Journal of Radiation Industry 3 (4) : 311~315 (2009)

Stearyl alcohol의 첨가로 제조한 미세 다공성 HDPE 필름의 특성

박종석 · 성해준 · 권희정 · 임윤묵 · 노영창*

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소

Characterization of the Microporous HDPE Film with a Stearyl Alcohol and Its Physical Properties

Jong-Seok Park, Hae-Jun Sung, Hui-Jeong Gwon, Youn-Mook Lim and Young-Chang Nho*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - The addition effects of the stearyl alcohol (STE) on the properties of the microporous high density polyethylene (HDPE) films were investigated. STE and dibuthyl phthalate (DBP) were premixed as a codiluent. The HDPE and the codiluent were mixed to obtain the precursor film in the twin extruder. The precursor films were uni-axially stretched up to 600% in a bath 80˚C and then the stretched HDPE films were irradiated by gamma rays. The pore volume and pore size on the microporous HDPE films were increased with an increasing content of STE. The mechanical characteristics of the microporous HDPE films were increased with an irradiation dose up to 50 kGy. Also, the thermal shrinkage behavior of the microporous HDPE films was decreased with an increasing radiation dose up to 50 kGy.

Key words : Microporous film, Stearyl alcohol, Porosity, Radiation crosslinking

서 론

최근 미세 다공성 필름 제조기술이 진보함에 따라 이를 산업 전반에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이며, 공업, 식품 분야에 이르기까지 그 활용성이 확대되고 있다 (Andrianova and Pakhomov 1997). 특히, 휴대전화, 캠코더, 노트북 등 휴대용 동영상 단말기 기술이 발전함에 따라서 고용량의 전기 에너지를 저장하는 2차전지 기술의 중요성이 부각되면서, 2차전지용 분리막으로 많이 활용되고 있다 (Venugopal *et al*. 1999).

미세 다공성 필름이 2차전지용 분리막으로 사용되기 위해서는, 양극과 음극을 전기적으로 절연시키면서도 높은 기공도 (porosity)를 바탕으로 리튬이온의 투과성을 높여 이온 전도도를 높여야 한다. 또한 외부 충격이나 전지의 조립 시, 고속의 권취 과정에서 견딜 수 있는 기계적 강도를 지녀야 하고, 과충전, 고온 노출 등으로부터 분리막의 열 수축 현상이 발생하여 전지가 발화 및 폭발하지 않아야 한다 (Ihm *et al*. 2002; Zhang 2007).

미세 다공성 필름의 제조에 사용되고 있는 고분자 기지로는 결정성이 풍부하여 기공 형성에 유리하고, 내화학성 및 기계적 물성, 열적 특성이 우수하면서도 가격이

* Corresponding authors: Young-Chang Nho, Tel. +82-63-570-3060, Fax. +82-63-570-3079, E-mail. ycnho@kaeri.re.kr

저렴한 high density polyethylene (HDPE)이 주로 사용되고 있다 (Zebarjad and Sajjadi 2002; Lee *et al.* 2005; Min *et al.* 2008).

미세 다공성 필름을 만드는 방법에는 부직포 형태 (Lee *et al.* 2005; Cho *et al.* 2008), 건식법 (Sadeghi *et al.* 2007), 습식법 (Luo *et al.* 2008) 등이 있는데, 고분자와 기공 형성제를 고온에서 혼합 압출, 연신 후 기공 형성제를 추출하여 미세 다공성 필름을 제조하는 습식법이 주로 사용되고 있다 (Zhang 2007).

일반적으로 미세 다공성 필름의 기공도가 높아지게 되면, 기계적 강도가 감소하게 되고 열 수축성이 증가되는 경향이 있어, 미세 다공성 필름의 기공도를 높이면서, 기계적 강도를 증가시키고, 열 수축성을 최소화시키는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 stearyl alcohol (STE)을 기공 형성제로 사용하여 연신 및 추출공정을 통하여 미세 다공성 필름의 기공도를 높이고, 방사선을 조사하여 기계적 물성을 향상시키는 방법에 관하여 연구하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 high density polyethylene는 호남석유화학 (주) (Daejon, Korea)에서 제조한 제품명 5200BH를 사용하였다. 기공 형성제로 사용된 stearyl alcohol (1-Octadecanol)은 덕산약품공업 (주) (Ansan, Korea), 가소제로 dibuthyl phthalate (DBP)를 Jun Sei chemical Co., Ltd (Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였다.

2. 미세 다공성 필름의 제조

Dibuthyl phthalate 6 wt% 고정 비율로 HDPE와 STE의 함량 변화에 따라 Brabender D-47055 압출기를 이용하여 선행 필름을 제조하였다. 이때 압출기의 feeding zone과 compression zone, metering zone의 온도는 160°C로 고정 하였고, die의 온도는 150°C, screw 속도는 50 rpm으로 고정하였다. 압출기에서 용융되어 나온 혼합기지는 롤러로 권취 과정을 거쳐 선행 필름을 제조하였다.

선행 필름은 기공 형성을 위하여, 80°C의 propyleneglycol bath 안에서 10.8 cm · sec^{-1}의 속도로 600% 단축 연신 하였다. 연신된 필름은 ethanol에서 3시간 동안 추출 후, 필름을 건조하여 미세 다공성 필름을 제조하였다. 제조된 미세 다공성 필름을 기계적 물성 향상을 위하여 ^{60}Co을 선원으로 하는 고준위 감마선을 선량율 5 kGy · hr^{-1}로 25 kGy, 50 kGy, 75 kGy로 조사하였다.

Table 1. Preparation conditions for the HDPE film with the different STE concentration

Sample name	Content (wt%)		
	STE	HDPE	DBP
Control	100	0	0
HDPE	100	0	0
ste-10	10	84	6
ste-20	20	74	6
ste-30	30	61	6

3. 구조 및 물성 분석

분리막의 기공도는 수은 기공측정기 (Micromeritics, Autopore IV 9500, USA)를 이용하여 측정하였고, TGA (SDT Q 600, TA instrument, USA)를 이용하여 시료의 열분해 특성을 확인하였다. FT-IR (Bruker Optik GmbH, Germany) 스펙트럼을 이용하여 연신 및 추출 전/후 시료의 구조를 분석하였다. 방사선 조사에 의한 시료의 기계적 특성 변화를 Instron 444으로 측정하였다. 이때 길이 20 mm, 폭 5 mm로 시편을 제조하여, cross head speed 10 mm · min^{-1}로 고정하여 실험하였다. 또한 방사선 조사에 의한 열 수축성 (S_h)을 알아보기 위하여 시편을 30 × 30 mm (A_o)로 만들어 130°C의 오븐에서 60 min 간 놓아둔 후 각 시편의 열 수축성을 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$S_h(\%) = \frac{(A_o - A_a)}{A_o} \times 100 \quad \text{식(1)}$$

A_a는 시편을 130°C의 오븐에서 60 min 간 놓아둔 후 시편의 면적을 나타낸다.

결과 및 논의

Fig. 1은 연신 및 추출 전, 선행 필름을 STE 함량 증가에 따른 열분해 특성을 나타냈다. 대조군은 HDPE와 혼합되지 않은 순수 STE의 열분해 곡선이다. 순수 STE은 약 300°C 근처에서 이미 시료 중량 100% 열분해가 완료되었다. 시료 중량 20% 감소 온도는 ste-10 선행 필름 441°C, ste-20 선행 필름 336°C, ste-30 선행 필름 275 °C로 STE의 함량이 증가할수록 열분해 특성은 저하되는 것으로 관찰되었다.

Fig. 2는 연신 및 추출 후, STE 함량 증가에 따른 미세 다공성 필름의 열분해 곡선이다. 연신 및 추출 후 미세 다공성 필름의 열분해 곡선은 STE의 함량과 관계없이

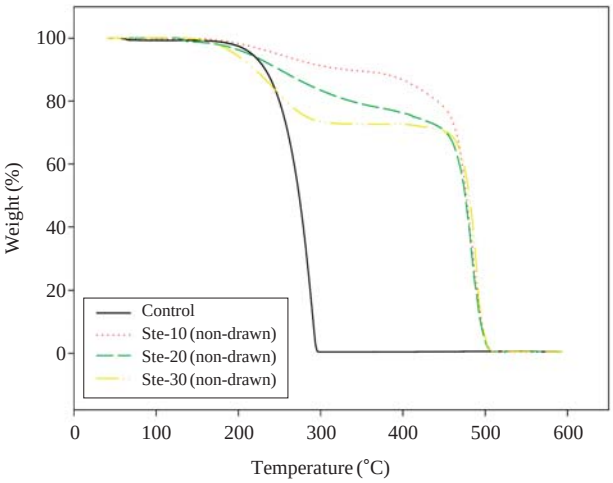

Fig. 1. TGA thermograms of the non-drawn HDPE containing STE film.

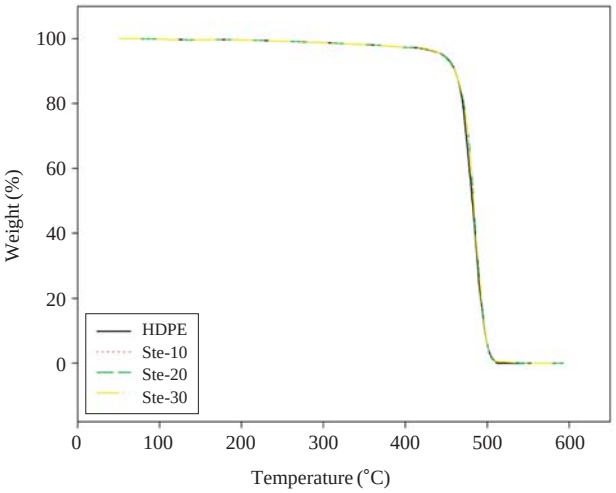

Fig. 2. TGA thermograms of the drawn HDPE containing STE film.

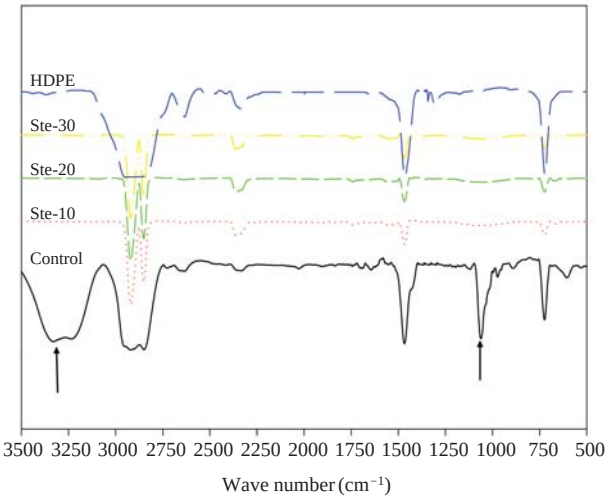

Fig. 3. The FT-IR spectra of the drawn HDPE containing STE film.

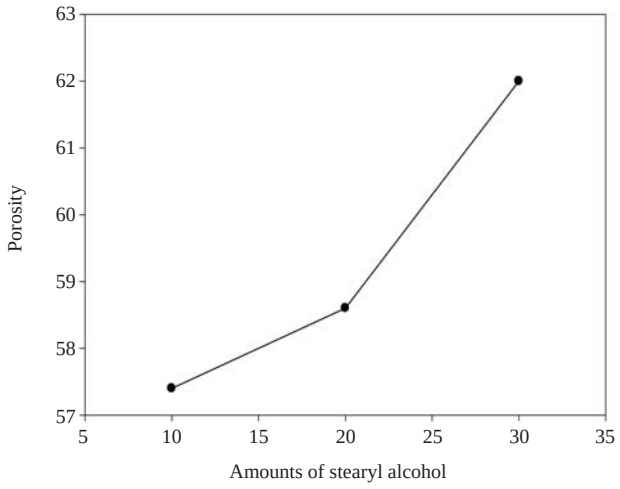

Fig. 4. The porosity of the microporous HDPE film depending on STE concentration.

순수 HDPE의 열분해 곡선과 거의 유사한 것으로 확인되었다. 시료 중량 20% 감소 온도는 순수 HDPE는 471 °C이며, ste-10, ste-20, ste-30은 469°C, 470°C, 470°C로 순수 HDPE와 거의 유사하게 나타났다. Fig. 1과 Fig. 2의 열분해 곡선을 비교하면, STE의 추출을 통해, STE의 열분해 특성은 없어지고, 순수 HDPE의 열분해 특성만 남게 되는 것을 확인하였다. 상기 결과는 Fig. 3의 FT-IR spectrum을 통해서도 확인할 수 있었다. 대조군에서 관찰된 STE의 3,500～3,200 cm^{-1}의 파장에서 alcohol 기의 H-bonded O-H stretching peak와 1,260～1,050 cm^{-1}의 파장에서 C-O stretching peak가 관찰되었다. 그러나, 연신 및 추출 공정을 거치면서 ste-10, ste-20, ste-30 필름 모두 STE의 3,500～3,200 cm^{-1}, 1,260～1,050 cm^{-1} 파장에서 peak가 관찰되지 않았고, 순수 HDPE peak와 동일하게 관찰되었다.

Fig. 4는 STE의 함량에 따른 연신 및 추출 공정을 거쳐 제조한 미세 다공성 필름의 기공도의 변화를 나타냈다. ste-10, ste-20, ste-30의 조성으로 제조한 미세 다공성 필름의 기공도는 각각 57.4%, 58.6%, 62%로 STE의 함량이 많아질수록 기공도가 증가하였다. 상기 결과는 연신 및 추출을 통해 STE이 추출되면서 기공이 형성되는 것으로 사료된다. 즉, STE 함량이 증가할수록 형성된 미세 다공성 필름의 기공도가 증가하는 것으로 추정된다.

분리막은 외부 충격이나 전지의 조립, 고속의 권취 과정에서 견딜 수 있는 기계적 강도를 지녀야 하고, 과충전, 고온 노출 등으로부터 분리막의 열 수축 현상이 최소

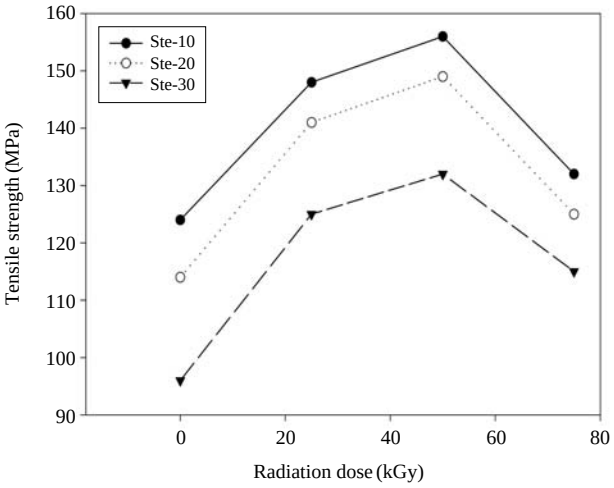

Fig. 5. The tensile strength of the HDPE film containing STE depending on radiation dose.

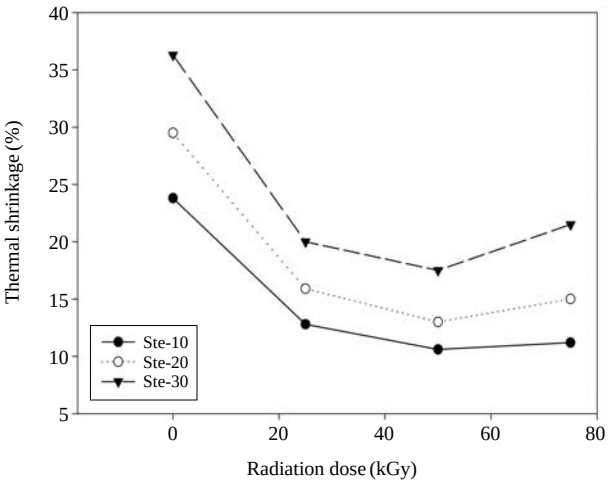

Fig. 6. The thermal shrinkage of the HDPE film containing STE depending on radiation dose.

화 되어야 전지가 발화 및 폭발하지 않는다(Ihm *et al.* 2002; Zhang 2007).

Fig. 5는 감마선 조사량 및 STE 함량에 따른 미세 다공성 필름의 인장강도를 나타냈다. STE의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하는 경향을 나타냈다. Fig. 4의 결과에서, 미세 다공성 필름의 기공도가 증가할수록 기계적 강도는 감소하기 때문이다. 또한 50 kGy까지 감마선 조사량이 증가할수록 인장강도가 증가하였으나, 75 kGy에서 인장강도가 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 감마선 조사에 의한 영향으로, 50 kGy까지는 필름의 분해 현상보다는 가교 효과가 우세하여 인장강도가 증가하였으나, 75 kGy 이상에서는 필름의 가교 효과보다는 분해 현상이 우세하여 인장강도가 감소하는 것으로 추정된다. 이런 현상은 Fig. 6의 열 수축성 결과에서도 동일하게 나타났다.

Fig. 6은 감마선 조사량 및 STE 함량에 따른 미세 다공성 필름의 열 수축성을 나타냈다. STE의 함량이 증가할수록 열 수축성이 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 필름 내부에 기공이 증가하여 고온에서의 수축성이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나, 50 kGy까지는 감마선 조사량이 증가할수록 열 수축성은 감소하였으나, 75 kGy에서 열 수축성은 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 Fig. 5의 결과와 동일하게 50 kGy까지는 필름의 분해 현상보다는 가교 효과가 우세하여 열 수축성이 감소하나, 75 kGy 이상에서는 필름의 가교 효과보다는 분해현상이 우세하여 열 수축성이 증가하는 것으로 추정된다.

결 론

본 연구에서는 STE을 기공형성제로 사용하여 연신 및 추출공정을 통하여 미세 다공성 필름의 기공도를 높이고, 방사선을 조사하여 기계적 물성을 향상시키는 방법에 관하여 연구하였다.

STE의 함유량이 증가할수록 열분해 특성은 저하되지만, 연신 및 추출공정을 거치면서 STE이 제거되기 때문에 형성된 미세 다공성 필름의 열분해성에서는 영향을 나타나지 않는 것으로 나타났다.

STE의 함량이 증가할수록, 미세 다공성 필름의 기공도가 증가하는데, 이는 연신 및 추출을 통해 STE이 추출되면서 기공이 형성되기 때문이다.

STE 함량에 따른 미세 다공성 필름은, 필름 내부에 기공이 증가하여 인장강도는 감소하고, 고온에서의 열수축성이 증가하는 것으로 사료된다. 기공도 증가에 따른 기계적 강도의 감소와 열 수축성의 증가는 방사선 조사에 의한 가교로 개선시킬 수 있었다. 감마선 조사량이 50 kGy까지는 가교 효과로 인하여 미세 다공성 필름의 인장강도가 증가하고, 열 수축성은 감소하는 경향을 나타냈다. 반면, 75 kGy 이상의 조사량에서는 가교 효과보다는 분해 현상이 더 우세하여 미세 다공성 필름의 인장강도는 감소하고, 열 수축성은 증가하는 경향을 나타냈다.

사 사

본 연구는 과학 및 교육과학기술부 및 과학재단의 지원을 받아 2009년도 원자력연구기반 확충사업의 연구비

지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

Andrianova GP and Pakhomov SI. 1997. Porous materials from crystallization polyolefins produced by gel technology. *Polym. Eng. Sci.* **37**(8):1367-1380.

Cho TH, Tananka M, Onishi H, Kondo YK, Nakamura T, Yamazaki H, Tanase S and Sakai T. 2008. Battery performances and thermal stability of polyacrylonitrile nano-fiber-based nonwoven separators for Li-ion battery. *J. Power Sources* **181**:155-160.

Ihm DW, Noh JG and Kim JY. 2002. Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery. *J. Power Sources* **109**:388-393.

Lee YM, Kim JW, Choi NS, Lee JA, Seol WH and Park JK. 2005. Novel porous separator based PVdF and PE nonwoven matrix for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **139**:235-241.

Luo BZ, Li ZH, Zhang J and Wang XL. 2008. Formation of anisotropic microporous isotatic polypropylene (iPP) membrane via thermally induced phase separation. *Desalination* **233**:19-31.

Minmin A, Chuah TG and Chantara TR. 2008. Thermal and dynamic mechanical analysis of polyethylene modified with crude palm oil. *Mater. Design* **29**:992-999.

Sadeghi F, Ajji A and Carreau PJ. 2007. Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching. *J. Membrane Sci*. **292**:62-71.

Venugopal G, Moore J, Howard J and Pendalwar S. 1999. Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **77**:34-41.

Zebarjad SM and Sajjadi SA. 2008. On the strain rate sensitivity of HDPE/$CaCO_3$ nanocomposites. *Mat. Sci. Eng.* A **475**: 365-367.

Zhang SS. 2007. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources* **164**:351-364.

Manuscript Received: December 10, 2009
Revision Accepted: December 18, 2009