

폴리이타코네이트계 이중 측쇄 이온 전도성 고분자의 제조 및 전기적 성질

문성인 · 공명선[†]

단국대학교 화학과

(1998년 4월 7일 접수)

Preparation and Electrical Properties of Double-Comblike Polyitaconate Ion Conducting Polymers

Sung-In Moon and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

[†]e-mail : msgong@anse.dankook.ac.kr

(Received April 7, 1998)

요약: 새로운 종류의 고체 고분자 전해질을 제조하기 위해서 bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl] itaconate 단량체는 itaconic acid와 2-(2-methoxyethoxy)ethanol을 에스테르화 반응에 의하여 합성하였다. 고체 고분자 전해질들은 bis (MEE)itaconate의 단일중합체 그리고 MMA와의 5/1, 3/1 그리고 1/1의 조성을 가지는 공중합체로 제조하였으며 짧은 ethylene oxide 단위가 이중으로 이타코네이트 단위에 붙어있다. 중합체 및 알칼리염 복합체들의 용융 및 유리전이온도 등을 조사하였으며, 공중합체들의 기계적 성질 및 열적 성질은 공중합체 중 MMA의 함량에 따라서 변화하였다. 알칼리염으로서 LiClO₄를 사용하여 단일중합체 및 공중합체로부터 복합체를 제조하였으며 그 혼합비는 [EO]/[Li⁺]=10/1, 8/1 그리고 6/1이다. 고체 고분자 전해질로부터 얻어진 이온전도도는 단일중합체에서 나타났으며 상온에서 6.2×10^{-5} S/cm의 전도도로서 전형적인 PEO보다 10 배 이상 향상됨을 보여주었다.

ABSTRACT: Bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (Bis(MEE)itaconate) monomer was prepared by the esterification reaction of itaconic acid with 2-(2-methoxyethoxy)ethanol for a new solid polymer electrolyte. The solid polymer electrolytes are based on the copolymers of itaconate and MMA (itaconate/MMA=1/0, 5/1, 3/1 and 1/1) and possess double-comblike pendant short ethylene oxide unit on to an itaconate molecular unit. The thermal behaviors such as melting and glass transition temperature of polymers and lithium salt complexes were investigated. The mechanical strengthes and thermal properties of copolymers changed with an increase of the content of MMA. The homopolymer and copolymers are complexed with LiClO₄ salt at the ratio of [EO]/[Li⁺]=10/1, 8/1 and 6/1. The maximum conductivity was observed at the homopolymer, and the conductivity value obtained from our study was 6.5×10^{-5} S/cm, an order of magnitude higher than that of classical PEO-based polymer electrolyte at ambient temperature.

Keywords: ion conducting polymer, solid polymer electrolyte, polyitaconate, poly(itaconate-co-MMA), double-comblike polymer.

서 론

고체 이온전도성 고분자의 가능성이 밝혀진 이후 1973년부터 P. E. Fenton에 의하여 집중적인 연구가 시작되었으며 1975년 영국의 P. V. Wright는 polyethylene oxide (PEO)의 알칼리 금속염 복합체가 상온에서 10^{-7} S/cm의 이온전도도를 나타낸다는 것을 발표하였다.¹⁻³ 그후에 PEO를 기반으로 하는 고분자 전해질을 이용하기 위한 전도도 향상 및 전기화학적 특성 연구가 수행되어 왔다.⁴⁻⁶

고체 고분자 전해질은 이온 배위능을 할 수 있는 고분자와 알칼리 금속염으로 이루어지며 고분자의 전자 공여성 원소가 금속염과 착체를 형성하며 해리된 이온들이 사슬의 활발한 운동에 의해 분자들간의 자유부피를 통하여 용이하게 이동할 수 있게 한다. 박막 형성, 다층도포 가능, 소형화, 경량화 및 제조 용이성 등의 장점을 이용하여 리튬 배터리, 전기 변색성 소자, 광전 화학전지, 이온선택 전극, 음이온 응답 전극, 습도 감지체 및 기존 배터리의 액체 전해액의 대체 가능한 소재로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 고체 전해질이 첨단 소재로서 활용되기 위하여 몇 가지 해결해야 할 중요한 난제를 안고 있다. 기존에 상업적으로 다량 생산되는 PEO 및 PPO 등을 이온전도성 고분자 소재로 이용할 수 있으나 상온에서 이온전도율이 낮고, 특히 고분자의 결정화가 이온전도율을 떨어뜨린다. 따라서 고체 고분자 전해질의 응용을 위하여 기계적 강도, 전극/전해질 계면간의 접착성, 화학적 안정성 그리고 무정형이며 상온에서 이온전도도가 큰 이온전도성 고분자의 개발이 시급한 실정이다.^{5,6}

최근 PEO단위를 포함하는 여러 형태의 화학 구조를 가진 고분자 전해질에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 이러한 동향 및 결과를 종합하여 볼 때에 상온에서 높은 이온전도도를 가지기 위하여 갖추어야 할 이온전도성 고분자의 기본 요구 특성은 유리전이온도가 낮아 고분자 사슬의 유연성이 커야하며 이온 전도에 장애가 되는 결정화도가 낮아 양이온 수율이 높아야 한다. 그리고 기계적 성질의 향상을 위하여 가교화 및 공중합 등을 이용하여 양호한 필름 형성성과 우수한 역학적 강도를 부여하여야 한다.^{7,8} 최근 무정형의 극성 반양자성 고분자를 합성하기 위하여 이온 배위

능을 가지는 ethylene oxide 단위를 고분자 측쇄에 포함시키는 연구가 많이 진행되었으며 이러한 고분자들은 완전 무정형 상태가 가능하고 이온전도율의 향상을 볼 수 있었으나 기계적 성질의 향상은 곤란하였다.⁹⁻¹⁶

본 연구에서는 dicarboxylic acid 화합물인 itaconic acid를 이용하여 PEO 단위와 같은 이온 배위능을 가지는 치환체를 이중으로 가지는 단량체를 합성하였으며 이들의 중합을 통하여 이중 측쇄 이온 배위능을 가지는 이온전도성 고분자를 합성하여 물리적 성질 및 이온전도성을 측정하여 이온전도성 고분자로서의 응용을 위한 기본 특성을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, methyl methacrylate (MMA), tetrahydrofuran (THF), toluene은 calcium hydride로 건조한 후 증류하여 사용하였다. 아세토니트릴은 phosphorus pentoxide에서 환류 후 증류하여 사용하였고, α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich, 98%)은 에탄올에서 재결정하여 사용하였다. Itaconic acid (Aldrich, 99+%), diethyl ether, lithium perchlorate (Aldrich, 99.99%) 그리고 촉매로 사용한 *p*-toluenesulfonic acid는 정제없이 그대로 사용하였다.

고유 점도는 THF를 용매로하여 1 g/dL의 용액을 Cannon-Fenske 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. Gel-permeation chromatography (GPC)는 Waters HPLC를 이용하였으며 3개의 칼럼 (μ -Stryragel 10², 10³ and 10⁴ Å)을 직렬로 연결하여 THF를 용매로 사용하였다. 수소 핵자기 공명 스펙트럼은 Varian NMR (200MHz, Gemini 2000) 그리고 적외선 스펙트럼은 MIDAC M-1200을 사용하였다. 광 중합에 사용한 UV 램프는 2개의 20 W mercury lamp (366 nm)를 사용하였다. 합성된 고분자 및 고분자의 알칼리 염 복합체들의 녹는점 그리고 유리전이온도 (T_g) 측정은 Shimadzu DSC-50을 사용하였으며 이때 시료는 액체 질소를 사용하여 -100 °C 이하로 냉각한 후 질소 기체 분위기에서 10 °C/min 또는 20 °C/min의 승온 속도로 시차 주사 열분석

thermogram을 얻었다. 이온 전도도 측정은 HP 4192A impedance analyzer를 사용하였다.

Bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (Bis(MEE)itaconate)의 합성. 500 mL 둥근바닥 플라스크에 itaconic acid (60 g, 0.46 mol), 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (120 g, 1.00 mol), *p*-toluenesulfonic acid (1.50 g, 8.8 mmol) 그리고 톨루엔 (250 mL)을 넣고 질소가스로 10분간 bubbling 한 후 Dean-Stark 장치를 이용하여 질소가스 분위기에서 150 °C에서 24시간 반응하여 생성된 물을 연속적으로 제거하여 진행하였다. 반응이 종료된 후 회전증발기를 이용하여 toluene을 제거하였으며, 이 때 얻어진 생성물들을 Kugelrohr 증류 장치를 이용하여 0.1 mmHg의 진공에서 초기 120 °C 이하에서 과량의 2-(2-methoxyethoxy)ethanol을 증류하여 제거하였다. 나머지 혼합물을 140 °C에서 진공 증류하여 미반응 monoester를 제거하였으며 160 °C에서 증류된 부분을 모아 bis(MEE)itaconate를 얻었다. 그러나 증류물에서 분리가 되지 않은 monoester를 제거하기 위하여 이 혼합물을 methylene chloride에 용해한 후 100 mL의 0.05 *N*-K₂CO₃로 세척하여 염을 형성하여 제거하였으며 3차례 증류수로 세척한 후 Kugelrohr 장치로 다시 증류하여 단량체를 얻었다.

Bis(MEE)itaconate: Yield 65%. FT-IR(KBr, cm⁻¹): 2889 (aliphatic C-H), 1739 (C=O), 1641 (C=C). ¹H NMR (CDCl₃, ppm): 6.4-5.8 (d, 2 H, CH₂=), 4.4-3.4 (m, 22 H, 2 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₃), 2.4 (s, 2 H, -CH₂-CO-).

Poly(bis(MEE)itaconate)의 합성. Bis(MEE)itaconate (11.0 g, 32.9 mmol)과 AIBN (0.5 mol%)을 25 mL 용량의 앰플에 넣고 freeze-thaw 방법에 의하여 탈 가스화한 후 밀봉하여 60 °C에서 48시간 동안 중합을 진행하였다. 중합이 종료된 후 얻어진 고체상의 중합체를 THF에 용해한 후 차가운 diethyl ether에 침전시켜 여과하였으며 다시 THF에 용해하여 재침전하여 고체를 얻은 후 60 °C/0.1 torr에서 24시간동안 건조하여 최종 투명하고 질긴 고체 중합체를 얻었다.

Poly(bis(MEE)itaconate): Yield 85%. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2876 (aliphatic C-H), 1738 (C=O), 1210-1080 (C-O). ¹H NMR (CDCl₃, ppm):

4.4-3.2 (m, 22 H, 2-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₃), 2.6 (s, 2 H, -CH₂-CO-), 1.8 (m, 2 H, -CH₂-).

MMA와의 공중합체 합성. 20 mL 앰플에 bis(MEE)itaconate (5.0 g, 15.0 mmol)과 MMA (1.50 g, 15 mmol)를 넣고, 중합 개시제로서 AIBN (0.5 mol%)을 넣어 -50 °C에서 3회 freeze-thaw 방법에 의하여 탈 가스화한 후 밀봉하였다. 이 앰플을 60 °C로 유지하며 48시간동안 중합 반응을 진행하였다. 중합이 종료된 후 얻어진 고체상의 중합체들을 THF에 용해한 후 차가운 diethyl ether에 침전시켜 투명하고 고체상의 공중합체를 얻었다. 이 과정을 반복하여 재침전으로 정제하였으며 공중합체들을 60 °C/0.1 torr에서 24시간동안 건조하여 잔존하는 용매를 제거한 후 시료로 사용하였다.

Itaconate/MMA=3/1 그리고 5/1인 공중합체들도 위와 동일한 방법에 의하여 합성하였으며 수율은 각각 86% (3/1), 85% (5/1) 그리고 87% (1/1)이었다.

Poly(itaconate-co-MMA). FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2860-2910 (aliphatic C-H), 1735-1750 (C=O). ¹H NMR (CDCl₃, ppm): 4.2-3.2 (m, 25 H, 2 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₃ and -COO-CH₃), 2.6 (s, 2 H, -CH₂-CO-), 1.8 (s, 2 H, -CH₂-), 1.0 (s, 3 H, -CH₃).

Poly(bis(MEE)itaconate)와 LiClO₄의 알칼리 복합체의 제조. [EO]/[Li⁺]=6/1의 조성을 가지는 알칼리염 복합체는 단일중합체 (1.0 g)와 LiClO₄ (0.82 g)를 무수 acetonitrile (15 mL)에 혼합하여 argon gas 분위기에서 5시간동안 교반하여 용해하였다. 균일하게 용해한 전해질 복합체 용액을 테프론판 위에 적당한 두께로 도포하고 argon 분위기에서 4일동안 서서히 용매를 증발시킨 후 24시간동안 진공 건조하여 알칼리 염 복합체 필름을 제조하였다. 또한 리튬 염의 혼합비가 [EO]/[Li⁺]=8/1 그리고 10/1 조성의 알칼리 염 복합체들도 같은 방법에 의하여 제조하였다. 역시 MMA와의 공중합체들의 알칼리염 복합체들도 같은 방법으로 시료를 제조하였으며 모든 실험은 argon 분위기하 dry box내에서 실시하였다.

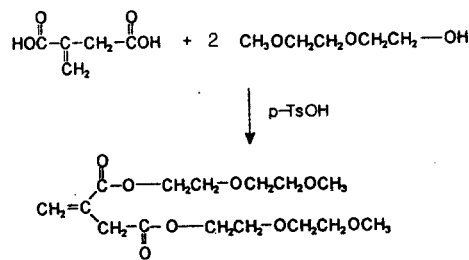
이온전도도 측정. 얻어진 알칼리 복합체염 시료들을 두께 3.80 mm, 면적 0.78 cm²의 원형 스텐레스 전극 셀에 샌드위치 상태로 고정하고 셀에 1 kg의 무

계로 압력을 가하고 진공 상태에서 60 °C에서 3시간 동안 열처리시켰다. 열처리가 완료되면 전극 셀의 가장자리 4곳의 두께를 측정하여 그 평균값을 계산하여 시료의 두께를 정하였다. 임피던스를 측정하기 위해 셀을 impedance analyzer (Model HP 4192A)를 이용하여 진공 상태에서 시료의 외부에 차가운 냉각수를 순환시켜 기기를 10 °C 이하로 냉각하고 장치가 10 °C이하로 충분히 냉각되면 측정 기기에 시료의 두께, 시료의 면적, 반복 측정시간 그리고 측정 회수를 입력하고 냉각장치를 정지시킨 다음 impedance analyzer와 가열장치를 작동하여 측정하였다. 가열장치는 10 °C에서 60 °C까지 매분 1 °C씩 50분간 상승하도록 하였으며, 매분마다 측정하여 모니터에 나타나는 log conductivity vs. temp.(°C) 곡선으로 기록하였다. 교류 전압의 진폭은 50 mV_{rms}이었으며 주파수는 13 MHz~10 Hz로 변화시켜 측정하였다. Impedance 측정이 완료되면 전극 셀을 측정장치에서 분리하여 그 두께를 전과 동일한 방법으로 다시 측정하여 impedance 측정 전의 두께와 비교하여 평균값을 기록하였다. Nyquist plot을 이용하여 저항값 R_0 을 구하고, 이 저항값과 시료의 평균 두께 (t) 그리고 시료의 면적 (A)을 이용하여 전도도 (σ)를 구하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성. 이중 측쇄로 이온 배위능을 가지는 이온전도성 고분자를 제조하기 위하여 itaconate 단량체는 Coltrain과 Salva의 방법을 개선하여 합성하였다.¹⁶ Scheme 1에서 itaconic acid와 2-(2-methoxyethoxy)ethanol을 산촉매 존재 하에서 에스테르화 반응에 의하여 bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (bis(MEE)itaconate) 단량체를 합성하였다. 에스테르화 반응은 Dean-Stark 분리장치를 이용하였으며 산 촉매로서 *p*-toluene sulfonic acid 그리고 toluene 용매를 환류하여 연속적으로 물을 제거하였다. 반응 혼합물에는 과량의 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, monoester 그리고 촉매가 진공증류시 증류되어 나오기 때문에 효과적인 분리가 요구되었다.

FT-IR 스펙트럼에서 1739 cm⁻¹에서 C=O의 신



Scheme 1

축밴드가 나타나고 이중결합 (C=C)이 1641 cm⁻¹에서 나타남을 알 수 있었다. ¹H NMR 스펙트럼에서는 itaconate 단량체의 allyl 위치의 수소가 2.4 ppm에서 2-(2-methoxy ethoxy)ethyl기의 메틸 그리고 에틸렌 수소가 3.4~4.4 ppm에서 나타나고 있다. 이중결합의 수소는 5.8~6.4 ppm에서 메타크릴레이트의 전형적인 형태로 나타나고 있으며 9.8 ppm 부근에서 나타나는 단일 피크는 미반응 itaconic acid의 카르복시 수소이며 이는 Kugelrohr 증류장치로 여러번 증류를 반복하여도 없어지지 않았다. 얻어진 단량체에서 미반응 반응물들은 중합 후에 잔존하여 전도도에 커다란 영향을 미치므로 묶은 K₂CO₃ 용액으로 세척하여 미반응 monoester 및 itaconic acid를 염용 형성시켜서 제거할 수 있었으며 증류를 반복하여 단량체를 순수하게 얻을 수 있었다. 얻어진 단량체를 최종 HPLC를 사용하여 확인하여 불순물이 없음을 확인하였다. Bis(MEE)itaconate 한 분자에는 이온 배위능을 할 수 있는 산소 원자가 에스테르기를 포함하여 8개가 되기 때문에 이온전도성 고분자의 단량체로서 적용할 수 있을 것이다.

Bis(MEE)itaconate 단량체의 중합. 라디칼 중합은 중합앰플 속에서 AIBN을 개시제로 사용하여 진행하였다. 단량체를 앰플에 넣고 freeze-thaw 방법을 여러번 실시하여 기체를 완전히 제거하고 밀봉하여 60 °C에서 48시간 중합을 진행하였다. Bis(MEE)itaconate 단량체는 화학 구조상 MMA의 기본 골격을 가지고 있기 때문에 라디칼 중합이 잘 진행되었다. 그러나 비교적 큰 부피의 2-(2-methoxyethoxy)ethyl기가 치환되어 있으므로 단일 중합체의 경우 큰 분자량으로 성장을 위해서는 충분한 시간이 필요하였다. 중합은 벌크 중합으로 진행하

였으며 중합이 시작된 후 24시간 후에는 앰플 속의 중합체는 고체상으로 변하여 거꾸로 하였을 때 흐름이 없는 상태로 변하였으며 중합이 완료된 후 단일중합체는 약간의 점착성이 있으나 질기고 투명한 고체상의 중합체가 형성되었다.

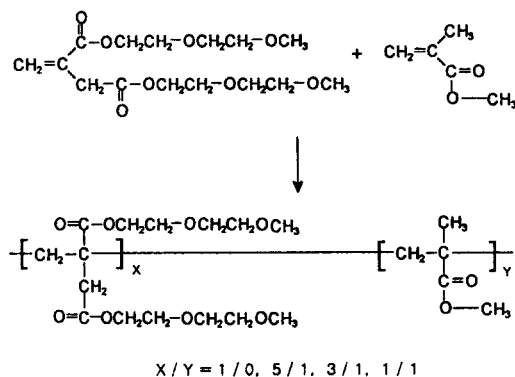
단일중합체의 IR 스펙트럼에서 $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 에서 알킬기의 C-H 신축 진동에 의한 밴드가 넓게 나타나고 있으며 C=O 밴드는 1739 cm^{-1} 에서 나타나고 있다. 그러나 단량체는 C=C 밴드가 1680 cm^{-1} 에서 나타나지만 고분자 형성에 의하여 전혀 나타나지 않았다. $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼에서는 4.4-3.2 ppm 사이에서 2개의 methoxyethoxyethoxy기가 나타나고 있으며 2.6 ppm에서 carbonyl 옆의 메틸렌 수소와 1.8-2.2 ppm 사이에서 중합체 주쇄의 메틸렌 수소가 나타나 중합체의 합성을 확인하였다.

Bis(MEE)itaconate 단량체와 MMA와의 공중합.

이온전도성 고분자로서의 응용시 기계적 성질의 향상을 위하여 Scheme 2에서 같이 MMA와의 공중합체 합성을 시도하였다. 중합은 단일중합체와 같은 방법을 사용하였으며 bis(MEE)itaconate와 MMA의 비는 5/1, 3/1 그리고 1/1로 변화시켜 합성하였다. 중합 조건 및 결과는 Table 1에 나타나 있다.

공중합체중에서 두 단량체들의 조성비는 모두 MMA의 기본 구조를 가지고 있으므로 반응성 비가 비슷하며 $^1\text{H NMR}$ 의 적분값을 비교하여 보았을 때 투입된 단량체들의 비와 일치하였다. MMA 공중합체들의 IR 스펙트럼에서 $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 에서 알킬기의 C-H 신축진동은 단일중합체와 비슷하게 나타나지만 C=O 밴드가 1740 cm^{-1} 부근에서 더 넓게 나타나고 있다. MMA와의 공중합체들의 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼 역시 단일중합체와 유사하게 나타나지만 1 ppm 부근에서 MMA의 메틸기에 의한 넓은 피크를 보여주었다.

단일중합체 및 공중합체의 물성. 중합체들을 THF에 용해하여 ethyl ether에 침전시켰을 때 투명하고 매우 질긴 고체상 중합체를 얻을 수 있었으며 용액으로 필름을 형성하였을 때 안정한 막이 형성되었다. 얻어진 itaconate 단일중합체 및 공중합체들은 매우 투명성이 뛰어났으며 이것은 무정형 고분자의 형성과 관계가 있다. 단일중합체의 점도측정 결과 고유점도는 0.29 dL/g 이며 중량평균 분자량은 $1.3 \times 10^4\text{ g/}$



Scheme 2

Table 1. Results of Polymerization of Bis(MEE) Itaconate and MMA^a

copolymer itaconate/MMA	yield (%)	η_{inh}^b (dL/g)	M_w ($\times 10^4$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	remarks
1/0	85	0.29	1.3	-50	sticky film
1/0	92	0.49	3.6	-49	tough film
5/1	85	0.48	3.2	-37	tough film
3/1	86	0.52	4.5	-31	tough film
1/1	87	0.68	4.8	-17	tough film

^a Bulk polymerization; initiator: AIBN, 0.5 mol%; polymerization temperature: $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Polymerization time: 48 hr; Precipitation from THF solution into cold diethyl ether.

^b Inherent viscosities were measured from the THF solution in 0.1 g/dL at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

mol로 Coltrain이 얻은 값에 비하여 작은 값을 보여 주었다.¹⁷ 그러나 상온에서 366 nm 의 자외선 조사를 하여 benzoin methyl ether (BME)를 광개시제로 사용한 광개시 라디칼 중합에서 얻어진 중합체의 경우 더 큰 분자량 ($5.0 \times 10^4\text{ g/mol}$)의 단일중합체를 얻을 수 있었다. MMA와의 공중합체의 경우 고유점도는 $0.48\sim 0.68\text{ dL/g}$ 사이에서 존재하였으며 GPC 분석결과 분자량은 $3.8\sim 6.2 \times 10^4\text{ g/mol}$ 로 측정되었다. 공중합체 중에서 MMA의 함량이 증가할수록 기계적 성질이 증가하였으며 질기고 필름 형성성도 증가하였다. MMA의 함량 변화에 따른 용매성은 큰 변화가 없었으며 THF, acetone, ethyl alcohol 그리고 acetonitrile 등의 일반 유기용매에 잘 용해하였다.

얻어진 단일중합체 및 공중합체들의 열분석은 알루미늄 pan에 넣어 압착시킨 후 액체 질소로 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$

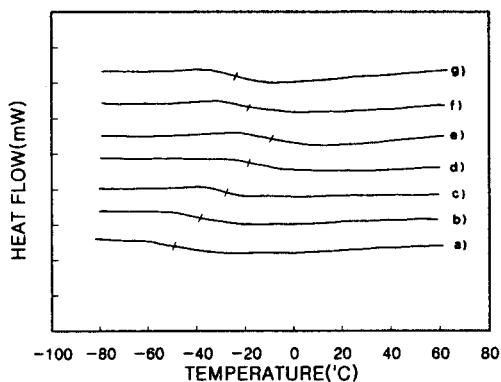


Figure 1. Glass transition temperature (T_g) of the copolymers of a) itaconate homopolymer, copolymer of itaconate/MMA=b) 5/1, c) 3/1, d) 1/1, polyelectrolyte of itaconate/MMA=e) 1/1, f) 3/1, and g) 5/1, with LiClO_4 concentration of $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=6/1$.

까지 냉각시킨 후 헬륨가스 분위기 하에서 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 상승시키면서 측정하였다. DSC 열분석에 의하여 중합체의 유리전이온도는 변이온도의 시작점과 끝점이 매우 넓게 나타나는 것이 특징으로 나타났으며 그 폭은 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 를 보여주었으며 유리전이온도는 그 중간 값으로 정하였다.¹⁶ 그 중심점의 값이 Table 1에 나타나 있으며 변이곡선은 Fig. 1(a)~(d)에 나타나 있다.

중합체의 DSC 열분석에 의하여 유리전이온도는 단일중합체의 경우 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 보여주었다. 그러나 itaconate/MMA=1/1 공중합체의 경우 $-17\text{ }^\circ\text{C}$ 를 보여주고 있으며 MMA의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 높아지고 있는데 이는 유연한 이중 측쇄인 bis(MEE)itaconate의 함량이 감소하기 때문에 고분자쇄의 유연성이 감소하기 때문으로 보인다. 또한 공중합체들은 DSC thermogram에서 용점에 상응하는 열흡수 피크가 전혀 나타나지 않은 것으로 보아 합성된 고분자들이 완전한 무정형 구조를 가지고 있다는 것을 알 수 있었으며 이온전도성 고분자로서 적용될 수 있음을 볼 수 있었다.

알칼리염 복합체 제조 및 열적 성질. 알칼리염 복합체의 제조시 용매로서 에탄올, 2-methoxyethanol, THF 그리고 아세토니트릴 등이 모두 가능하였으나 본 연구에서는 아세토니트릴을 용매로 사용하여 중합체 및 공중합체를 LiClO_4 와 혼합하여 알칼리염 복합

체 용액을 제조하고 알곤기체 분위기 내에서 테플론 판 위에 적당한 두께로 용매를 도포한 후 용매를 제거하여 알칼리염 복합체 필름을 제조하였다. 알칼리염의 농도는 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=6/1$, $8/1$ 그리고 $10/1$ 로 농도를 변화하여 제조하였다. 알칼리염 복합체는 제조시 기포의 생성을 방지하기 위하여 알곤 분위기의 글로브 박스 안에서 서서히 상온에서 용매를 증발시키고 마지막으로 진공 하에서 용매를 완전히 제거하였다. 단일중합체의 알칼리염 복합체는 약간 점착성이 있는 성질을 보였으나 다른 공중합체들은 단단하고 질기며 투명한 막을 형성하였다. 특히 MMA의 조성이 증가할수록 알칼리 복합체 막은 기계적 성질이 증가하였다.

Bis(MEE)itaconate를 이용한 고분자 고체전해질의 열분석 결과 DSC thermogram에서도 역시 흡열 피크가 전혀 나타나지 않아 녹는점을 확인할 수 없었으며 완전 무정형의 알칼리염 복합체가 형성됨을 알 수 있었다. 유리전이온도의 시작과 끝점의 범위는 역시 매우 넓게 나타나고 있으며 중간점은 염을 도입하지 않은 중합체보다 $10\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ 가량 높게 나타났는데 이것은 알칼리염의 Li^+ 이온과 이온 배위능을 가지는 고분자의 상호작용에 의하여 고분자사슬의 유연성이 감소한 것으로 볼 수 있다. 즉 고분자 전해질과 순수 고분자 사이의 유리전이온도 차이는 첨가된 염에 의하여 야기된 이온-고분자 상호 작용에 기인하며 본 연구에 사용된 이중 측쇄를 가지는 고분자 전해질들도 다른 이온전도성 고분자들의 결과와 유사한 현상을 보여 주었다.^{5,6} Fig. 1(e)~(g)에 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=6/1$ 인 전해질 고분자의 MMA 조성에 따른 유리전이온도의 변화가 나타나 있다. 전해질 복합체에서도 역시 MMA의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 순수 중합체와 비슷하게 증가됨을 알 수 있었다.

이온전도도. 단일중합체 및 공중합체들로 제조된 알칼리염의 조성에 따른 이온전도도의 변화를 Table 2에 보여주고 있다.

단일중합체에 있어서 알칼리염의 농도가 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=10/1$, $8/1$ 그리고 $6/1$ 로 변화시켰을 때 이온전도도는 6.2×10^{-5} , 2.0×10^{-5} 그리고 $1.2\times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 를 각각 보여주었다. 단일중합체의 경우 복합체 형성에 EO단위의 수를 알칼리염의 농도와 비교하였을 때 Li^+ 이온의 농도가 증가하면 전도도는 오히려 감

Table 2. Ion Conductivities of Homopolymer and Copolymers of Itaconate

[itaconate]/[MMA]	[EO]/[Li ⁺]	conductivity (S/cm)
1/0	6/1	1.2×10^{-5}
	8/1	2.0×10^{-5}
	10/1	6.2×10^{-5}
5/1	6/1	5.7×10^{-6}
	8/1	8.2×10^{-6}
	10/1	9.6×10^{-6}
3/1	6/1	3.1×10^{-6}
	8/1	4.2×10^{-6}
	10/1	3.9×10^{-6}
1/1	6/1	8.6×10^{-8}
	8/1	5.0×10^{-7}
	10/1	5.6×10^{-7}

소하였다. 또한 [EO]/[Li⁺]의 비가 12로서 Li의 농도가 감소한 경우에도 전도도는 감소하는 경향을 보여주었으며 중간 조성인 [EO]/[Li⁺]=10/1에서 최대 전도도를 보여주었다. 이는 많은 양의 알칼리염이 중합체와 이온 배위능을 가질 경우 그 이상의 조성에서는 알칼리염과의 이온-쌍극자 결합이 과다로 고분자쇄의 운동이 크게 제약을 받는 것으로 보여진다.

Itaconate 고분자 전해질의 [EO]와 [Li⁺]의 혼합비율에 따라서 알칼리염 복합체들의 DSC thermogram의 결과 알칼리염의 조성이 증가하면 유리전이온도가 크게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이 고분자 전해질들은 과거의 연구자들이 보고했던 결과와 유사한 현상으로 염의 농도를 과도하게 증가시키면 전하 운반체는 증가하는 반면 이온-고분자 상호작용에 의한 일시적 물리적 가교 현상이 일어나 이온의 움직임이 감소하기 때문이다.

고분자 전해질 내에서 MMA의 단위가 증가할수록 이온전도도가 감소함을 보여주었다. 공중합체 중 [EO]/[Li⁺]=10/1의 농도를 가지는 알칼리염 복합체는 itaconate/MMA=5/1, 3/1 그리고 1/1로 MMA의 성분이 증가하면 각각 9.6×10^{-6} , 3.9×10^{-6} 그리고 5.6×10^{-7} S/cm의 이온전도도를 보여주었다. 이러한 결과는 이온전도성 고분자의 화학구조와 연관시켜 생각할 수 있다. 이는 MMA의 함량이 증가하면 고분자내에 포함된 EO 극성기가 감소하여 알칼리

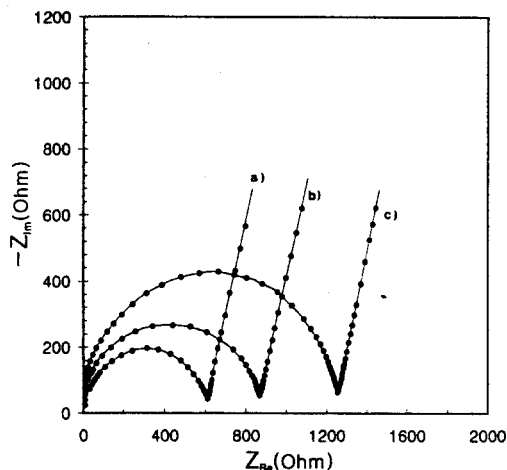


Figure 2. Complex impedance diagram of copolymers of itaconate/MMA=5/1 containing LiClO₄ with concentration of [EO]/[Li⁺]=a) 10/1, b) 8/1, and c) 6/1.

염을 해리시킬 수 있는 능력이 저하되기 때문으로 추정된다. 또 한가지 DSC 결과에서 공중합체의 MMA의 함량이 증가할수록 유리전이온도의 값은 증가함을 알 수 있는데 이로부터 MMA의 단위가 증가할수록 사슬의 유연성이 감소하여 이온전도도의 감소도 예측할 수 있다.

공중합체 중에서 itaconate/MMA=5/1의 조성과 Li이온의 농도가 [EO]/[Li⁺]=10/1, 8/1 그리고 6/1의 조성을 가지는 알칼리염 복합체들은 각각 5.7×10^{-6} , 8.2×10^{-6} 그리고 9.6×10^{-6} S/cm의 값을 나타내주지만 PEO 단독으로 제조한 고분자 고체 전해질에 비해서는 매우 향상된 이온전도도를 보여주었다.³⁻⁶ Itaconate/MMA=5/1의 알칼리염 복합체에서 고분자 전해질과 스텐레스 전극 셀의 대표적인 복소 임피던스 플롯은 Fig. 2에 나타나 있다. 복소 임피던스 플롯에서 전도도는 bulk 저항값의 역수이기 때문에 이로부터 전도도를 계산하였다. Itaconate/MMA=5/1의 중합체의 경우 염의 변화에 따른 전도도를 측정하였을 때 [EO]/[Li⁺]=10/1의 조성이 가장 우수한 전도도를 가짐을 보여 주고 있다. 단일 중합체의 경우 알칼리염의 농도가 작은 조성인 [EO]/[Li⁺]=10/1에서 최대 전도도를 보여주었으며 itaconate/MMA=5/1 공중합체에서도 같은 현상을 보여주었다.

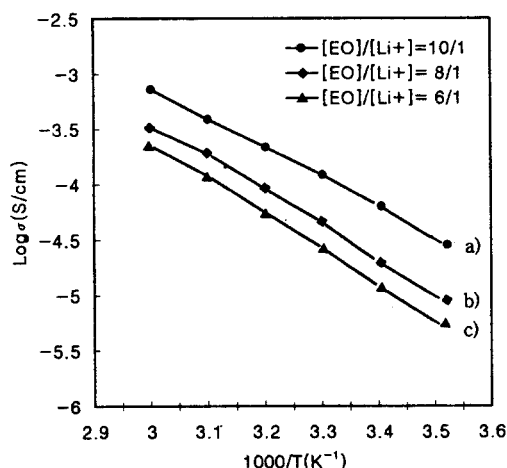


Figure 3. Temperature dependence of the ionic conductivity for homopolyitaconate with $[EO]/[Li^+] = a)$ 10/1, $b)$ 8/1, and $c)$ 6/1.

3개의 알칼리염의 조성을 가지는 단일중합체의 알칼리염 복합체의 $\ln \sigma$ 대 T^{-1} 의 관계가 Fig. 3에 나타나 있다. $[EO]/[Li^+] = 10/1$ 의 조성을 가지는 알칼리염 복합체는 6/1의 것보다 전도도가 5배이상 높게 나타나고 있으며 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 사이에서 6.4×10^{-5} 에서 7.3×10^{-4} 까지 보여주어 10배이상의 이온전도도의 증가를 보여주었다. 온도 상승과 함께 이온전도도가 증가함을 알 수 있는데, 이는 온도 상승과 함께 이온 이동도의 증가로 인함을 보여 준다.

상기 합성된 공중합체 이온전도체에서 알칼리염 $[EO]/[Li^+] = 10/1$ 인 itaconate/MMA = 5/1 공중합체는 비교적 기계적 물성도 만족할 만한 결과를 보여주었으며 9.6×10^{-6} 의 전도도를 보여주었다. 모든 전해질은 순수한 PEO/LiClO₄ 전해질에 비해 높은 이온전도도를 나타내었고 특히 온도가 낮을수록 그 차이는 증가하였다. 이때 itaconate/MMA = 5/1 공중합체의 상온에서의 이온전도도는 약 $9.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 정도이며 이 값은 PEO 단독 중합체로 만든 고분자 고체 전해질에 비하여 매우 향상된 수치이다.

본 폴리이타코네이트 중합체를 이용한 고체 고분자 전해질의 이온전도성은 응용이 될 수 있는 정도에는 아직 미흡하며 개선이 요구되고 있다. 이러한 기본특성을 바탕으로 가소화 겔 이온전도체를 제조하여 여러 가지 전기적 특성들에 대하여 실험을 진행하고 있

으며 추후 발표하고자 한다.

결 론

이중 측쇄 이온 배위능을 가지는 고체 고분자 전해질로 사용하기 위하여 itaconic acid와 2-(2-methoxyethoxy)ethanol을 반응하여 고순도의 bis [2-(2-methoxy ethoxy)ethyl]itaconate를 합성하였다. 라디칼 중합에 의하여 단일 폴리이타코네이트와 이타코네이트 그리고 MMA의 여러 조성의 공중합체들을 제조하였으며 질기고 완전 무정형의 투명한 막을 형성할 수 있었다. 공중합체의 경우 유리전이온도는 $-17^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ 에서 나타났으며 알칼리염 복합체는 $15 \sim 17^\circ\text{C}$ 높게 나타났다. 이온전도도는 단일 중합체 경우 상온에서 최고 $6.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 으로 나타났으며 전형적인 PEO 보다 10배이상의 전도도 향상을 보여주었다. 폴리이타코네이트 중합체의 실질적인 응용을 위해서 10배이상의 이온전도성의 증진과 기계적 성질의 향상이 요구된다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술 연구조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. A. E. Binks and A. Sharples, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 407 (1968).
2. D. E. Fenton, J. E. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
3. P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975).
4. D. Fauteux and C. Robitaille, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 315 (1986).
5. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews I & II", Elsevier Applied Science, New York, 1987.
6. R. H. Baugham, J. L. Bredas, R. R. Cgance, H. Eckhardt, R. L. Elsenbaumer, D. M. Ivory, G. C. Miller, A. F. Preiziosi, and L. W. Schacklette, "Conductive Polymers", p. 137, Plenum Publ. Corp., New York, 1981.
7. A. Killis, J. F. LeNest, A. Gandini, and H. Cheradame, *Macromolecules*, **17**, 63 (1984).
8. A. Killis, J. F. LeNest, A. Gandini, and H. Cheradame,

- Macromol. Chem.*, **183**, 2835 (1982).
9. N. Hiroyuki, S. Makiko, and S. Tsunuyuki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 153 (1998).
10. H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, P. M. Blonsky, and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 1508 (1986).
11. P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. E. Austin, and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
12. D. Fish, I. M. Kahn, E. Wu, and J. Smid, *Br. Polym. J.*, **20**, 281 (1988).
13. N. Kobayashi, T. Hamada, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Polym. J.*, **18**, 661 (1986).
14. K. Inoue, Y. Nishikawa, and T. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7609 (1991).
15. J. M. G. Cowie, A. C. S. Martin, and A. M. Firth, *Br. Polym. J.*, **20**, 247 (1988).
16. J. M. G. Cowie, A. C. S. Martin, and A. M. Firth, *Polymer*, **28**, 627 (1987).
17. B. K. Coltrain, W. T. Ferrar, and J. M. Salva, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2261 (1993).