

이차전지 리드 탭 테이프용 폴리프로필렌 기반 기능성 폴리올레핀에 관한 연구

A Study on PolyPropylene-base Functionalized Polyolefin for Secondary Battery Lead Tab Tape

김덕호*

Deok-Ho Kim*

〈Abstract〉

By analyzing the structure of the currently used Lead Tab tape structure, the outermost layer, low-temperature fusion functionalized olefin, was composed of pp base. To determine whether this could be used as the outermost layer of tab tape, the adhesive strength to metal foils such as copper and aluminum was measured and the adhesive strength was compared with commercially available functionalized olefin. When chlorine was grafted onto PP among the PP used in the composition, the average adhesive strength was similar to that of commercially available LT200T and superior to RE140R and LE320V. The maximum adhesive strength exceeded that of LE200T. When it comes to solvents, xylene has been shown to be better than any other. Physical methods such as substitution of other monomers, switching of additives or let-down hardly changed the adhesion of grafted PP, and the selection of PP is an important factor in preparing functional polymers.

Keywords : Strip Tape, Tab Tape, Graft, Polyolefin, Maleic Anhydride, Secondary Cell

* 정회원, 김천대학교, 조교수
E-mail: dhkim@gimcheon.ac.kr

* Dept. of Smart Mobility Engineering, Gimcheon University

1. 서론

2차전지의 전자는 음극에서 양극으로 흐르는 폐쇄회로로 구성되어 있으며 충방전이 가능한 전지로, Li-ion 전지, Ni-Cd 전지, Ni-MH 전지, PbSO₄ 전지가 이에 속한다[1]. 이 중 리튬이온 이차전지의 사용이 증가하고 있다. 리튬이온 이차전지는 양극, 음극, 전해질, 케이스, 고분자 및 다공성 분리막으로 구성되며 적용성, 비용량, 안전성, 수명, 신뢰성 등을 고려하여 선정된다[2-7]. 2차전지의 구성요소 중 양극과 음극에서 생성된 전자를 외부로 전달하는 연결단자를 탭테이프라 하며, 이 탭을 통해서만 전자의 이동이 가능하다. 파우치형 이차전지의 경우 금속탭과 파우치 사이에서 열경화가 일어나며, 열경화 후 전지의 안정성을 유지하기 위해 탭의 열경화 부분에 탭테이프를 부착한다. 열경화 과정에서 고장이 발생하면 파우치 내부의 알루미늄 필름에 전기적 단락이 발생하여 배터리 내부로 누액, 가스, 습기 침투 또는 박리 현상이 발생할 수 있다[8].

이러한 이유로 탭테이프는 서로 대비되는 저온에서의 높은 접착력과 고온에서의 높은 안정성을 가져야 한다. 따라서 저온 접착성 고분자-고온 안정성 고분자-저온 접착성 고분자라는 3층 시스템이 가장 안정적이어야 한다[9-10]. 내부 고온에 안정한 폴리머의 경우에는 폴리에틸렌-2, 6-나프탈레이트(PEN) 필름 등 열에 강한 재질을 사용해야 한다. PEN 양면의 저온접착성 폴리머의 경우 금속탭과의 결합력이 높고 내부열에 강하며 저온 접착력이 있는 폴리머를 사용해야 한다. 이러한 상황을 고려하면 관능화된 올레핀 수지는 저온에서 접착성 관능화된 고분자로서 금속 탭과 PEN 사이의 안정적인 결합력을 가질 수 있을 것이다 [11-12]. 단, 본 실험에서는 배터리 동작시간 경과에 따른 접착력의 변화와 안정성에 대한 항목

실험을 포함하지 못하였으며 추가적으로 연구가 진행할 필요가 있다고 판단된다.

이미 알려진 바와 같이 PP 수지는 경제성, 우수한 기계적, 화학적 특성, 가공 용이성 등의 장점을 가지고 있으나 비극성 소재이기 때문에 다른 종류의 고분자나 첨가물, 금속 등과 상용성이 없다. 이러한 단점을 보완하기 위해 폴리올레핀에 극성 결합을 도입하여 화학적 개질을 하는 방법이 널리 사용되고 있다. 이러한 변성 폴리올레핀은 일반적으로 관능화된 폴리올레핀으로 간주된다 [13-17].

즉, 극성물질과의 친화력이나 접착력이 가장 좋은 해결책이며, PP에 부분적으로 극성을 부여하거나 반응자리를 제공하여 화합물과의 반응을 촉진시켜 극성물질과의 친화력을 높이는 경우 강한 결합력이 나타난다고 한다[18-20]. 공정 중 용융된 접착 수지가 편광 물질과 접촉하면 시간이 지남에 따라 접착 수지의 편광 그룹이 표면으로 이동하여 강한 접착 강도를 생성하는 경향이 있으며 이는 전체 극성 접착 및 성형 온도에 따라 결정된다. 확산에 의해 표면으로 이동하는 극성 결합의 함량은 접촉 시간이 길어질수록 증가하는 경향이 있어 접착력이 증가하는 경향이 있다[21-24].

본 논문은 탭테이프의 가장 바깥층인 저온융합폴리머를 pp 베이스에 합성하고 다양한 극성부분을 도입하여 최 바깥층에 적용 가능성을 실험하였다.

2. 실험장비 및 방법

최근에 파우치 타입 리튬이차전지에 사용되는 Ni 금속 리드-탭과 리드-필름 간의 결합력 향상을 위한 화학적 표면처리 연구와 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다[25].

2.1 시약 및 장비

동일배열(Isotactic) 폴리프로필렌 (Mw : 12,000, 174,000, 190,000, 250,000), 무정형의 PP, 염소처리된 PP, 유기과산화물(Dicumyl peroxy; DCP)은 알드리치(ALDRICH)의 시약을 사용하였고, Block PP, Random PP, Homo PP, KEPA는 현대EP의 시약을 사용하였다. 에틸렌 프로필렌 고무(EPDM)은 금호석유 제품을 사용했고, 자일렌, 클로로벤젠, 아세톤은 OC 제품을 사용했다. 메틸메타크릴레이트는 대정화학 제품을 사용하였다. 메틸아크릴레이트, 스티렌은 준세이(JUNSEI) 제품을 사용하였다. 무수말레인산 (Maleic anhydride)는 덕산화학 제품을 사용하였으며, 사용된 시약은 모두 분석용이며 질소 주입기, 응축기 및 캡 실러는 모두 반응기에 맞게 제작되었다.

합성에 사용된 합성기는 500ml 반응기 및 5홀 반응기 캡으로 제작되었고, 온도조절기와 센서는 엠탑스 제품, 결합강도 측정은 DeFelsko사의 Positest AT-A를 사용하였다.

2.2 구성 방법

5홀 반응기 중앙에는 믹서를 연결하고 다른 홀에는 질소주입기, 온도조절기, 응축기, 깔때기 주입기를 연결하고 무수말레인산(Mmaleic Anhydride: MAH), 메틸아크릴레이트(Methyl acrylate), 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate)를 조성별로 pp 베이스로 주입하고 용매로 용해시켰다. (각각 pp 40, 반응성 단량체 3~15, 개시제 2~4) 용액을 125°C에서 완전히 용해될 때까지 가열한 후 일정 시간 동안 질소를 주입하고, 개시제 DCP도 50ml에 녹여 1시간 동안 한 방울씩 주입한 후 4시간 동안 반응하도록 하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 후 아세톤 200ml를 첨가하고

4회 이상 세척하여 미반응 MAH를 제거하고 세척 후 90°C에서 건조 시킨다.

2.3 접착력 측정

접착강도를 측정하기 위하여 알루미늄 및 동판 시편(50mm×50mm×4mm)을 사용하였다. 접착강도 측정을 위해 가열된 금속판과 돌리 사이에 합성 pp를 용착시킨 후 상온으로 온도를 낮춘 후 PosiTest Adhesion Tester(Positest AT-A26)을 이용하여 접착강도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

PE 기반의 LE200T, RE140R, LE320V를 포함하는 기존 현대 EP의 다양한 그래프팅 PP와 기능성 올레핀 간의 접착력을 비교하여 탭 테이프로서의 사용성을 평가하였다.

3.1 PP 종류별 접착력

Fig. 1은 기존 관능화 올레핀과 분자량 250,000의 isotatic pp에 MAH를 접목하여 생산된 관능화 올레핀의 접착강도 변화를 나타낸 것이다. PP 40g

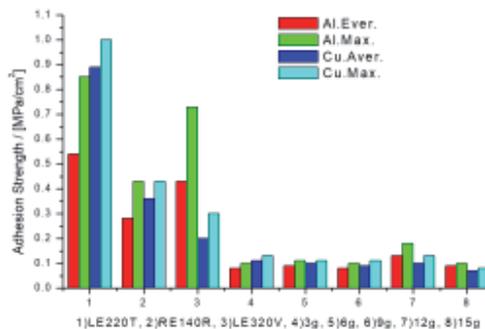


Fig. 1 adhesion of MAH graft PP (Mw 250,000)

을 기준으로 MAH 12g과 DCP 4g을 사용하여 구성된 Graft-pp의 평균 접착강도는 0.13MPa/cm²로 가장 높은 값은 0.18Mpa/cm²로 최대값(1.00MPa/cm²)과 평균값(0.89 Mpa/cm²)로 LE200T보다 낮아 가장 높은 접착력을 나타냈다.

Fig. 2는 기존 관능화 올레핀과 분자량 12,000의 isotatic pp에 MAH를 접목하여 생산된 관능화 올레핀의 접착강도 변화를 나타낸 것이다. PP 40g을 기준으로 MAH 3g과 DCP 4g을 사용하여 조성한 Graft-pp의 평균 접착강도는 0.11MPa/cm²로 가장 높은 값은 0.13Mpa/cm²로 최대값(1.00MPa/cm²)과 평균값(0.89 Mpa/cm²)로 LE200T보다 낮아 가장 높은 접착력을 나타냈다.

Fig. 3은 기존 관능화 올레핀과 분자량 190,000의 isotatic pp에 MAH를 접목하여 생산된 관능화

올레핀의 접착강도 변화를 나타낸 것이다. PP 40g을 기준으로 MAH 3g과 DCP 4g을 사용하여 구성된 Graft-pp의 평균 접착강도는 0.16 MPa/cm²로 가장 높은 값은 0.19 Mpa/cm²로 최대값(1.00 MPa/cm²)과 평균값(0.89 Mpa/cm²)로 LE200T보다 낮아 가장 높은 접착력을 나타냈다.

Fig. 4는 기존 관능화 올레핀과 랜덤pp에 MAH를 그래프팅 하여 제조된 관능화 올레핀의 접착강도 변화를 나타낸 것이다. PP 40g을 기준으로 MAH 9g과 DCP 4g을 사용하여 조성한 그래프트-pp의 평균 접착강도는 0.43MPa/cm²로 나타났다. 가장 높은 값은 0.57 Mpa/cm²로 최대값(1.00 MPa/cm²)을 나타냈고, 평균값(0.89 Mpa/cm²)은 LE200T보다 낮지만 접착력이 가장 높으나 다른 isotatic PP에 비해 향상된 성능을 보였다.

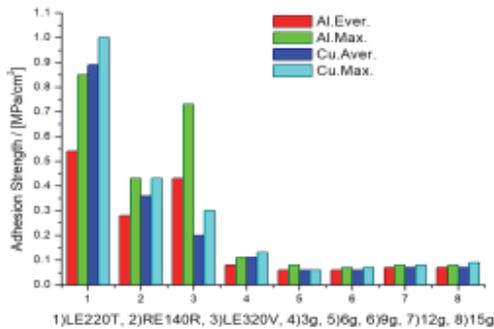


Fig. 2 adhesion of MAH graft PP (Mw 12,000)

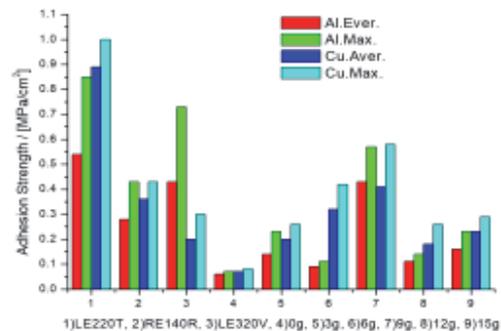


Fig. 4 adhesion of MAH graft random-PP

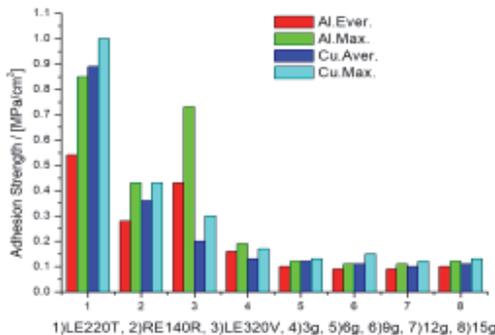


Fig. 3 adhesion of MAH graft PP (Mw 190,000)

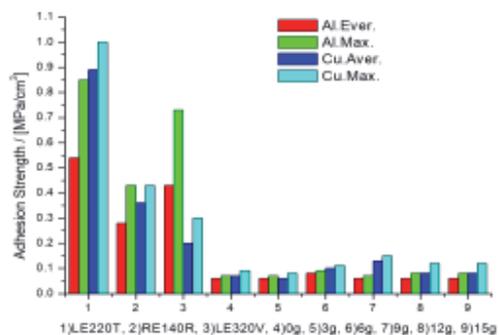


Fig. 5 adhesion of MAH graft Block-PP

Fig. 5는 기존 관능화 올레핀과 Block pp에 MAH를 접목하여 생산된 관능화 올레핀의 접착강도 변화를 나타낸 것이다. PP 40g을 기준으로 MAH 9g과 DCP 4g을 사용하여 조성한 Graft-pp의 평균 접착강도는 0.13 MPa/cm²로 나타났다. 가장 높은 값은 0.15 Mpa/cm²로 가장 높은 접착력과 Random-PP를 갖는 LE200T보다 낮은 결과를 나타냈다.

Fig. 6은 기존 관능화 올레핀과 Homo pp에 MAH를 접목하여 생산된 관능화 올레핀의 접착강도 변화를 나타낸 것이다. PP 40g을 기준으로 MAH 12g과 DCP 4g을 사용하여 조성한 Graft-pp의 평균 접착강도는 0.18 MPa/cm²이었다. 가장 높은 값은 0.25 Mpa/cm²로 가장 높은 접착력과 Random-PP를 갖는 LE200T보다 낮은 결과를 나타냈다.

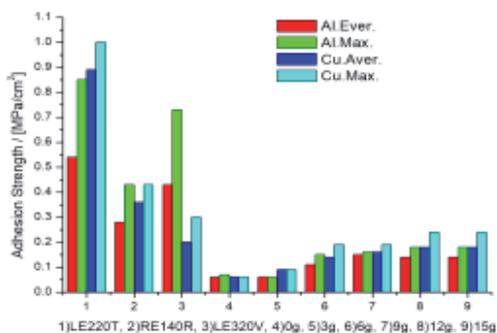


Fig. 6 adhesion of MAH graft homo-PP

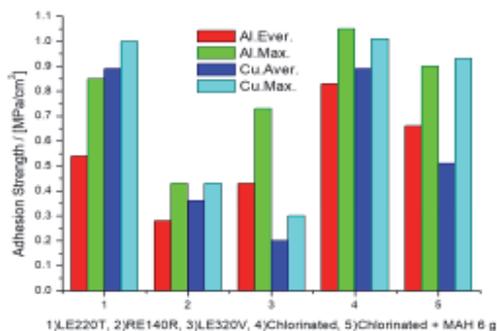


Fig. 7 adhesion of CPP and MAH graft CPP

Fig. 7은 기존 관능화 올레핀과 염소화 pp에 MAH를 그래프팅하여 생산된 관능화 올레핀의 접착강도 변화를 나타낸 것이다. 평균적으로 보면 LE200T와 동일한 평균 접착력이 가장 높은 값을 나타냈고, 가장 높은 값에서는 0.000을 초과하는 것으로 나타났다. LE200T. 그러나 MAH 6g을 접목할 경우 접착력이 떨어졌다. 그림 16에서 보는 바와 같이 염소 함량이 낮은 저염소 PP의 경우 접착력이 저하되어 MAH보다 CI의 영향을 더 많이 받는 것으로 나타났다.

3.2 합성용제의 효과

Fig. 8과 Fig. 9는 분자량 190,000과 174,000

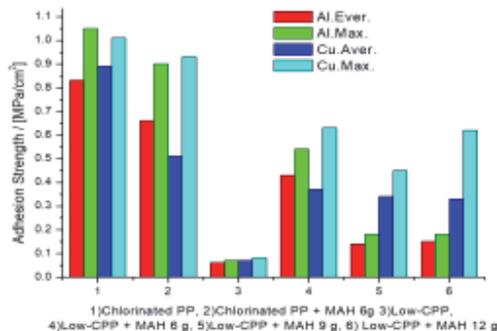


Fig. 8 adhesion of LCPP and MAH graft LCPP

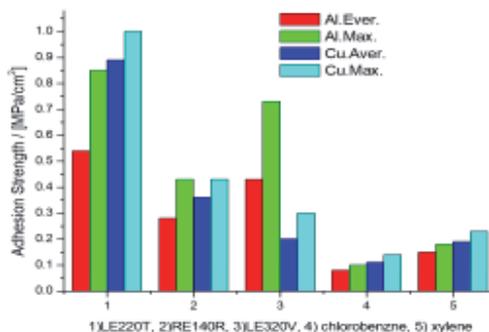


Fig. 9 Adhesion of 12 g MAH graft PP (Mw 190,000) in different solvent

의 isotactic PP를 사용하고 자일렌(Xylene)과 클로로벤젠(Chlorobenzene)을 용매로 사용하여 MAH로 구성된 관능화 올레핀의 접착강도를 나타낸 것이다. 두 가지 결과를 비교한 결과, 최고 0.4MPa/cm², 평균 0.33MPa/cm²의 자일렌이 평균 0.19MPa/cm², 최고 0.25MPa/cm²의 클로로벤젠보다 우수한 것으로 나타났다. 하지만 최고값과 LE200T의 값을 보면 큰 차이는 보이지 않았다.

3.3. 그래프트 공중합체 및 첨가제

Fig. 10은 MAH 외에 그래프팅 모노머의 영향을 확인하기 위해 MW 174,000 pp를 기준으로

MAH를 메틸메타크릴레이트로 변경하면서 스티렌을 첨가하여 생성된 화합물을 측정된 결과이다. 그 결과, 메틸메타크릴레이트 모노머를 그래프팅한 경우, 스티렌을 첨가한 후 메틸메타크릴레이트를 첨가한 경우, MAH를 그래프팅하면서 스티렌을 첨가한 경우 모두 모노머의 변화가 접착력에 큰 영향을 미치지 않았으며, MAH를 그래프팅한 경우에도 접착력의 큰 향상은 보이지 않았다.

Fig. 11에서 Fig. 21은 Graft-pp를 제작하고 합성 외에 고무 첨가 후 측정된 접착강도이다. 결과를 보면 접목 정도와 혼합 정도에 따른 접착력의 증가가 없어 이 방법으로는 고무를 혼합할 수 없었다.

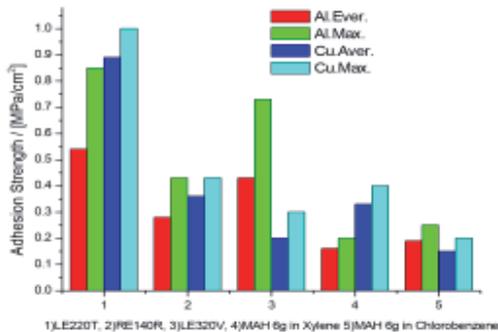


Fig. 10 Adhesion of 6 g MAH graft PP (Mw 174,000) in different solvent

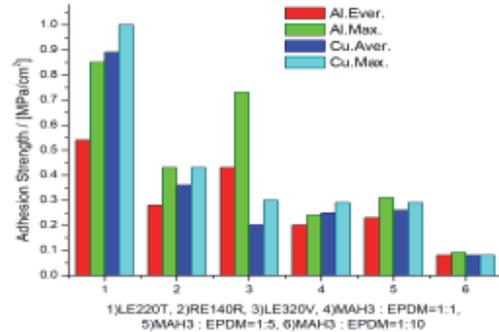


Fig. 12 Adhesion of MAH 3 g graft PP + EPDM rubber

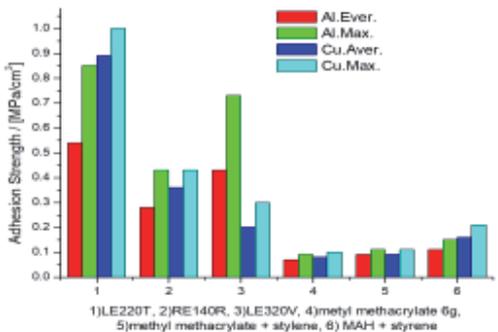


Fig. 11 Adhesion of other monomer graft PP and different additive

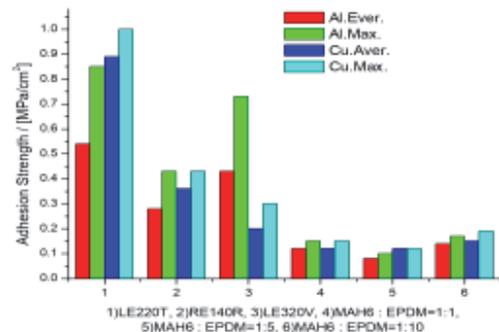


Fig. 13 Adhesion of MAH 6 g graft PP + EPDM rubber

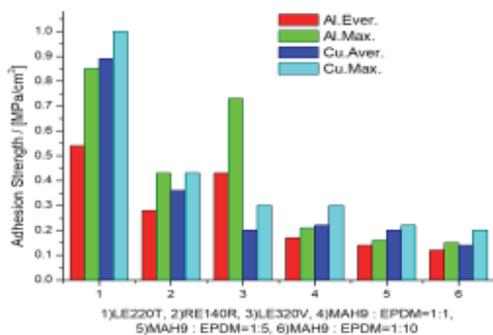


Fig. 14 Adhesion of MAH 9 g graft PP + EPDM rubber

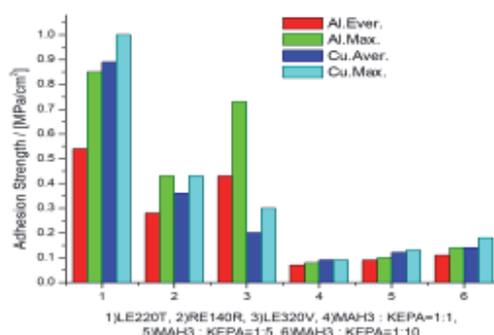


Fig. 17 Adhesion of MAH 3 g graft PP + KEPA rubber

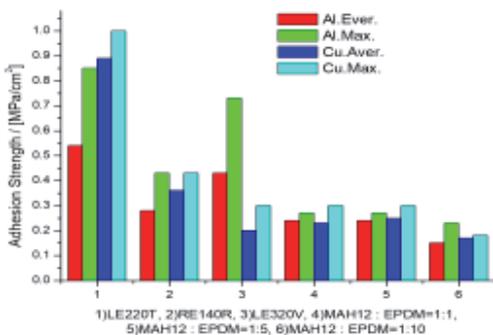


Fig. 15 Adhesion of MAH 12 g graft PP + EPDM rubber

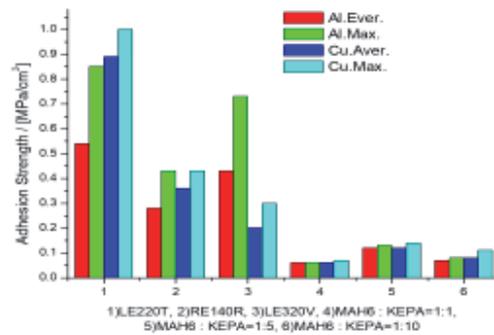


Fig. 18 Adhesion of MAH 6 g graft PP + KEPA rubber

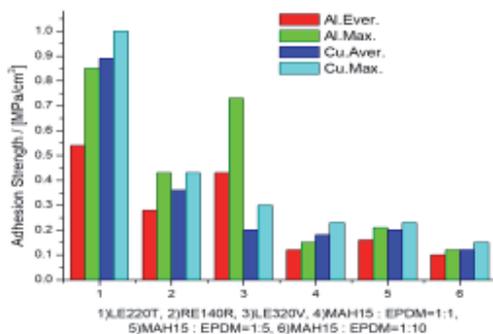


Fig. 16 Adhesion of MAH 15 g graft PP + EPDM rubber

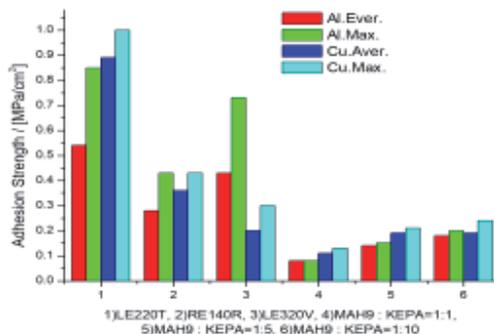


Fig. 19 Adhesion of MAH 9 g graft PP + KEPA rubber

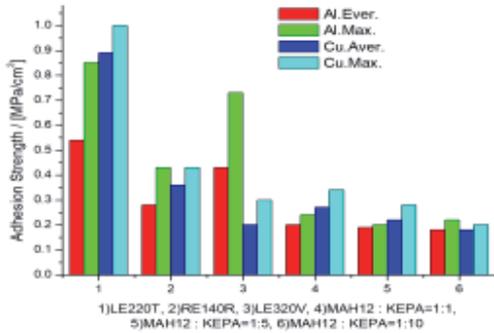


Fig. 20 Adhesion of MAH 12 g graft PP + KEPA rubber

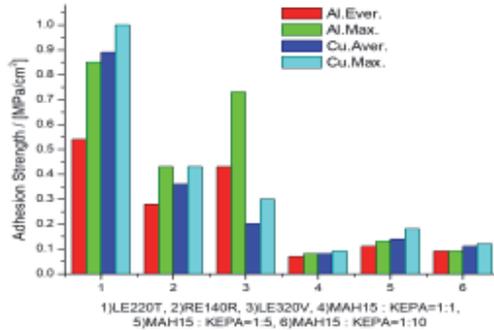


Fig. 21 Adhesion of MAH 15 g graft PP + KEPA rubber

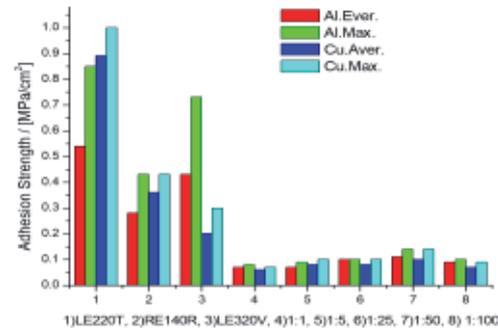


Fig. 22 Adhesion of let down with PP to MAH graft polystyrene

Fig. 22에서 렛다운 공정을 통해 시중에 판매되는 기존 제품의 접착력 향상을 확인하기 위해 동

일 베이스의 기존 이식재에 대한 렛다운을 실시한 결과 접착력의 향상이 관찰되지 않아 이 이론이 타당함을 입증했다.

4. 결론

본 실험에서는 관능화 올레핀을 PP 베이스로 구성하여 기존 현대 EP 관능화 올레핀과 접착력을 비교하는 실험을 하였다. 실험결과 접착 강도 측정 결과 실험에 사용된 strip tape 모두 금속과의 접착 강도가 우수함을 나타내었으며 일반적으로 PET (최고 접착 강도 6.11 Mpa/cm²)를 사용하는 것이 PEN (최고 접착 강도 3.61 Mpa/cm²)을 사용하는 것보다 더 적합하다는 것을 알 수 있었고 PP에 염소 그래프트를 한 경우 평균 접착력은 LE200T와 동일하고 최대 접착력은 더 우수하여 pp의 종류에 따라 접착력이 달라지는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Comprehension of Secondary battery, Quality Management, Globaltech LTD.
- [2] Cho, Ki Hyun, Doctor thesis of Materials science and engineering, 'Fabrication of Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ Solid Electrolyte by Aerosol Flame Deposition for Thin Film Battery Graduate school of Han-Yang University (2008).
- [3] M.S. Song, S.C. Han, H.S. Kim, J.H. Kim, Y.M. Kang, H.J. Ahn, J.Y. Lee, "A study on the effects of Multi-Walled Carbon Nanotubes on electrochemical performances of Li/S secondary batteries," Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol.14, No.2, 122~130 (2003).

- [4] M. Cho, Y.M. Son, D.B. Nah, S. C. Kil, S. W. Kim, Lithium-Ion Batteries for Plug-In Hybrid Electric Vehicle, *Journal of Energy Engineering*, Vol. 19, No. 2, pp. 81~91 (2010).
- [5] W.U. Choi, S.S. Kim, S.M. Lee, "Application of Lithium secondary battery" *Journal of the Korean Institute of Electronics Engineers*, Vol.34, No.12, 78-87(2007).
- [6] K.Y. Chung, N.S. Park, W.Y. Chang, C.S. Kim, "Electrode materials analysis techniques of Lithium-ion secondary battery " *Ceramist*" Vol.13 No.5, 54~60 (2010).
- [7] Y.M. Chung, W.Y. Cho, "Technical trends and future of Lithium-ion secondary battery" *Ceramist*, Vol.13, No.5, 7~14 (2010).
- [8] H.J. Kim, Y.J. Kim, B.W. Han, "Performance of high efficiency electret polypropylene filter and its application to an indoor air cleaner" *Korean Society for indoor Environmental*, Vol.4 No.1 23-33 (2007).
- [9] D.W. Kang, J. Huh, "Preparation and properties of fireproofing Polyolefin Compound using Nano Clay" *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, Vol.20, No.2 165~172 (2003).
- [10] S.W. Choi, H.S. Kim, B.H. Lee, H.J. Kim, S.H. Ahn, "Processability of bio-composites applied polyolefin to recycled fireboard flour" *Mokchae Konghak*, Vol.33, No.6 55~62 (2005).
- [11] C.K Kim, H.S. Myoung, "Recent Development Trend of Polyolefin Polymer," *Polymer science and technology*, Vol.4, No.1, 35-44 (1993).
- [12] D.H. Lee, D.H. Lee, "Metallocene Polyolefin Polymerization Processes", *Polymer science and technology*, Vol.7 No.4 377~383 (1996).
- [13] J.W. Kim, J.B. Choi, "Printability of an Aqueous Gravure Ink for Polyolefin", *Journal of the Korean printing society*, Vol.12 No.1, 1-11 (1994).
- [14] J. N. Martinez, M. A. Albinana, O. D. Sales "Stability in serum of intravenous busulfan in a polyolefin pack" *FARMACIA HOSPITALARIA*, Vol.32 No.6 (2008).
- [15] Mayer, W. "Polyolefin Adhesive: Bonding Low-Energy Surfaces" *KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL*, Vol.99 No.3 (2009).
- [16] V. Aloumanis, M. Ben, T.C. Kupiec, L.A. Trissel, "Drug Compatibility with a New Generation of VISIV Polyolefin Infusion Solution Containers" *INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDIN*, Vol.13 No.2 (2009).
- [17] Songwon looks to grab number two spot in India's polyolefin additives business.
- [18] unknown (*CHEMICAL WEEKLY -BOMBAY-*, Vol.54, No.29 (2009).
- [19] S. Florian, E. Lathova, D. Lath, "Unperturbed Characteristics of Atactic Polypropylene: Some New Theta Solvents Based on Aliphatic Ketones" *Journal of Macromolecular Science. Part A*, Vol.36 No.11 (1998).
- [20] X. Xiaoli, W. Xi, "New Progress on Catalytic Technology of Polypropylene Worldwide"
- [21] *Shanghai Chemical Industry*, Vol.30 No.7 (2005).
- [22] I.O. Hong, Study on the Structure Development of Amorphous Polyalphaolefins/Petroleum Resin Blends, Graduated school of DanKuk University, Master thesis (1995).
- [23] I.C. Hong, Study on Polymer Surface modification by Plasma Polymerization, Graduated school of ChungNam University, Master thesis (1999).
- [24] I.C. Hong, H.I. Kim, Study on the Grafting of Polar Monomer to Low Molecular Weight Polypropylene, *Applied Chemistry*, 1(2), 301 (1997).
- [25] Y. K. Kwon, S. E. Park, K. B. Lee, K. J. Kim, Improvement of Adhesion Strength between Lead-tap and Lead-film via Chemical Surface Treatment of Lead-film for the Pouch-type Lithium Ion Batteries, *Korea Polymer Society*, (2019).