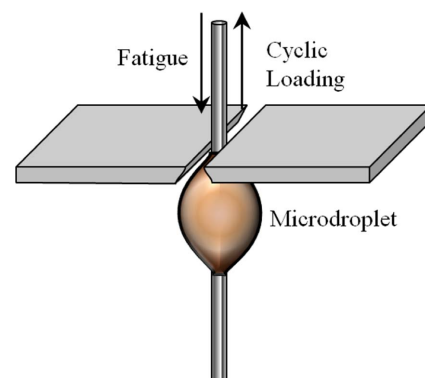
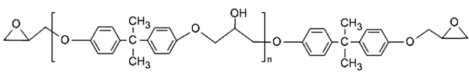
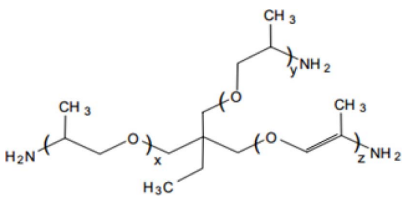
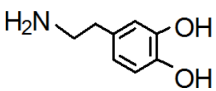


Fig. 1 Schematic plot of microdroplet fatigue test

Table 1 Chemical structures of two epoxy, hardener and dopamine

Type	Chemical Structure	Model	Manufacturing Company
Bisphenol-A Type epoxy	 <p>Diglycidyl ether of bisphenol-A</p>	KFR-121	Kukdo Co., Korea
Amine Type hardener	 <p>(1E,1'E,1''E)-1,1',1''-(ethane-1,1,1-triyltris(oxy))triprop-1-en-2-amine</p>	KFH-141	Kukdo Co., Korea
Dopamine additive	 <p>4-(2-Aminoethyl)benzene-1,2-diol</p>	H8502	Sigma Aldrich, U.S.A.

- Epoxy:Hardener=100:30; additive: 1 wt%.

크로 크기의 에폭시 수지 한 방울을 함침 시키고 에폭시 수지를 경화한다. 이 후 시편을 고정하여 만능시험기를 이용해 인장한다. 정밀한 실험을 위해 로드셀은 100 N 규격을 사용하였다. 마이크로드롭이 풀 아웃 될 때의 힘을 측정하여 계면강도를 측정하게 되는데 이 때 함침면적과 풀 아웃 힘 F 를 이용하여 아래의 식과 같이 계면전단강도를 측정할 수 있다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \quad (1)$$

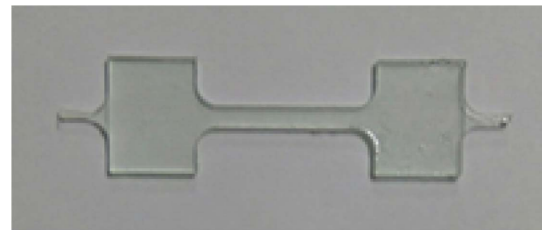
D_f 는 섬유의 직경을 나타내고 L 은 표면에 함침된 수지의 길이에 대한 인자를 나타낸다.

Fig. 1은 마이크로드롭렛에 피로를 가하는 실험 모식도이다. 동일한 조건으로 실험하기 위해 에폭시 수지 마이크로드롭렛의 크기를 120 μm 로 동일하게 하였고, 초기 변위를 40 μm 로 가하고 20 μm 간격으로 20회 순환 변위를 가하였고 이때 응력의 변화를 측정하였다. 풀 아웃이 되지 않을 경우 초기 변위를 단계적으로 올린 후 반복 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 에폭시 수지의 기초인장실험

Fig. 2는 섭씨 70도 조건에서 10시간 경화한 에폭시 인장시편을 나타낸 사진이다. 미처리 에폭시 수지의 경우는 투명한데 반해 도파민을 첨가한 에폭시 수지의 경우는 갈색을 띠는 것을 확인하였다. 에폭시 수지 내에 함유되어 있는 도파민이 산화되어 갈변현상이 일어났다고 할 수 있고 이



(a)



(b)

Fig. 2 Tensile specimens of: (a) neat epoxy resin; and (b) epoxy with adding dopamine

는 고분자 반응에 참여하였다고 할 수 있다[14,15].

Fig. 3은 에폭시 수지의 기초인장실험에 대한 결과를 나타낸 그래프이다. 미처리 에폭시 수지의 경우 약 64 MPa인데 반해 도파민을 첨가하였을 때 약 70 MPa로 인장강도가 근소하게 증가한 것을 확인하였다. 그러나 기울기를 통하여 모듈러스를 관찰하였을 때, 모듈러스 값이 증가한 것으로 보아 도파민 첨가를 통해 에폭시 수지에 반응을 돕게 되고, 이러한 현상이 에폭시 사슬의 강직도를 증가시켰다고 할 수 있다.

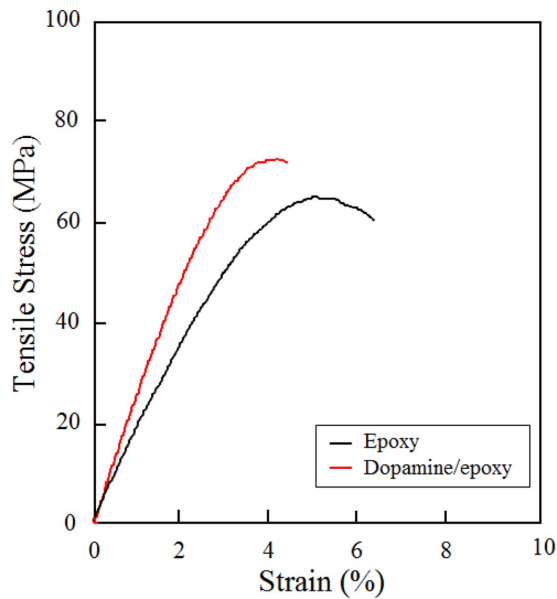


Fig. 3 Tensile test of epoxy resins with different condition

3.2 유리섬유 및 에폭시 수지 간 계면접착력 실험

Fig. 4는 유리섬유에 맺혀있는 동일한 함침길이를 가진 각각의 에폭시 마이크로드롭렛 사진이다. 마이크로드롭렛의 수평방향인 l_1 과 수직방향인 l_2 의 비의 값이 작을수록 수지와 섬유 간 접촉하려고 하는 정도가 크기 때문에 계면접착력이 좋다고 할 수 있다[16]. 미처리 에폭시 수지의 경우 그 값이 0.29인데 반해 도파민을 첨가한 에폭시 수지의 경우 그 값이 0.24로 도파민을 첨가하였을 때 에폭시 수지와 섬유 간 계면특성이 더 좋다고 할 수 있다.

Fig. 5는 마이크로드롭렛에 피로를 가한 후 시간에 따른 응력 변화를 나타낸 그래프이다. 마이크로드롭렛이 일정

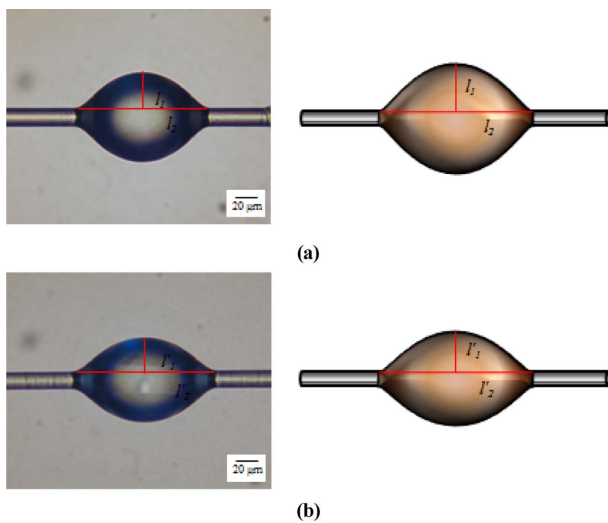


Fig. 4 Observation of different type of microdroplets using: (a) neat epoxy resin; and (b) epoxy with adding dopamine

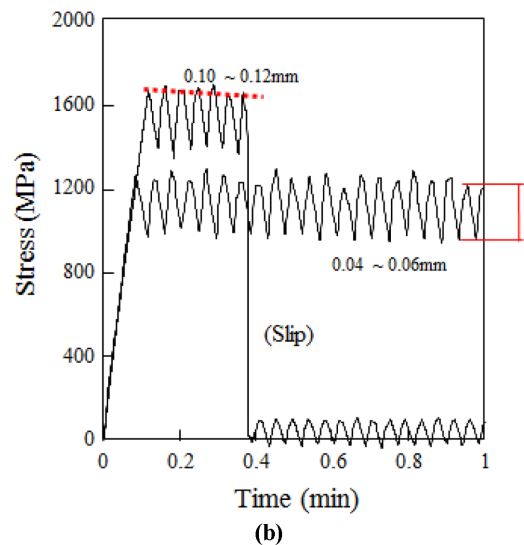
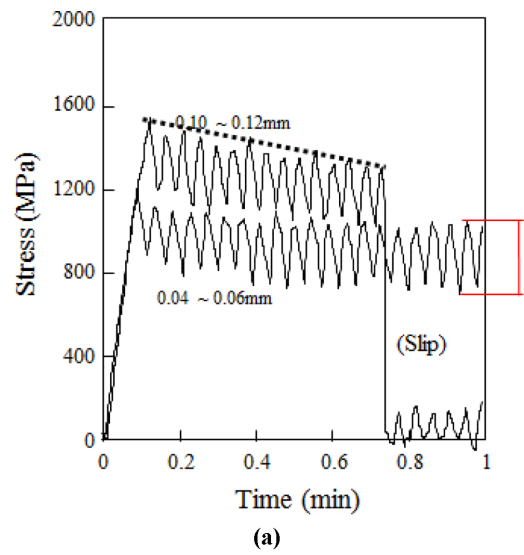


Fig. 5 Microdroplet fatigue test using: (a) neat epoxy resin; and (b) epoxy with adding dopamine

이상의 힘을 받게 될 때 미끄러짐 현상이 일어남을 확인하였다. 마이크로드롭렛의 미끄러짐 전 평균적인 응력 비교하였을 때도 미처리 에폭시 수지와 비교하였을 때 강도가 큼을 확인하였다. 또한, 미처리 에폭시 마이크로드롭렛에 물리적인 피로를 가할 때, 피로 후 응력이 초기응력과 대비하여 응력감소가 있음을 확인하였다. 그러나 도파민을 적용한 에폭시 마이크로드롭렛의 경우, 물리적인 피로를 가하여도 응력 감소정도가 작음을 확인하였다.

Fig. 6은 유리섬유와 에폭시 수지 사이 계면을 나타낸 그림 모식도이다. 미처리 에폭시 수지와는 다르게 도파민을 적용하였을 때, 산화되면서 색깔이 변함을 확인하였다. 또한, 에폭시 수지에 부여된 도파민의 하이드록실기가 인접해 있는 유리섬유의 하이드록실기 간의 수소결합을 유발하게 되어 계면접착력이 증가했다고 할 수 있다[17].

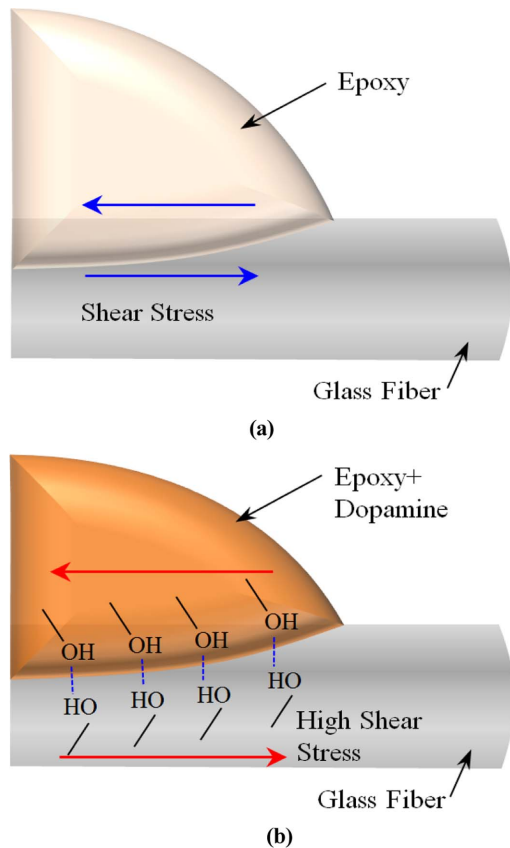


Fig. 6 Schematics modeling of the interface between glass fiber with: (a) neat epoxy resin; and (b) epoxy with adding dopamine

4. 결 론

섬유와 수지 간 계면접착력을 증가시키는 것 뿐만 아니라 계면접착력을 정량적으로 평가하는 것 또한 중요하다. 본 연구에서는, 마이크로드롭렛 실험에서 피로를 적용한 계면평가를 실시하였다. 기계적 물성 및 계면접착력을 증가시키기 위해 도파민이 에폭시 수지에 사용되었다. 미처리 에폭시 수지의 경우는 투명한데 반해 도파민을 첨가한 에폭시 수지의 경우는 산화됨에 따라 갈색을 띄는 것을 확인하였다. 인장 및 마이크로드롭렛 실험을 통해 에폭시 수지에 도파민이 적용될 때 기계적 물성 및 계면접착력이 향상됨을 확인하였다. 도파민 내 하이드록실기가 인접해 있는 유리섬유의 하이드록실기 간의 수소결합을 유발하게 되어 계면접착력이 증가했다고 할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No.20163030024550) 연구에 대한 후원으로 수행했습니다.

REFERENCES

1. Kwon, D.J., Wang, Z.J., Kim, J.J., Jang, K.W., Jang, K.W., and Park, J.M., "Prediction Method of Dispersion Condition for Reinforced Epoxy in Nano SiC Particles Using Capacitance Measurement," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 26, No. 6, 2013, pp. 337-342.
2. Gellert, E.P., and Turley, D.M., "Seawater Immersion Ageing of Glass-Fibre Reinforced Polymer Laminates for Marine Applications," *Composites: Part B*, Vol. 30, 1999, pp. 1259-1265.
3. Kootsookos, A., and Mouritz, A.P., "Seawater Durability of Glass and Carbon-Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 2004, pp. 1503-1511.
4. Yang, H.J., Jeong, M.G., Kweon, J.H., and Choi, J.H., "Strength of Composite Single-lap Bonded Joints with Different Saltwater Moisture Contents," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 23, No. 4, 2011, pp. 48-54.
5. Jeon, K.W., Shin, K.B., and Kim, J.S., "A Study on the Evaluation of Tension - Compression Fatigue Characteristics of Glass Fiber/Epoxy 4-Harness Satin Woven Laminate Composite for the Railway Bogie Application," *Journal of Composite Science and Technology*, Vol. 23, No. 5, 2010, pp. 22-29.
6. Shaoquan, W., Shangli, D., Yu, G., and Yungang, S., "Thermal Ageing Effects on Mechanical Properties and Barely Visible Impact Damage Behavior of a Carbon Fiber Reinforced Bismaleimide Composite," *Materials and Design*, Vol. 115, 2017, pp. 213-223.
7. Mansouri, L., Djebbar, A., Khatir, S., and Wabab, M.A., "Effect of Hygrothermal Aging in Distilled and Saline Water on the Mechanical Behaviour of Mixed Short Fibre/Woven Composites," *Composite Structures*, Vol. 207, 2019, pp. 816-825.
8. Moreno, D.D.P., Hirayama, D., and Saron, C., "Accelerated Aging of Pine Wood Waste/Recycled LDPE Composite," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 149, 2018, pp. 39-44.
9. Park, J.M., Tran Quang, S., Hwang, B.S., and DeVries, K.L., "Interfacial Evaluation of Modified Jute and Hemp Fibers/Polypropylene (PP)-maleic Anhydride Polypropylene Copolymers (PP-MAPP) Composites Using Micromechanical Technique and Nondestructive Acoustic Emission," *Composites Science and Technology*, Vol. 66, 2006, pp. 2686-2699.
10. Cho, B.G., Hwang, S.H., Park, M., Park, J.K., Park, Y.B., and Chae, H.G., "The Effects of Plasma Surface Treatment on the Mechanical Properties of Polycarbonate/Carbon Nanotube/carbon Fiber Composites," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 160, 2019, pp. 436-445.
11. Lee, W., Lee, J.U., and Byun, J.H., "Catecholamine Polymers as Surface Modifiers for Enhancing Interfacial Strength of Fiber-reinforced Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 110, 2015, pp. 53-61.
12. Zhong, Y., Wang, J., Yuan, Z., Wang, Y., Xi, Z., Li, L., Liu, Z., and Guo, X., "A Mussel-inspired Carboxymethyl Cellulose Hydrogel with Enhanced Adhesiveness Through Enzymatic Crosslinking," *Colloids and Surface B: Biointerface*, Vol. 179, 2019, pp. 462-469.
13. Rovol, B.P., Thomassey, M., Ruch, F., Bouquey, M., and Nardin,

- M., "Single Fibre Model Composite: Interfacial Shear Strength Measurements between Reactive Polyamide-6 and Cellulosic or Glass Fibres by Microdroplet Pullout Test," *Composites Science and Technology*, Vol. 148, 2017, pp. 9-19.
14. Aljawish, A., Chevalot, I., Jasniwski, J., Scher, J., and Muniglia, L., "Enzymatic Synthesis of Chitosan Derivatives and Their Potential Applications," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 112, 2015, pp. 25-39.
 15. Sa, R., Wei, Z., Yan, Y., Wang, L., Wang, W., Zhang, L., Ning, N., and Tian, M., "Catechol and Epoxy Functionalized Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Fibers with Improved Surface Activity and Interfacial Adhesion," *Composites Science and Technology*, Vol. 113, 2015, pp. 54-62.
 16. Park, J.M., Wang, Z.J., Kwon, D.J., Gu, G.Y., Lee, W.I., Park, J.K., and DeVries, K.L., "Optimum Dispersion Conditions and Interfacial Modification of Carbon Fiber and CNT-phenolic Composites by Atmospheric Pressure Plasma Treatment," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, 2012, pp. 2272-2278.
 17. Liu, Y., Wu, K., Luo, F., Lu, M., Xiao, F., Du, X., Zhang, S., Liyan, L., and Lu, M., "Significantly Enhanced Thermal Conductivity in Polyvinyl Alcohol Composites Enabled by Dopamine Modified Graphene Nanoplatelets," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 117, 2019, pp. 134-143.