

폴리올레핀의 반응 조건별 산변성도 변화 및 AI-CPP 라미네이션 박리강도 변화

박중현 · 채홍준[†]

고등기술연구원 융합소재연구센터

(2023년 12월 13일 접수, 2023년 12월 28일 수정, 2024년 02월 13일 채택)

Changes in Acid Graft Ratio and AI-CPP Lamination Peel Strength by Polyolefin Reaction Conditions

Jong Hyun Park · Hong Jun Chae[†]

Materials Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE),
Yongin 17180, Republic of Korea

(Received December 13, 2023, Revised December 28, 2023; Accepted February 13, 2024)

요약: 에폭시 접착소재의 단점인 경질화에 따른 성형성 부족을 개선하고자 무수말레인산을 이용한 산변성 폴리올레핀 기반 2액형 에폭시 접착소재를 연구하였다. 반응 조건에 따른 산변성도를 파악하기 위하여 공정별, 폴리올레핀 분자량/개시제 반감기/개시제 함량별 연구를 진행하였으며, 제조된 산변성 폴리올레핀을 에폭시 경화제와의 혼합 후 알루미늄과 CPP 필름 라미네이션 접착소재로 사용하였다. 용융공정 대비 용액공정의 산변성 효율이 약 30% 우수하였으며, 산변성율이 증가할수록 박리강도는 증가함을 확인하였다.

Abstract: We conducted research on a two-component epoxy adhesive material based on acid graft polyolefin using maleic anhydride to address the lack of formability due to epoxy adhesives' hard segments. To understand the graft efficiency according to reaction conditions, we conducted studies based on polyolefin molecular weight, initiator half-life, and initiator concentration for each process. The maleic anhydride grafted polyolefin produced was used as an adhesive material for aluminum and CPP film lamination after mixing with epoxy hardener. The graft efficiency in the solution process was approximately 30% superior to that in the melt process, and an increase in graft ratio confirmed an increase in peel strength.

Keywords: Cell pouch, Polyolefin, Acid graft, Maleic anhydride, Adhesive, Epoxy

[†] Corresponding author: Hong jun Chae (hjchae@iae.re.kr)

1. 서론

이차전지는 현대 사회에서 광범위하게 사용되고 있는 에너지 저장 장치로 전기자동차, 휴대전화, 노트북 등 다양한 전자기기에 널리 사용되고 있다. 이차전지의 성능 향상을 위해 전해액, 양극/음극 소재, 설계, 및 생산 기술 등 다양한 측면에서의 연구가 진행되고 있으며[1-5], 이러한 이차전지 중 겔 형태의 전해질을 사용하는 리튬이온폴리머전지는 내부의 고반응성 물질인 전해액을 밀봉하기 위해 여러 소재로 라미네이션된 파우치 필름을 포장재로 사용하게 되는데, 보통 Fig. 1과 같이 박막 알루미늄을 중심으로 내면과 외면에 내전해액성, 내열성 등의 조건을 견딜 수 있는 소재를 접착 공정을 통해 부착하게 된다.

특히나 전해액과 맞닿는 파우치 내면 부분은 일반적으로 에폭시계 접착소재를 적용하는데[6], 해당 접착소재는 내화학적, 접착성이 우수한 반면, 경화가 진행되면서 경질화되어 포장재료를 원하는 형상으로 성형할 때 변형에 의한 박리가 발생할 수 있다. 이러한 에폭시 접착소재의 경화에 따른 경질화는 주로 사용되는 물질인 비스페놀A, 비스페놀F와 같은 벤젠고리가 포함된 분자구조에 의해서 경화시 자유회전이 힘든 특성에 의해 발생하며, 유리전이온도(T_g)도 분자구조에 따른 차이가 존재할 수 있지만 대략 120~140°C 정도이다[7].

이러한 문제점을 개선하기 위하여, 본 연구에서는 분자구조상 벤젠고리가 포함되지 않고, T_g가 상온 이하로 상대적으로 낮아 유연한 폴리올레핀 기반의 2액형 에폭시계 접착소재[8]에 대한 연구를 진행하였으며, 폴리올레핀의 경우 경화제와의 반응을 수행할 반응기가 존재하지 않기에, 경화제와의 반응 및 반응기 밀도에 따른 박리강도 변화를 연구하기 위하여 무수말레인산(Maleic Anhydride, MAH)을 그래프트한 산변성 폴리올레핀을 사용한 2액형 에폭시계 접착소재의 실험적 연구를 수행하였다[9-11].

2. 실험 방법

2.1. 재료

연구를 위해 사용된 재료는 주재 소재인 산변성 폴리올레핀을 제조하기 위하여 산변성용 소재인 MAH(98%, 대정

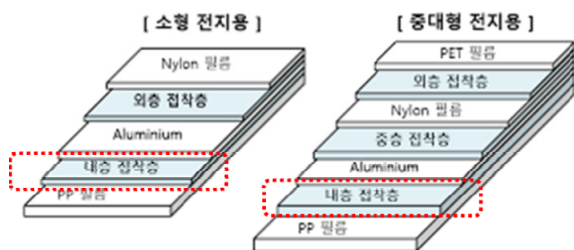


Figure 1. 이차전지용 라미네이션 파우치 필름 구조.

화학)와 서로 다른 분자량을 가진 폴리올레핀(TAFMER XM 7070, 7080, 7090, 미쯔비시)을 사용하였으며, 산변성 반응의 개시제로서 과산화물인 tert-부틸과산화물(Peroxan HX-50PS, PERGAN사), 과산화벤조일(Benzoyl Peroxide, BPO, 75%, 삼천순약공업)을 사용하였고, 유기용매는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 에탄올을 사용하였으며 모두 대정화학사 Extra Pure 제품을 이용하였다. 에폭시 경화제는 jER152 (미쯔비시 화학사) 제품을 사용하였고, 다른 언급이 없는 경우를 제외하고 재료는 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 라미네이션을 위한 재료는 알루미늄 호일은 한국알미늄사의 45μm 양면 크롬 프라이머 처리 제품, CPP필름은 코로롱 인터스트리아의 CNP01 25μm 단면 코로나 처리 제품을 사용하였다.

2.2. 산변성 폴리올레핀 제조

무극성 고분자 사슬에 개시제(유기과산화물, BPO 등)를 사용하여 Fig. 2와 같이 산변성을 시킨 고분자 소재와 극성 소재간 상용성을 부여하는 연구가 많이 진행되었으며[12-14], 해당 문헌들을 참고하여 공정별, 반응조건별 산변성도에 대한 실험을 진행하였다.

먼저, 용액공정을 통한 산변성 폴리올레핀을 제조하기 위해 반응기에 톨루엔을 140°C까지 예열한 뒤, Table 1의 구성비로 폴리올레핀, MAH를 넣고 400rpm 속도로 10분간 완전히 용해될 때까지 교반시켜주었다. 이후 과산화물을 투입한 뒤 2시간 동안 온도 140°C 조건에서 교반시키며 산변성 반응을 진행시켰다. 반응이 완료된 용액은 100°C까지 냉각 후 미반응 MAH 제거와 함께 산변성 폴리올레핀의 석출을 위해 40°C로 예열한 충분한 양의 톨루엔/메틸에틸케톤 혼합용액에 교반하면서 1°C/h 속도로 천천히 상온까지 냉각시켰다. 24시간 이후 석출된 산변성 폴리올레핀은 에탄올을 이용하여 잔여 MAH를 세척한 뒤 80°C 오븐에 48시간 동안 건조를 진행하였다.

다음으로 생산성 향상을 고려한 용융공정을 통한 산변성 폴리올레핀을 제조하기 위해 Brabender사의 Plasti-corder를 사용하였으며 Fig. 3와 같이 최적 공정조건을 도출한 뒤, Table 2 조건과 같이 소재 구성비를 달리하여 샘플을

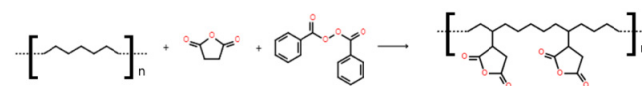


Figure 2. 무극성 고분자사슬 산변성 반응.

Table 1. 용액공정 샘플 구성비

No.	[단위: phr]			
	POE	Peroxan HX-50PS	BPO	MAH
1	100(XM7070)	5	-	20
2	100(XM7070)	-	5	20

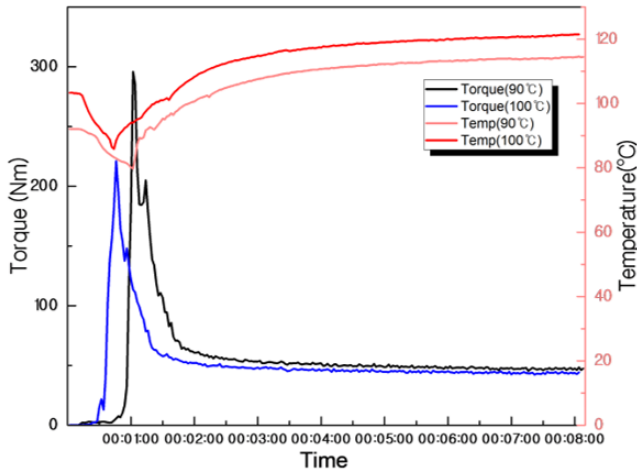


Figure 3. 용융공정 조건별 온도 및 토크 변화.

Table 2. 용액공정 샘플 구성비

[단위: phr]

No.	POE	Peroxan HX-50PS	BPO	MAH
3	100(XM7070)	5	-	20
4	100(XM7080)	5	-	20
5	100(XM7090)	5	-	20
6	100(XM7070)	-	5	20
7	100(XM7080)	-	5	20
8	100(XM7090)	-	5	20
9	100(XM7070)	-	5	10
10	100(XM7070)	-	5	20
11	100(XM7070)	-	5	40

제조하였다.

폴리올레핀 산변성 반응시 구성요소 변화에 따른 산변성도 차이를 파악하기 위하여 개시제별, 폴리올레핀 분자량별, 개시제 함량별 샘플을 제작하였으며, 모든 용융공정을 통한 산변성 폴리올레핀 샘플은 반응 종료 후 용액공정 샘플과 마찬가지로 40°C로 가열한 충분한 양의 톨루엔 45%, 메틸에틸케톤 55% 혼합용액에 교반하면서 1°C/h 속도로 천천히 상온까지 냉각 후 에탄올을 이용하여 잔여 MAH를 세척한 뒤 80°C 오븐에 48시간 동안 건조를 진행하였다.

2.3. 2액형 에폭시 접착소재 제조

용매 건조가 완료된 각각의 산변성 폴리올레핀을 80°C로 예열된 톨루엔에 1시간 동안 교반하여 용해시켰다. 용해가 완료된 산변성 폴리올레핀과 상용 에폭시 경화제(JER 152, 미쯔비시 화학사)를 100:1 비율로 혼합한 뒤 혼합 용액의 점도가 4번 잔컵(Zahn Cup) 기준 4.5초 수준으로 도달할 때까지 톨루엔을 첨가하여 10분간 교반 희석시킨다.

2.4. 라미네이션 (합지)

CPP필름(CNP01)과 앞서 제조한 2액형 에폭시 접착소재를 약 3g 도포한 뒤 바코터(Bar coater) 공정을 통해 14번 bar를 사용하여 습도막 기준 32 μ m 두께로 코팅한 뒤 100°C로 가열된 챔버에서 30초간 용매를 휘발시켰다. 이후 80°C로 가열된 GMP사의 GHQ-320AUTO 라미네이터를 사용하여 30cm/min 속도로 알루미늄과 CPP필름을 라미네이션하였다. 라미네이션이 완료된 샘플은 말림 방지를 위해 플라스틱 또는 금속 평판 사이에 거치한 뒤 60°C 챔버에 7일간 경화 반응을 진행시켰다.

2.5. 박리강도 측정

경화과정이 완료된 CPP-알루미늄 라미네이션 샘플은 상온 박리강도의 경우에 폭 15mm 직사각형으로 커팅한 뒤 두께 5mm 이상의 금속 재질의 지지체에 양면테이프로 샘플의 알루미늄층을 부착한 뒤, 만능재료시험기(경진하이텍) ASTM D 3330 180° 박리시험법 기준으로 50mm/min 속도로 CPP필름을 박리하며 측정된 평균 강도(N)를 측정하였다. 전해액 박리강도는 전해액이 내부로 침투하여 박리강도 결과의 일관성을 해칠 우려가 있어 폭 25mm, 길이 100mm 직사각형으로 커팅한 뒤 전해액이 담긴 용기에 80°C, 24시간 조건 내에 침지 후 폭 기준 양 끝 5mm씩 절단하여 15mm로 제한된 시편을 이용하여 상온 박리강도 평가와 동일한 조건으로 박리강도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 반응 조건에 따른 산변성율

상기 실험을 통해 수행된 산변성 폴리올레핀의 미지의 산변성율을 확인하기 위하여 Table 3와 같이 MAH 함량별 폴리올레핀 표준 샘플을 제조하였다. MAH를 이용한 산변성 반응이 이루어지게 되면 미반응물을 제거하여도 Fig. 4에 나타난 샘플 11 FT-IR 분석 결과에 표시된 부분인 폴리올레핀에 결합된 1,700cm⁻¹ 영역의 카르보닐기를 확인할 수 있게 된다.

하지만 각 샘플별로 측정된 FT-IR 분석 결과는 피크 강도(intensity)의 차이가 발생하며, 발생된 차이점을 동일 기

Table 3. MAH 함량별 표준샘플 배합비

[단위: phr]

표준샘플명	POE	MAH
CAL 1	190	9.5
CAL 2	175	26.25
CAL 3	170	34
CAL 4	160	40
CAL 5	150	52.5

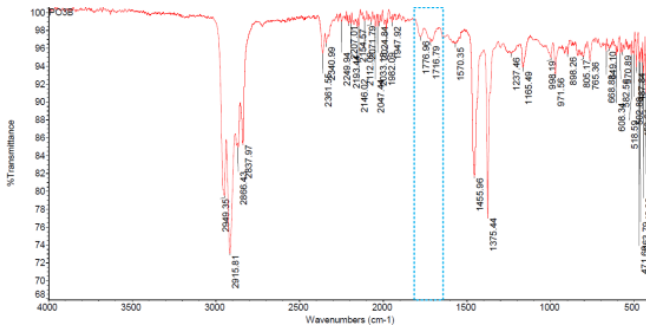


Figure 4. 샘플 11 FT-IR 분석 결과.

준으로 정규화(Normalize)하게 되면 카르보닐기 피크의 강도에 따른 함량을 유추할 수 있게 된다. 정규화를 위해서는 모든 샘플에 동일하게 분석되며 가장 강한 강도를 가지는 피크 기준이 필요하고 이러한 조건을 만족하는 지방족 화합물의 탄소-수소 피크(약 3,000cm⁻¹) 강도를 기준으로 표준 샘플의 FT-IR 분석 결과를 정규화 하여 카르보닐기 피크/탄소-수소 결합피크 강도에 대한 비율을 산출하여 각 표준 샘플(CAL1~5)의 함량별 검량선을 Fig. 5에 도출하였다. 제조한 산변성 샘플들(샘플1~11)의 카르보닐기 피크/탄소-수소 결합 피크 비율을 도출한 뒤 해당 값을 검량선에 대입하여 산변성 샘플의 산변성율을 확인하였다.

표준 샘플로 도출한 무수말레인산 함량별 카르보닐기 결합 피크의 상대적인 강도 검량선을 기준으로 각 조건별 반응 완료된 샘플을 FT-IR 분석을 통해 산변성도를 측정하였고 아래 표와 같은 결과를 확인하였다. tert-부틸과산화물이 포함된 Peroxan HX-50PS를 개시제를 사용한 경우 FT-IR 분석을 하였을 때 Fig. 6과 같이 1,700cm⁻¹ 영역의 카르보닐기 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 과산화물의 반감기 온도가 1시간 기준 149°C로 반응온도에 도달하지 못하여 산변성 반응이 진행되지 않았음을 확인하였다. 반감기 온도가 1시간 기준 92°C인 BPO로 개시제를 변경하였을 때 산변성 반응은 FT-IR 카르보닐기 피크 발생을 통해 이

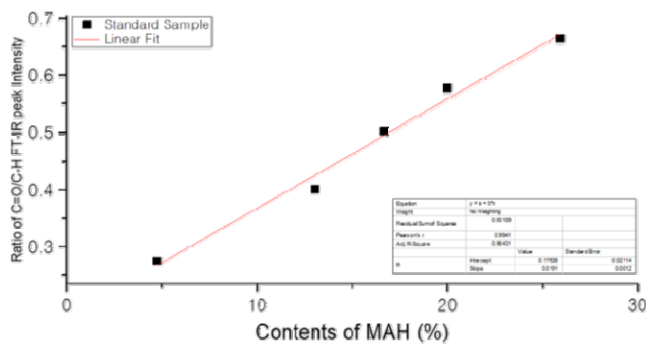


Figure 5. 무수말레인산 함량별 FT-IR C=O peak /C-H peak 비율 및 추세선.

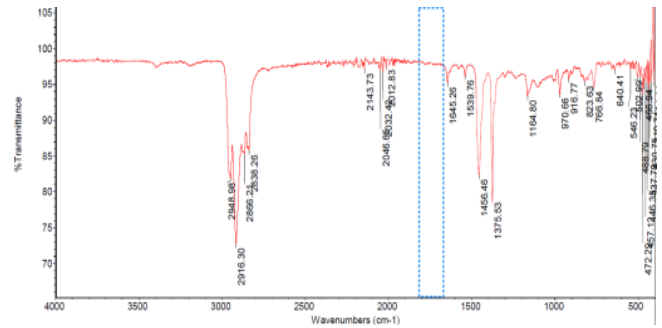


Figure 6. 미반응 산변성 폴리올레핀 FT-IR 분석 결과.

루어짐을 알 수 있었으며, BPO를 개시제로 사용하였을 때 용액공정은 산변성율이 1.1%, 용융공정은 0.85% 정도로 용액공정의 반응이 약 30% 산변성 반응에 효과적임을 확인하였다. 폴리올레핀의 분자량에 따른 산변성도 차이는

Table 4. 반응 조건별 폴리올레핀 산변성도

No.	C=O/C-H 비율	산변형율(%)
1	0.197	1.1
2	0.1925	0.85
3	-	-
4	-	-
5	-	-
6	0.1944	0.95
7	0.1828	0.34
8	0.1910	0.77
9	0.1885	0.64
10	0.1933	0.89
11	0.1977	1.12

Table 5. 박리강도 평가 결과

[단위: N/15mm]

No.	상온 박리강도	내전해 박리강도
1	13.18	8.71
2	10.22	7.44
3	측정 불가	측정 불가
4	측정 불가	측정 불가
5	측정 불가	측정 불가
6	10.74	12.11
7	9.53	9.99
8	11.42	11.78
9	8.04	측정 불가
10	10.74	11.01
11	15.34	15.22

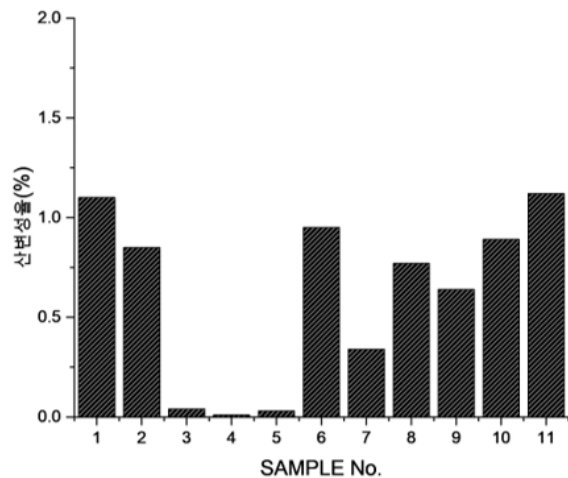


Figure 7. 반응 조건별 폴리올레핀 산변성도.

경향성을 확인할 수 없었으며, 개시제의 함량이 증가할수록 산변성율은 증가함을 확인하였다.

3.2. 박리강도 평가 결과

알루미늄과 CPP필름을 라미네이션한 샘플을 상온, 내전해액 박리강도 평가를 진행하였으며 Table 6, 7과 같은 결과를 확인하였다. 산변성 반응이 이루어지지 않은 폴리올레핀을 사용한 경우 접착 성능이 발현되지 않음을 확인하였으며, 폴리올레핀의 산변성율이 증가할수록 상온 박리강도가 비례하여 증가함[15]을 확인하였다. 또한 접착소재의 후경화[16,17]에 의해 내전해 박리강도가 상온 박리강도 대비 소폭 상승한 몇 가지 샘플을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 2액형 에폭시계 접착소재 폴리올레핀 주제의 조건별(공정, 분자량별, 개시제 종류, 개시제 함량) 산변성 실험 진행 및 검량선을 통한 산변성도 확인 결과 공정은 용융공정 대비 용액공정이 산변성율이 0.25% 우수함을 확인하였고, 개시제의 반감기 온도가 낮을수록, 개시제의 함량이 증가할수록 산변성율은 증가함을 확인하였다. 하지만 용액공정의 경우 산변성 폴리올레핀 제조를 위한 용매 사용량이 많아 사업화 규모를 생각하였을 때는 효과적이지 않을 것이라 판단된다. 해당 소재를 이용한 알루미늄-CPP 필름 라미네이션 박리강도를 측정하였고 산변성율이 증가함에 따라 상온 및 내전해액 박리 강도가 향상됨을 확인하였으며, 상온 박리강도 대비 내전해 박리강도값이 상승한

것은 내전해액 평가 온도에 의한 후경화가 이루어진 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 한국산업기술기 획평가원(KEIT)가 연구비 지원한 소재부품기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(과제명: 친환경 비크롬계 표면처리 기반 고밀착성 중대형 이차전지용 알루미늄 파우치 제조기술 개발/과제고유번호: 20022217).

References

1. Y. Sim, and K. Kim, *J. Korean Battery Soc.*, **2**, 127 (2023).
2. X.L. Wu, L.Y. Jiang, F.F. Cao, Y.G. Guo, L, and J. Wan, *Adv. Mater.*, **21**, 2710 (2009).
3. R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, and D. Aurbach, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9938 (2011).
4. N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, and G. Yushin, *Mater. Today*, **18**, 252264 (2015).
5. D. Deng, *Energy Sci. Eng.*, **3**, 385 (2015).
6. K. Lee, M. Yoo, and Y. Kim, *J. Adhes. Interface*, **14**, 135 (2013).
7. B. Park, M. Kim, Y. Park, and K. Choi, KR Patent No.10-1480832B1 (2015).
8. H. Sakata, KR Patent No.10-2410728 (2022).
9. F. Berzin, J.-J. Flat, and B. Vergnes, *J. Polym.*, **33**, 673 (2013).
10. S.H.P. Bettini, and J.A.M. Agnelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2706 (2002).
11. A. Galia, R. De Gregorio, G. Spadaro, O. Scialdone, and G. Filardo, *Macromolecules*, **37**, 4580 (2004).
12. G. Moad, *Prog. Polym.*, **24**, 81 (1999).
13. J.H. Mo, J.S. Lee, I.C. Choi, W.K. Lee, S.B. Park, S.K. Min, and C.Y. Park, *Elast. Compos.*, **47**, 162 (2012).
14. J.S. Andre, B. Li, X. Chen, R. Paradkar, B. Walther, C. Feng, C. Tucker, C. Mohler, and Z. Chen, *Polymer*, **212**, 123141 (2021).
15. C. Shen, and S. Xu, *Mater. Res. Express*, **7**, 015316 (2020).
16. Y. Jahani, M. Maena, C. Barris, R. Perera, and L. Torres., *Constr. Build. Mater.*, **324**, 126698 (2022).
17. R.J.C. Carbas, E.A.S. Marques, L.F.M. Da Silva, and A.M. Lopes, *J. Adhes.*, **90**, 104 (2014).