

## 음이온중합과 Grafting-onto법에 의한 Poly(MMA-*b*-PEGMA)의 합성

이주형 · 류상욱<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2019년 8월 6일 접수, 2019년 8월 29일 수정, 2019년 8월 30일 채택)

## Synthesis of Poly(MMA-*b*-PEGMA) by Anionic Polymerization and Grafting-onto Methodology

Ju-Hyung Lee and Sang-Woog Ryu<sup>†</sup>

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University,  
Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received August 6, 2019; Revised August 29, 2019; Accepted August 30, 2019)

**초록:** 본 연구에서는 고진공 음이온중합을 통해 분자량 및 조성이 조절된 poly(methyl methacrylate-*b*-*tert*-butyl methacrylate)를 합성하고 가수분해 및 grafting-onto 반응을 통해 가지형 고분자인 poly[methyl methacrylate-*b*-poly(ethylene glycol) methacrylate], poly(MMA-*b*-PEGMA)를 제조하였다. Grafting-onto 반응 결과 많은 입체적 장애가 발생하였으며, methacrylic acid(MA)의 함량이 많을수록 커플링 효율이 감소하였다. 그 결과, 가지형 고분자에는 반응에 참여한 PEGMA와 미반응 MA가 동시에 존재하게 되었다. 이들의 상대적인 양이 고분자물성에 영향을 주었으며 특히 MA가 적게 존재할수록 상대적으로 낮은  $T_g$ 를 나타내었다. 또한 전기화학 측정결과, 양호한 이온전도도는 낮은 유리전이온도를 가지는 고분자 전해질에서 발현되었다.

**Abstract:** In this study, poly(methyl methacrylate-*b*-*tert*-butyl methacrylate) with controlled molecular weight and composition was synthesized by high vacuum anion polymerization and branched polymers, poly[methyl methacrylate-*b*-poly(ethylene glycol) methacrylate], poly(MMA-*b*-PEGMA) were synthesized by hydrolysis and grafting-onto reaction. Grafting-onto reactions had many steric hindrances and coupling efficiency decreased as the content of methacrylic acid (MA) increased. As a result, the branched polymer contained both PEGMA and unreacted MA. Their relative amounts affected the physical properties of the polymer and  $T_g$  was found to decrease as the amount of MA decreased. Also, the formation of a complex by the introduction of lithium salt resulted in a decrease in flexibility and an increase in the  $T_g$ . From the electrochemical investigation, good ionic conductivity was exhibited in polymer electrolyte having low  $T_g$ .

**Keywords:** anionic polymerization, hydrolysis, grafting-onto, branched polymer, ionic conductivity.

## 서 론

음이온중합은 성장음이온의 안정성을 바탕으로 분자량, 분자량분포의 조절이 용이하며 단량체의 순차적 도입을 통한 블록공중합체의 합성에도 응용 가능하다.<sup>1,2</sup> 또한 조절된 종결 반응을 이용한 기능성기의 도입 및 가지형 고분자의 합성 등, 물리적 화학적 측면에서 고분자관련 연구자의 큰 관심을 받아오고 있다.<sup>3</sup> 하지만, 구조가 제어된 고분자를 얻기 위해서는 고순도의 단량체 및 반응물이 요구되며 초고순도의 아르

곤 분위기 반응기 또는 고진공의 유리장치를 필요로 한다.<sup>4</sup> 이를 위해 일반적으로 단량체는 몇 차례의 진공증류 과정을 통하여 정제되며 경우에 따라 복잡한 유리장치가 제작되어야 한다.<sup>5</sup> 따라서 진공증류가 어려운 단량체는 음이온 개시제에 적합한 비닐기를 가지고 있더라도 고진공 음이온 중합에 실제 적용하기는 어렵다. 음이온중합의 이러한 한계는 고분자 중합단계와 합성고분자의 반응단계로 분리하여 진행함으로써 일부 개선이 가능하다. 즉, 진공증류가 가능한 기능성 단량체의 고진공 음이온중합을 먼저 실시하고 차후 유기합성 반응을 통해 새로운 분자구조를 도입하는 전략이 선택될 수 있으며 grafting-onto 법이 대표적이다.<sup>6</sup> 이온 중합에서 활용된 grafting-onto법에는 halomethyl styrene 및 chloroethyl vinyl ether와 리빙음이온 고분자와의 반응 등이 있으며, 리빙 라디

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
swryu@chungbuk.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0002-4728-2725  
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

칼 중합(controlled/living radical polymerization, CRP)에는 알킨(alkyne,  $-C\equiv C$ ) 그룹과 아지도(azido,  $R-N_3$ ) 그룹간의 클릭 반응 등이 제시되어 있다.<sup>7-9</sup> 일반적으로 CRP를 활용하는 경우, 음이온중합 대비 큰 분자량의 고분자 합성에 일부 제약이 있으나 우수한 단량체 적용성은 관련분야 많은 연구를 가능하게 하고 있다.<sup>9</sup> 하지만, 어떠한 방법을 사용하더라도 반응물의 분자량이 증가함에 따라 감소하는 커플링 효율은 여전히 해결해야 할 과제로 남아있다. 한편, grafting-onto 법으로 합성하는 고분자 중 poly(ethylene oxide)(PEO)를 가지로 함유하는 고분자는 특히 차세대 에너지 저장장치의 고체 전해질로서 많은 관심을 받고 있다.<sup>10-13</sup> 이는 PEO를 가지에 도입함으로써 낮은 유리전이온도를 유지하고 리튬염의 용해특성을 그대로 활용할 수 있기 때문이다. 하지만, PEO를 함유하는 가장 일반적인 단량체인 poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA)는 ethylene oxide(EO)기가 9개인 경우 끓는점이  $150^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$  이상으로서 너무 높아 진공증류가 어렵고 결과적으로 직접적인 고진공의 음이온 중합에 도입되기 불가능하였다.<sup>14</sup> 이러한 측면에서 음이온 중합과 함께 grafting-onto 법을 활용한다면 고진공의 음이온 중합을 통해 분자구조를 조절하고 grafting-onto법을 통해 PEO를 도입할 수 있는 장점을 모두 적용할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 methyl methacrylate(MMA)와 PEGMA의 블록공중합체를 음이온중합과 고분자의 반응을 통해 합성하였다. 구체적으로 음이온중합을 활용, MMA와 *tert*-butyl methacrylate(*t*BMA)의 블록공중합체를 먼저 합성하고, 가수분해를 통하여 *t*BMA를 methacrylic acid(MA)로 전환하였다. 또한 MA와 에폭시기를 함유한 PEO(E-PEO)기 간의 grafting-onto법을 유도하여 poly(MMA-*b*-PEGMA)를 합성하였다. 다음으로 합성된 고분자는 리튬염 도입을 통하여 전해질로 제조되었으며 조성에 따른 이온전도도 변화를 유리전이온도의 측면에서 고찰하였다.

## 실 험

**재료.** 단량체로 사용된 MMA(99%, Aldrich Co.)와 *t*BMA(98%, Aldrich Co.)는  $\text{CaH}_2$  및 trioctyl aluminum(Aldrich Co.) 존재하에서 두 번 증류하여 정제하였다. 용매로 사용된 tetrahydrofuran(THF)은 Na-naphthalene 용액으로부터 증류하여 정제하였으며 개시제인 potassium-diphenylmethane(DPM-K)은 정제된 THF에서 diphenylmethane과 potassium의 반응을 통하여 제조하였다. 반응촉매로 사용된  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (99%, Aldrich Co.), NaI(99%, Aldrich Co.), benzyltriethylammonium chloride(BTAC, 98%, Aldrich Co.), NaOH(97%, Aldrich Co.) 및 에폭시기를 함유한 PEO 제조에 사용된 PEGME(750 g/mol, ID Biochem Inc.), epichlorohydrin(ECH, 99.5%, Samchoen Chem. Co.)은 정제없이 사용하였다. 전해질 제조를 위한 리

튬염으로는  $\text{LiClO}_4$ (99.99%, Aldrich Co.)를 사용하였다. 기타 언급이 되지 않은 용매 및 시약은 정제없이 사용하였다.

**에폭시기를 함유한 E-PEO 합성.** 말단에 에폭시기를 가지는 PEO는 NaOH 촉매 존재 하에 ECH와 PEGME의 반응으로 합성되었다. 구체적으로 NaOH 4 g과 ECH 20 g이 혼합된 2구 플라스크를  $40^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 PEGME 53 g을 천천히 도입하였다. 한 시간의 교반 후 반응물을 *n*-헥산에 침전시켜 과량의 ECH를 제거하고 클로로포름에 용해시켜 산화알루미늄 칼럼으로 염을 제거하였다. 그 후  $65^\circ\text{C}$  오븐에서 감압 건조 후 E-PEO를 얻었다.

**고진공 음이온중합.** MMA와 *t*BMA의 음이온중합은  $-78^\circ\text{C}$ 의 THF 용매에서 DPM-K를 개시제로 사용하여 진행되었으며 break-seal 기술을 적용한 고진공의 유리장치를 활용하였다. 대표적인 중합과정은 다음과 같다. 먼저 세정이 끝난 고진공의 유리장치에 THF에 용해된 MMA 단량체를 break-seal 기술로 도입하고  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각한 뒤 DPM-K를 빠르게 투입하여 중합을 시작하였다. 음이온 단독중합은 하루 동안 진행되었으며 그 뒤 *t*BMA를 도입, 6시간의 추가적인 반응 후 메탄올에 의해 종결되었다. 합성된 poly(MMA-*b*-*t*BMA)는 메탄올에 2번 침전과정을 통하여 정제되었으며  $65^\circ\text{C}$  오븐에서 24시간 감압 건조하였다.

**합성고분자의 가수분해.** 합성된 poly(MMA-*b*-*t*BMA)의 가수분해 반응은  $\text{NaI}/(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 에 의해 진행되었다. 구체적으로 고분자 5 g, NaI 0.74 g을 클로로포름 70 mL와 아세토니트릴 80 mL의 혼합용매에 용해시키고,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  0.65 g을 서서히 투입하여 2시간 30분 동안 상온에서 교반시켰다. 반응 후 용매를 증발시키고 THF에 녹여  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 가 소량 녹아 있는 증류수에 침전, 여과후  $35^\circ\text{C}$  오븐에서 24시간 건조하여 흰색 파우더 형태의 poly(MMA-*b*-MA)를 얻었다.

**Poly(MMA-*b*-PEGMA)의 합성과 전해질 제조.** 합성된 poly(MMA-*b*-MA)와 E-PEO의 반응은 BTAC 촉매하에 진행되었으며 대표적인 방법은 다음과 같다. 먼저 poly(MMA-*b*-MA) 2 g과 E-PEO 8 g을 DMSO 35 mL에 완전히 용해시켰다. 다음으로 소량의 BTAC 촉매를 넣고  $130^\circ\text{C}$ 에서 2일 동안 반응을 진행하였다. 그 뒤, DMSO를 증발시키고 소량의 THF에 녹여, 아세톤과 *n*-헥산의 혼합용매(5/5, v/v)에 두 번 침전시켰다. 여과된 고분자는  $35^\circ\text{C}$  오븐에서 24시간 건조되었으며 고점도 액상 형태로 얻어졌다. 전기화학적 평가를 위해 합성된 poly(MMA-*b*-PEGMA)에  $\text{LiClO}_4$ 를 도입하여 전해질로 제조하였으며  $55^\circ\text{C}$  진공오븐에서 건조하여 용매인 아세트니트릴을 제거하였다.

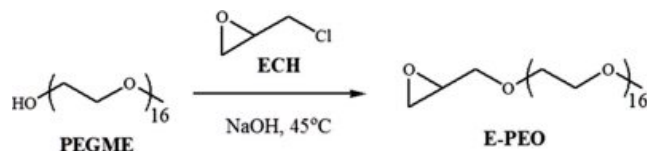
**기기분석 및 전기화학 측정.** 고분자의 분자량 측정은 폴리스티렌을 표준시료로 사용한 젤투과크로마토그래피(GPC, JASCO HPLC 2000 series)를 이용하였으며 적외선 분광광도계(FTIR, 480 plus, Jasco Co.)를 이용하여 각 고분자의 특성 피크를 확인하였다. 고분자의 조성은  $\text{CDCl}_3$  및  $\text{DMSO-d}_6$ 를

용매로 사용한 핵자기공명 분광계(<sup>1</sup>H NMR, Bruker DPX, 500 MHz)를 통해 계산하였다. 고분자전해질의 열적 특성은 시차주사 열량계(DSC, TA Q20, 승온속도 10 °C/min)를 통하여 측정하였다. 제조된 고분자전해질의 이온전도도는 전기화학 측정장치(Potentiostat, Solartron, 1470E multichannel cell-test system)를 이용한 AC-impedance법으로 측정하였으며, 온도범위는 25~100 °C, 측정 주파수 영역은 1 Hz~1 MHz이다. 또한 전기화학적 안정성평가는 선형전위주사법(LSV, Solartron)을 통하여 측정되었으며, 리튬박막을 대전극과 기준전극으로, 스테인레스 강을 작용전극으로 사용하고, 25 °C에서 1 mV/s의 속도로 2~5 V까지 전류밀도의 변화를 측정하였다.

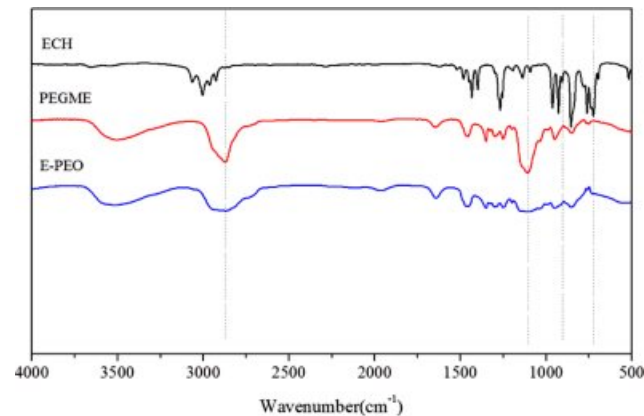
**결과 및 토론**

에폭시기를 함유한 E-PEO는 grafting-onto법에 참여하는 반응성 고분자로서 Scheme 1의 방법으로 합성되었다. 반응후 과량으로 사용된 ECH는 *n*-헥산의 침전 및 진공증류 과정을 통해서 제거되었으며 합성 전과 후 물질에 대한 FTIR 피크를 Figure 1에 나타내었다.

합성된 E-PEO에 에폭시기에서 발견되는 760 및 908 cm<sup>-1</sup>의 피크와 PEGME에 기인하는 1110 및 2870 cm<sup>-1</sup>의 특성피크가 동시에 발견되는 것으로 보아 반응이 양호하게 진행되었음을 알 수 있다. 다음으로 음이온중합과 가수분해 및 grafting-onto법에 의한 가지형 고분자의 합성은 Scheme 2에 나타내었다. 먼저 첫 번째 단계인 음이온중합에서는 poly



**Scheme 1.** Synthesis of epoxy functionalized poly(ethylene oxide), E-PEO.

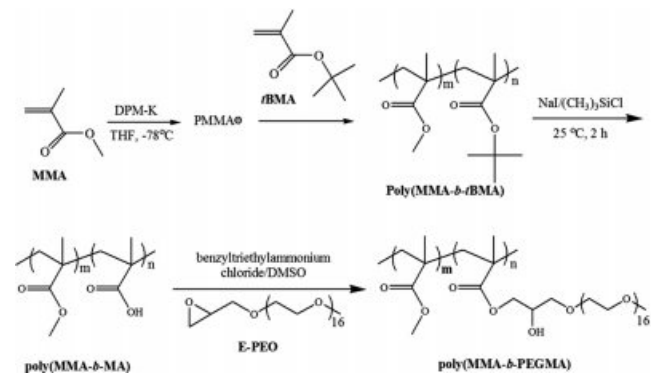


**Figure 1.** FTIR spectra of ECH, PEGME and E-PEO.

(MMA-*b*-*t*BMA)의 블록공중합체를 합성하기 위해 MMA의 단독중합 후 *t*BMA를 순차적으로 투입하였으며 고진공의 유리장치 및 -78 °C의 반응온도를 활용하여 부반응을 최대한 억제하였다. 또한 본 실험에서는 MMA의 중합시간을 24시간으로 설정, 단량체가 모두 소모되게 하여 구조적으로 블록공중합체가 합성되도록 유도하였다.

이렇게 합성된 블록공중합체를 Table 1에 요약하였다. 블록공중합체는 MMA와 *t*BMA의 비율을 달리하여 세가지 형태로 합성되었으며 <sup>1</sup>H NMR 측정결과 계산값과 측정값이 거의 유사함을 알 수 있는데 음이온중합의 특징이 잘 나타났다고 할 수 있다. 결과적으로 MMA와 *t*BMA의 몰비율이 64:36, 49:51, 36:64를 가지는 공중합체가 합성되었으며 분자량은 57000~65000 g/mol 수준이다.

한편, 합성 블록공중합체의 GPC 측정결과를 Figure 2에 나타내었는데 세 고분자 모두 좁은 분자량분포(1.09~1.15)를 보여주고 있으며 리빙 음이온중합이 부반응 없이 양호하게 진행됨을 알 수 있다. 다음으로 NaI/(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl를 활용하여 합성된 poly(MMA-*b*-*t*BMA)의 가수분해를 실시하였다. 가수분해는 *t*BMA의 *tert*-butyl 그룹이 강산에 의해 제거되고 OH기로 전환되는 반응으로, 반응 전과 후 <sup>1</sup>H NMR 측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. 가수분해 전, poly(MMA-*b*-*t*BMA)의 *tert*-butyl 그룹이 1.4 ppm에서 확인되지만 가수분해 후 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 강산에 의해 *tert*-butyl 그룹이 제



**Scheme 2.** Synthetic procedure for poly(MMA-*b*-PEGMA) by anionic polymerization and grafting-onto methodology.

**Table 1. Composition of Block Copolymers**

Run	MMA : <i>t</i> BMA				<i>M<sub>n</sub><sup>b</sup></i> (kg/mol)	MWD <sup>b</sup>
	mole (%) <sup>a</sup>		wt (%) <sup>a</sup>			
	calcd.	obsd.	calcd.	obsd.		
BC1	66 : 34	64 : 36	58 : 42	56 : 44	65	1.15
BC2	51 : 49	49 : 51	42 : 58	40 : 60	63	1.12
BC3	39 : 61	36 : 64	30 : 70	27 : 73	57	1.09

<sup>a</sup>Calculated by <sup>1</sup>H NMR. <sup>b</sup>Calculated by GPC relative to PS standards.

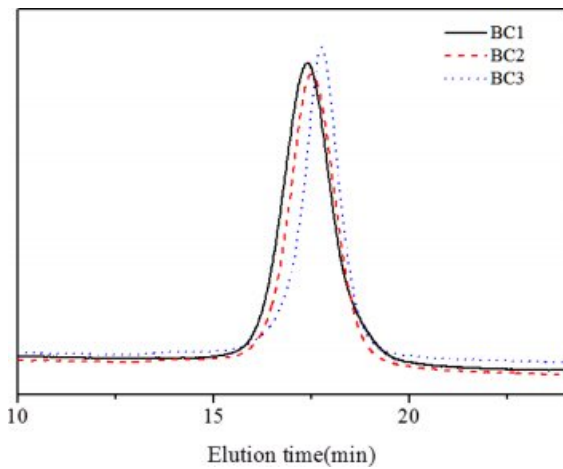


Figure 2. GPC profiles of poly(MMA-*b*-*t*BMA)s in THF at 40 °C.

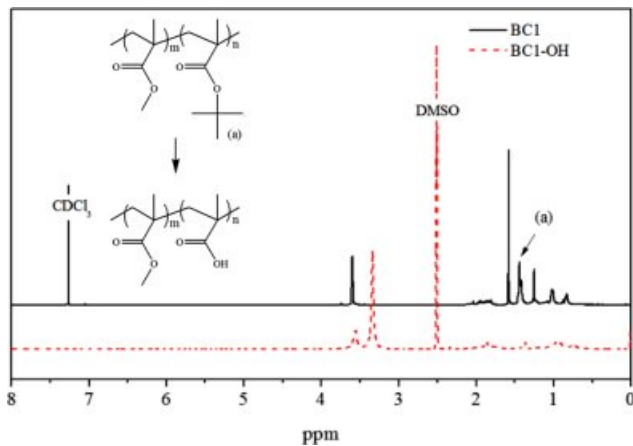


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of poly(MMA-*b*-*t*BMA) in CDCl<sub>3</sub> (up) and poly(MMA-*b*-MA) in DMSO-*d*<sub>6</sub> (down).

거된다는 기존의 연구논문과 일치하는 결과이다.<sup>14</sup> 참고로 가수분해 후 합성된 poly(MMA-*b*-MA)의 경우, CDCl<sub>3</sub>에 녹지 않기 때문에 DMSO-*d*<sub>6</sub>를 용매로 사용하여 분석하였다. 합성된 poly(MMA-*b*-MA)와 E-PEO의 커플링반응은 카복시산과 에폭시와의 반응으로 BTAC 촉매에 의해 진행되었으며, GPC에 의한 가지형 고분자 분자량 분석결과를 Table 2에 요약하였다.

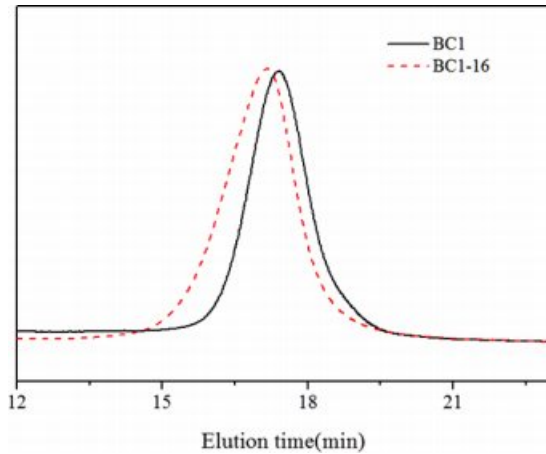
고분자 내 MA그룹의 몰비율은 앞에서도 언급되었지만 36~64%이다. 또한 MA그룹은 자체적인 블록을 형성하고 있기 때문에 상대적으로 큰 분자량의 E-PEO가 반응에 참여할 경우 입체적 장애가 발생할 수 있다. 이러한 예상처럼, grafting-onto에 의한 커플링 반응의 효율은 28~50%로서 비교적 낮게 관찰되었다. 특히 MA 그룹이 64%로 높은 BC3의 경우, 가장 낮은 효율이 관찰되어 입체적 장애가 많이 발생하고 있음을 추측하게 한다. 물론 가지형 고분자의 경우 수력학적 반지름이 작기 때문에 GPC에 의한 분자량과 실제 분자량에는 차이가 발생할 수 있다.<sup>15</sup> 따라서 light scattering 등을 통해 절대분자량을 측정할 경우 Table 2에 제시한 커플링 효율보다는 실제 더 높은 결과가 나올 것으로 예측된다. 그럼에도 불구하고 블록공중합체에 대한 grafting-onto법은 고분자간의 입체적 장애에 의해 정량적으로 진행되기 어려우며 이를 극복할 수 있는 새로운 전략이 필요할 것이다. 이러한 측면에서 블록공중합체 대신 입체적 장애가 적게 발생할 수 있는 랜덤공중합체를 응용하는 방법도 대안이 될 수 있을 것이다.

한편, grafting-onto 전후의 GPC 측정결과를 Figure 4에 나타내었는데 반응 후, 분자량분포가 조금은 넓게 관찰되었지만 큰 분자량 방향으로 이동하였음을 확인할 수 있다. 따라서 음이온중합에 어려움이 있었던 PEGMA를 grafting-onto법의 활용으로 어느 정도 해결할 수 있음을 알 수 있다. 다음으로 합성된 poly(MMA-*b*-PEGMA)의 열적특성을 평가하기 위하여 DSC를 측정하였으며 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그 결과, 도입된 PEGMA와 남아있는 MA에 의해서 발현되는 명확한  $T_g$ 가 BC1-16, BC2-16, BC3-16의 경우 각각 -30, -22, -21 °C에서 관찰된다. 일반적으로 부드러운 PEGMA가 많이 도입될수록  $T_g$ 가 낮아지는 경향이 있다. 하지만, 본 연구에서는 반응에 참여하지 못하고 남아있는 MA를 고려해야 한다. 사실 가지형 고분자에서 가장 많은 PEGMA가 도입된 것은 BC3-16이다. 비록 커플링 효율이 32%이지만 주사슬로 사용한 poly(MMA-*b*-MA)에서 MA의 함량이 64 mol%로 가장 높기 때문에 이중 20 mol%의 PEGMA가 도입되고 44 mol%는 반응하지 못한 MA 상태로 남아있게 된다. 비슷한 방법으로 계산하면 BC1-16의 경우 18 mol%의 PEGMA가 도입되며 18 mol%의 MA가 남게 된다. 따라서 가지형 고분자의  $T_g$

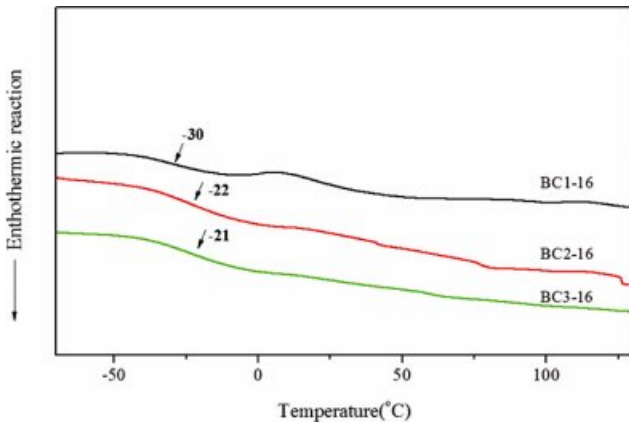
Table 2. Coupling Efficiency of Grafting-onto Coupling Reaction for Poly(MMA-*b*-PEGMA)s

Run	Poly(MMA- <i>b</i> -PEGMA)				MWD <sup>a</sup>	Coupling efficiency (%)
	$M_n$ calcd. (kg/mol)	$M_n^a$ obsd. (kg/mol)	PEGMA (mol%)	MA (mol%)		
BC1-16	182	91	18	18	1.27	50
BC2-16	229	65	14	37	1.27	28
BC3-16	246	77	20	44	1.24	32

<sup>a</sup>Calculated by GPC relative to PS standards.



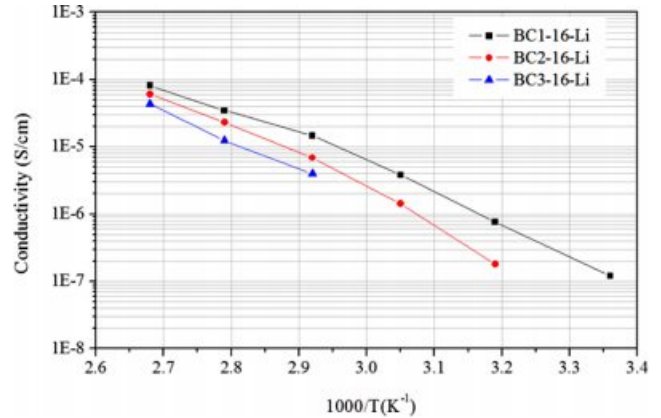
**Figure 4.** GPC curves for poly(MMA-*b*-PEGMA) (BC1-16) and BC1 in THF at 40 °C.



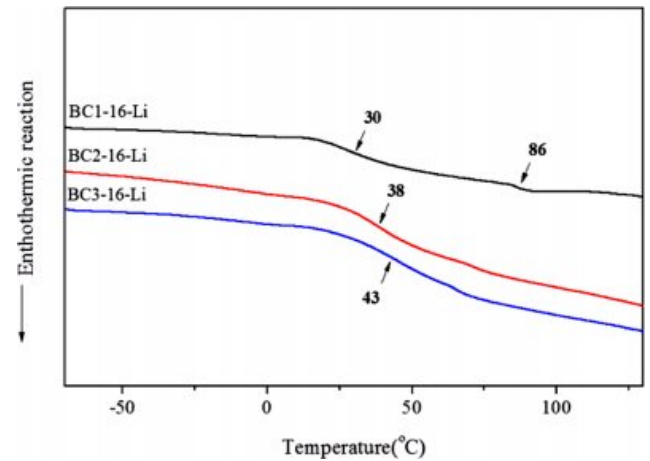
**Figure 5.** DSC curves of poly(MMA-*b*-PEGMA)s.

에 영향을 주는 인자는 PEGMA의 도입량보다 반응에 참여하지 못하고 남아있는 MA의 양이라고 할 수 있다. 결과적으로 남아있는 MA의 양이 적은 순서로 낮은  $T_g$ 를 보여주는 것으로 사료된다.

서론에서 언급하였지만 PEO를 함유하는 고분자는 리튬이온을 용해시킬 수 있기 때문에 전해질로 사용할 수 있다. 이때, 분자유동성을 기반으로 하는 높은 이온전도도와 전기화학적인 안정성이 일반적으로 요구된다.<sup>16</sup> 이를 확인하기 위하여 poly(MMA-*b*-PEGMA)에 LiClO<sub>4</sub>를 도입하였으며 리튬염의 농도는 [EO]:[Li]의 비율이 12:1을 유지하도록 고정하였다. 고분자전해질의 이온전도도는 25~100 °C에서 측정되었으며 결과를 Figure 6에 나타내었다. 먼저 100 °C(2.68/K)에서 측정된 결과 BC3-16-Li, BC2-16-Li, BC1-16-Li의 순서로 이온전도도가 증가함을 알 수 있다. 또한 측정온도가 감소될수록 고분자의 유동성이 감소하여 이온전도도가 내려가는 경향성을 볼 수 있다. 특히하게 상온인 25 °C(3.36/K)에서는 BC1-16-Li



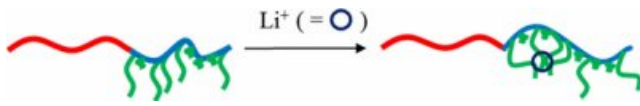
**Figure 6.** Temperature dependent ionic conductivities of poly(MMA-*b*-PEGMA) with LiClO<sub>4</sub>.



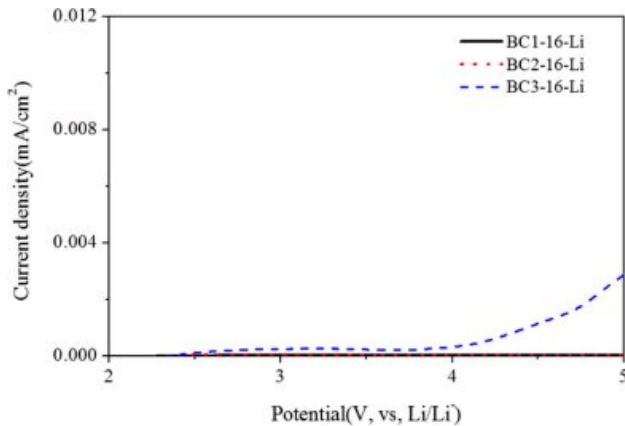
**Figure 7.** DSC curves for polymer electrolytes prepared from poly(MMA-*b*-PEGMA) and LiClO<sub>4</sub>.

만이 아주 낮은 이온전도도인  $1.2 \times 10^{-7}$  S/cm를 보여주고 있고 나머지 두 시료는 측정이 되지 않았다. 앞에서 언급하였지만 PEGMA는 BC3-16-Li 시료에 가장 많이 존재하기 때문에 상온에서의 이온전도도를 어느정도 예상했지만 결과적으로 측정조차 되지 않는 결과를 보여준 것이다. 이를 해석하기 위하여 제조된 고분자전해질의 열적특성을 평가하여 Figure 7에 나타내었다.

리튬염이 첨가되기 전, 가지형 고분자의  $T_g$ 는 BC1-16, BC2-16, BC3-16에서 각각 -30, -22, -21 °C였지만 고분자전해질로 전환되면서 30, 38, 43 °C 등 약 60 °C 이상 확연하게 증가한 것을 볼 수 있다. 특히 BC3-16-Li는 상온에서 가장 딱딱한 물성을 가지는 것으로 보여지며 분자유동성을 확보하기 위해서는 70 °C 이상의 온도가 필요함을 추측할 수 있다. 이것이 BC3-16-Li의 경우, 70 °C 이하에서 이온전도도 측정이 불가능했던 이유로 사료된다. 리튬염 첨가 뒤 발생한 이러한  $T_g$ 의



**Scheme 3.** Illustration of complex structures formed after inclusion of Li salt into PEGMA chain.



**Figure 8.** LSV curves for poly(MMA-*b*-PEGMA) with LiClO<sub>4</sub> with scan rate of 1 mV/s at 25 °C.

급격한 증가는 고분자전해질에서 발생할 수 있는 복합체 형성에 의한 것으로 Scheme 3에 간단하게 나타내었다.

일반적으로 복합체가 형성되면 리튬염과 EO 사이에 결합력이 발생하고 PEO의 유동성을 낮추는 효과를 가진다. 따라서 고분자전해질은 리튬염 첨가 전보다 더 높은  $T_g$ 를 가지게 될 수 있다. 한편, 86 °C에서 나타나는 두 번째  $T_g$ 는 블록으로 존재하는 PMMA에 의해 나타나는 것으로 볼 수 있으며 일반적으로 제시된 105 °C에 비해 낮은 이유는 작은 분자량 때문으로 판단된다. 이런 측면에서 30~43 °C의 첫 번째  $T_g$ 는 도입된 PEGMA와 남아있는 MA에 기인한다고 할 수 있다. 결과적으로 본 연구의 블록공중합체는 30 °C 이상의 온도에서 유동성을 가지기 때문에 낮은 상온 이온전도도가 나타났음을 짐작할 수 있다. 따라서 PMMA 대신 낮은  $T_g$ 를 가지는 블록을 도입할 경우 향상된 이온전도도가 예상된다.

고분자전해질의 전기화학적 안정성은 일반적인 액체전해액보다 우수한 것으로 보고되고 있다.<sup>17</sup> 이는 비극성의 탄화수소로 구성된 고분자가 극성의 액체전해액보다 산화 및 환원에 비교적 안정하기 때문이다. 본 연구에 사용된 가지형 고분자전해질의 전기화학적 안정성은 LSV로 측정하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 세 가지 샘플 중, BC1-16-Li, BC2-16-Li는 2~5 V까지의 전압변화에 전류가 발생하지 않아 굉장히 안정적인 전압특성을 보여주고 있다. 이와 상대적으로 BC3-16-Li의 경우 4 V 이상에서 전류밀도가 관찰되지만 전체적인 양이 크지 않고 5 V에서 최대 0.003 mA/cm<sup>2</sup>의 값이 관찰된다. 이는 전기화학적 안정성의 기준인 0.05 mA/cm<sup>2</sup>

와 비교했을 때, 여전히 낮은 측정값이다. 따라서 제조된 가지형 고분자전해질의 전기화학적 안정성은 예상대로 아주 우수함을 알 수 있다.

## 결론

본 연구에서는 MMA와 *t*BMA의 순차적인 고진공 음이온 중합을 통해 분자량, 분자량분포 및 조성이 조절된 poly(MMA-*b*-*t*BMA)를 성공적으로 합성하였으며 가수분해반응을 통하여 poly(MMA-*b*-MA)로의 정량적인 전환을 실시하였다. 또한 예폭시기를 함유한 E-PEO와 MA의 grafting-onto법을 활용 최종적으로 poly(MMA-*b*-PEGMA)를 합성하였다. 실제 poly(MMA-*b*-MA)와 E-PEO의 grafting-onto 반응에는 상당량의 입체적 장애가 발생하였으며 고분자의 조성에 영향을 받지만 최대 50%의 커플링 효율이 관찰되었다. 따라서 합성된 poly(MMA-*b*-PEGMA)에는 반응이 진행된 PEGMA와 미반응 MA가 공존하는 구조를 갖는 것으로 판단된다. 한편, 미반응 MA가 적게 존재할수록 가지형 고분자의  $T_g$ 가 감소하는 결과를 나타내어 상대적으로 높은 이온전도도가 발현되게 하였다. 결론적으로 본 연구를 통하여 음이온중합과 grafting-onto법의 조합이 블록형 가지 고분자를 합성하는데 활용될 수 있음을 제시하였다.

## 참고 문헌

1. N. Hadjichristidis, S. Pispas, and G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, Wiley Interscience, New Jersey, p 3 (2003).
2. T. Ishizone and R. Goseki, "Living Anionic Addition Polymerization", in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi, and K. Müllen, Editors, Springer, Berlin, p 9 (2014).
3. A. Hirao, R. Goseki, and T. Ishizone, *Macromolecules*, **47**, 1883 (2014).
4. N. Hadjichristidis and A. Hirao, Editors, *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, Springer, New York, p 541 (2015).
5. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, and M. Pitsikalis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3211 (2000).
6. H. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Z. Li, X. Li, and Y. Wang, *Macromolecules*, **42**, 5073 (2009).
7. S. W. Ryu and A. Hirao, *Macromolecules*, **33**, 4765 (2000).
8. M. Schappacher and A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3953 (1997).
9. H. Gao and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6633 (2007).
10. M. Higa, K. Yaguchi, and R. Kitani, *Electrochim. Acta*, **55**, 1380 (2010).
11. K. Pozyczka, M. Marzantowicz, J. R. Dyras, and F. Krok, *Electrochim. Acta*, **227**, 127 (2017).

12. S. Gomari, M. Esfandeh, and I. Ghasem, *Solid State Ionics*, **303**, 37 (2017).
13. L. Porcarelli, M. A. Aboudzadeh, L. Rubatat, J. R. Nair, A. S. Shaplov, C. Gerbaldi, and D. Mecerreyes, *J. Power Sources*, **364**, 191 (2017).
14. S.-W. Ryu, P. E. Trapa, S. C. Olugebefola, J. A. Gonzalez-Leon, D. R. Sadoway, and A. M. Mayes, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A158 (2005).
15. S.-W. Ryu and A. Hirao, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1727 (2001).
16. Y. Zhang, Y. Chen, Y. Liu, B. Qin, Z. Yang, Y. Sun, D. Zeng, A. Varzi, S. Passerini, Z. Liu, and H. Cheng, *J. Power Sources*, **397**, 79 (2018).
17. R. Rohan, Y. Sun, W. Cai, Y. Zhang, K. Pareek, G. Xu, and H. Chen, *Solid State Ionics*, **268**, 294 (2014).