

저온특성을 갖는 이온전도성 고분자의 합성 연구 :

I. 비정형 PEO 공중합체의 합성 및 분석

황승식 · 초창기 †

한양대학교 공과대학 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원
(1999년 11월 17일 접수)

Synthesis of Ion Conducting Polymer Having Low Temperature Characteristics :

I. Synthesis and Characterization of Amorphous PEO Copolymer

Seung S. Hwang and Chang G. Cho †

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials
and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

†e-mail : cgcho@email.hanyang.ac.kr

(Received November 17, 1999)

요약: 분자량이 200 또는 400인 poly(ethylene glycol) (PEG 200, PEG 400)을 알칼리 존재 하에서 다양한 linking agent (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2I_2 , $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$)와 반응시켜 oxyalkylene-linked poly(oxyethylene) 공중합체를 합성하였다. 얻어진 공중합체의 분자량은 alkali/ CH_2Cl_2 /PEG의 당량비를 달리하여 조절하였으며 PEG 200을 사용하였을 경우 약 500~8500, 그리고 PEG 400을 사용하였을 경우 약 1000~2000정도이었다. 말단의 -OH기 농도 적정에 의한 분자량과 GPC에 의해 얻어진 분자량은 서로 거의 일치하였다. PEG 400으로부터 얻어진 공중합체는 유리전이온도가 약 -75°C 정도였고, 용융온도가 10°C 정도였으며 결정화도가 0~25% 정도이었다. 또한 PEG 200을 이용하여 합성된 공중합체의 경우는 분자량이 2500이하에서는 완전한 비정형 물질임을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Poly(ethylene glycol) with number-average molecular weight (M_n) of 200 (PEG 200) or 400 (PEG 400) was reacted with various linking agents (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2I_2 , $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$) in the presence of alkali to form oxyalkylene linked chains. Molecular weights of copolymers were controlled using feed mole ratio of alkali/ CH_2Cl_2 /PEG. The M_n of the polymers measured by end group analysis and that measured by GPC agreed well. Molecular weights of polyether copolymers obtained from PEG 200 and PEG 400 were about 500~8500 and 1000~2000, respectively. Polyether copolymers prepared from PEG 400 showed melting points of around 10°C . Glass transition temperatures of the copolymers were around -75°C and the crystallinity was about 0~25%. The polyether copolymers prepared from PEG 200 had no crystallinity below the M_n of 2500.

Keywords: poly(ethylene glycol), amorphous, copolymer, PEO, crystallinity.

서 론

고분자를 이용한 전해질은 이온전도 재료로 사용되고 있는 여러 가지 물질들 중에서 비교적 낮은 전도도를 가지고 있으나 유연성, 쉬운 가공성과 더불어 가벼운 무게 때문에 고체 전해질 중에서 아주 중요한 위치를 차지하고 있으며 이온전도 매체로서 또는 격리막으로서 널리 사용되고 있다.¹ 폴리에틸렌옥사이드(PEO)는 이러한 전해질 재료로서 많이 연구되고 있는데² 그 이유는 PEO의 높은 이온 함유 능력, 약 -65 °C 이하의 낮은 유리전이온도, 그리고 분자구조의 다양성이 가능하기 때문이다. 한편, PEO를 통한 이온전도는 고분자-이온염이 이루는 복합체의 비정질 부분을 통하여 이온이 전달된다는 것으로 밝혀지고 있기 때문에³ 최근에는 비정질 PEO를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 고분자에 대한 연구가 활성화되고 있다. 측쇄형 구조의 한 예로 poly(bis(methoxy-ethoxyethoxy)phosphazene)은 상온에서 완전한 비정질의 빗모양 고분자이며 PEO보다 아주 월등한 이온전도성을 보여주고 있다.⁴⁻⁶ 또한, 주쇄형 PEO 단일 중합체의 경우는 분자량이 낮은 것을 사용하는 것이 일반적인데, 그 이유는 PEO 단일 중합체가 분자량이 증가할수록 결정화도가 증가하여 액체상에서 고체상으로 변하기 때문이며 분자량이 2만 이상일 경우 용점이 65 °C, 결정화도가 약 80%인 결정성 고분자가 된다. 따라서 분자량이 높은 PEO 단일 중합체를 사용하면 아주 낮은 전도도를 보여주며, 이런 이유 때문에 비정형 PEO 중합체가 선호된다. 이외에도 PEO는 염과의 complexation에 의하여 고분자 사슬의 자유운동이 방해받기 때문에 PEO 사슬이 염과 complexation 되어 결정화가 진행되거나 다음식과 같이 PEO 반복 단위당 이온의 비율이 높아질수록 T_g 의 상승이 야기된다.¹ 따라서 분자량이 아주 낮지 않는 한 대부분의 PEO가 저온에서의 사용성에 제약을 받으며, 분자량이 아주 낮은 것은 상온에서 액체 상태이기 때문에 고분자 전해질이라고 하기에는 무리가 있다.

$$1/T_g = 1/T_{g0} - 0.267C$$

(C: molar salt concentration, T_{g0} : T_g of polymer)

주쇄형 PEO를 이용한 전해질의 연구는 이와 같이 PEO의 비정형화 연구가 선행되어야 하는데, 공중합 방법에 의하여 얻어진 비정형의 PEO의 경우 저온에서의 전도성이 아주 우수하다고 보고되고 있다. 이를 위하여 Booth은⁷⁻⁹ 저분자량의 PEG와 디메틸브로마이드를 공중합시켜 결정성이 아주 낮은 PEO를 합성하였는데, 사용하는 PEG에 대하여 알칼리와 디메틸브로마이드를 과량으로 사용하여 탄성체 상태의 고분자량 물질을 합성하였다. 이들의 연구는 oxyethylene 단위와 oxymethylene 단위와의 공중합체 형태의 고분자를 통하여 결정성을 낮추는 것으로 주로 분자량이 아주 높은 비정형 PEO의 연구에 국한되어 있다. 그런데, 이와 유사한 반응에서 출발물질 및 반응조건을 잘 조절하면, 분자량이 조절되면서 양말단에 관능기를 갖는 비정형 PEO가 합성될 것으로 기대가 되고, 이들은 여러가지 형태를 갖는 중합체를 구성하는데 아주 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대되나, 이러한 연구는 현재 찾아보기가 어려운 실정이다.

본 연구는 분자량이 비교적 작은 비정형 PEO를 합성하고 이것을 이용하여 저온특성이 우수한 이온전도성 고분자를 얻는 것을 목표로 하는 일련의 연구 중 하나로, 분자량이 약 1000~10000정도인 비정형 PEO가 합성되면 이들은 후반응을 통하여 폴리우레탄,¹⁰ 실리케이트,¹¹ 폴리에스테르¹² 등 여러가지 유용한 형태의 이온 전도성 고분자로의 변환이 기대된다. 본 연구에서는 분자량이 각각 200과 400인 PEG를 methylene 단위로 연결하여 폴리에테르 구조를 갖는 비정형 PEO 공중합체를 합성하였으며, 연결 단위로 사용하는 methylene 함유 화합물의 종류에 따른 반응특성의 변화, 투입 PEG의 분자량에 따른 생성물의 유리전이온도 변화, 반응조건에 따른 분자량 조절 가능성의 여부 등이 연구되었다.

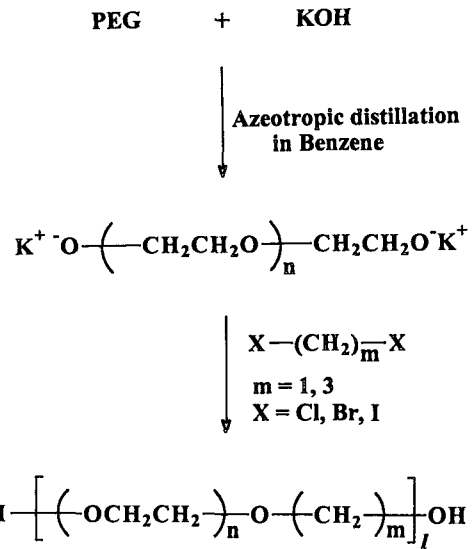
실 험

시약 및 재료. 출발물질로 사용한 분자량 200과 400의 poly(ethylene glycol) (각각, PEG 200, PEG 400, Junsei Chemical Co.)은 60 °C에서 강력한 교반을 하면서 진공으로 수분을 제거한 후 사용하였다. 용매로 사용한 benzene (Aldrich Chemical

Co.)은 황산과 증류수로 세척하고 sodium carbonate (Na_2CO_3 , Junsei Chemical Co.)로 수분을 제거한 후 calcium hydride (CaH_2 , Aldrich Chemical Co.)하에서 증류하여 사용하였고, tetrahydrofuran (THF, Kanto Chemical Co.)은 peroxide를 제거하기 위해 중성 알루미늄에 통과시킨 후 CaH_2 하에서 증류하여 사용하였다. 염기로 사용한 potassium hydroxide (KOH, TEDIA), sodium hydroxide (NaOH, Yakuri Pure Chemicals Co.)와 lithium hydroxide (LiOH, Aldrich Chemical Co.)는 비드 상태의 것을, 그리고 cesium hydroxide (CsOH , 50wt% solution in water, Aldrich Chemical Co.)는 구입상태 그대로 사용하였다.

Linking agent로 사용한 dichloromethane (CH_2Cl_2 , Junsei Chemical Co.)은 황산 및 증류수로 세척하고 sodium carbonate로 수분을 제거한 후 calcium hydride하에서 증류하여 사용하였고, dibromomethane (CH_2Br_2), diiodomethane (CH_2I_2), 그리고 1,3-dibromopropane ($\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$)은 모두 Aldrich Chemical Co.에서 구입한 상태로 사용하였다. 상전이 촉매 (PTC, phase-transfer catalyst)로 사용한 tetrabutylammonium bromide ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$, Aldrich Chemical Co.)는 구입상태 그대로 사용하였다.

Polyether 공중합체의 합성. 3구 플라스크에 KOH 19.57 g을 물 15 g에 용해시킨 뒤 PEG 200을 30 g 넣고 질소 기류하 상온에서 30분간 서로 섞어준 다음, benzene 40 g을 넣고 azeotropic distillation을 이용하여 물을 제거한다. Dihalide를 투입하고 주어진 중합온도에서 반응시켰다. 반응기구는 Scheme 1에 나타내었다. 또한 수분 존재하에서도 중합반응이 된다고 알려진 PTC에 의한 반응도 진행시켰다.^{10,13} 이때는 반응물을 모두 한번에 THF에 투입시키고 PTC로 tetrabutylammonium bromide ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$)를 넣은 후 정해진 중합온도에서 반응시켰다. 반응 후 혼합물은 HCl로 중화한 다음 아세톤에 녹이고 건조제로 건조시켰다. 부생성물인 염은 아세톤 용액으로부터 침전되는데 이를 여과하고 용매를 증발시키면 생성물이 얻어진다. 이렇게 얻어진 생성물은 보관 과정에서 내포되어 있는 염이 석출되기도 하는데 이를 제거하기 위하



Scheme 1. Synthesis of amorphous polyether copolymers.

여 용매에 용해, 여과, 및 증발 건조 과정을 2~3회 반복하였다.

공중합체의 분석. 얻어진 polyether 공중합체의 분자량을 알아보기 위하여 말단에 있는 수산기값을 측정하였다. 측정을 위하여 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /pyridine과의 반응물을 NaOH 표준용액으로 적정하는 역적정 방법을 사용하였다.¹⁴ 공중합체의 조성 및 구조 분석을 위해 Varian Gemini 200 MHz 핵자기 공명기 (NMR)을 이용하였으며, 용매로 CDCl_3 를 사용하였다. GPC에 의한 수평균 분자량은 Shimadzu LC-6A GPC를 이용하여 THF를 용매로 사용하여 측정하였다. 분자량이 다른 일련의 PEG를 사용하여 GPC 곡선을 보정하였다. 열적 성질은 differential scanning calorimetry (DSC)에 의하여 측정되었으며 intercooler가 부착된 Perkin-Elmer사의 DSC-7을 사용하여 He 기체 분위기하에서 측정하였다. 시료를 알루미늄팬에 넣고 70 °C에서 용융시킨 후 -500 °C/min로 -85 °C까지 급냉시킨 다음, -85~70 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 유리전이온도, 융점, 결정화온도, 그리고 결정화도 (X_c)를 측정하였다. 공중합체의 결정화도는 순수 PEG 결정의 열용량과¹⁵ 비교하여 계산하였다.

결과 및 고찰

Dihalide의 당량비 조절. KOH와 PEG 400의 당량비를 2/1로 하였을 때 CH₂Cl₂의 투입량을 증가시키면서 합성되는 공중합체의 분자량을 관찰하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이론적으로는 CH₂Cl₂ 양을 1당량 반응시킬 경우 수율이 100%로 되면 공중합체의 분자량은 무한대가 되어야 하고, CH₂Cl₂의 투입량이 증가될수록 합성되는 공중합체의 분자량은 감소하여야 할 것으로 예상된다. 그러나 기본 당량비 2/1/1의 경우에 합성되는 공중합체의 수평균 분자량은 1210으로 나타났으며, CH₂Cl₂의 투입량을 증가시켜 당량비를 2배, 3배와 4배로 증가시켜 보았을 때 합성되는 공중합체의 수평균 분자량이 각각 1710, 1690과 1790으로 측정되었다. 따라서 CH₂Cl₂의 투입량이 증가될수록 합성되는 공중합체의 분자량이 증가되는 것으로 나타났다. 그 이유는 linking agent인 CH₂Cl₂의 비점이 39 °C 정도로 낮으며 휘발성이 커서 반응 도중 상당량이 소실되기 때문으로 사료된다. 결과적으로 합성되는 공중합체의 분자량의 범위는 1200~1800정도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러나 CH₂Cl₂의 투입량이 계속 증가하더라도 분자량은 1800정도에서 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다. 또한 Table 1에서 볼 수 있듯이 -OH기의 말단기 분석에 의한 수평균 분자량과 GPC에 의해 측정된 수평균 분자량이 거의 일치하는 것으로 보아 공중합체의 양 말단에 -OH기가 존재함을 확인할 수 있었다. 얻어진 공중합체의 분자량 분포는 1.5~1.8 사이의 값을 갖는 것이 관찰되었다.

염기의 투입량 조절. 앞에서 설명한 것과 마찬가지로 KOH/PEG400/CH₂Cl₂의 당량비가 2/1/1인 경우는 수율이 100%일 경우 합성되는 공중합체의 이론 분자량이 무한대에 이르게 되며, KOH의 투입량이 감소되거나 증가될수록 합성되는 공중합체의 분자량은 낮아질 것으로 예상되었다. Table 2에서 보듯이 기본 당량비의 경우에 합성되는 공중합체의 수평균 분자량이 1200정도로 나타났으나, KOH의 투입량을 감소시켜 당량비를 1.5/1/1로 하였을 경우에는 분자량이 약 730정도로 측정되어 분자량이 감소되는 것을 알 수 있었으며, 당량비를 증가시켜 2.25/1/1과 2.5/1/1 (각각 중합시간 24시간, 48시간)로 하

Table 1. *M_n* of Copolymers versus CH₂Cl₂ Concentration

feed (mole ratio)	<i>M_n</i> by	<i>M_n</i>
KOH/PEG 400/CH ₂ Cl ₂	end-group analysis	by GPC
2/1/1	1205	1210
2/1/2	1677	1710
2/1/3	1572	1690
2/1/4	1762	1790

KOH: 0.2 mole. PEG 400: 0.1 mole. Reaction temp.: 30 °C. Reaction time: 48 h.

Table 2. *M_n* of Copolymers Versus KOH Concentration

feed (mole ratio)	<i>M_n</i> by end-group
KOH/PEG 400/CH ₂ Cl ₂	analysis
1.5/1/1	731
2/1/1	1677
2.25/1/1 ^a	552
2.5/1/1	978

KOH: 0.2 mole. PEG 400: 0.1 mole. Reaction temp.: 30 °C. Reaction time: 48 h.

^a Reaction time: 24 h.

였을 때 수평균 분자량이 각각 552와 978로 측정되었다. KOH가 과량 들어갔을 경우에는 중합시간이 증가함에 따라 분자량이 다소 증가됨을 알 수 있었는데, 그 결과 역시 기본 당량비로 합성하였을 경우보다는 분자량이 다소 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 염기인 KOH가 적게 사용되거나 많이 사용되는 경우에는 당량비를 맞추었을 때에 비하여 합성되는 공중합체의 분자량이 감소함을 확인할 수 있었다. 한편, 문헌에 의하면⁷ KOH와 CH₂Br₂를 PEG에 비하여 아주 과량으로 사용하면 고분자량의 공중합체를 얻을 수 있다는 보고가 있으며 이를 고려하면 KOH의 량과 dihalide의 당량비 역시 중요한 인자가 될 수 있음을 알 수 있다. 물론 이때 얻어지는 고분자의 말단기는 -OH가 아닌 다른 것이 될 수 있다.

Dihalide 종류의 변화. KOH와 PEG 400과 linking agent인 dihalide를 동일 당량비 2/1/1로 고정하여 맞추고, linking agent의 종류의 변화에 따른 각각의 합성되는 공중합체의 분자량 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 결과에서 보듯이 CH₂Cl₂를 사용하였을 경우에 합성되는 공중합체의 분자량이 1200정도로 나타났으며, dibromide 계통의 CH₂Br₂,

Table 3. M_n of Copolymers Obtained with Various Dihalides

dihalide	M_n by end-group analysis
CH ₂ Cl ₂	1205
CH ₂ Br ₂	905
Br(CH ₂) ₃ Br	847
CH ₂ I ₂	783

KOH/PEG 400/Dihalide (mole ratio): 2/1/1. Reaction temp.: 30 °C. Reaction time: 48 h.

Br(CH₂)₃Br를 사용하였을 경우와 diiodide 계통의 CH₂I₂를 사용하였을 때에는 합성되는 공중합체의 분자량이 각각 900, 850과 780정도로 나타났다.

여기에서 사용한 linking agent와 PEG의 반응은 친핵성 치환반응에 의한 것으로 일반적인 반응에서의 반응성은 diiodide, dibromide, dichloride의 순서로 감소한다. 그러나 합성된 공중합체의 분자량의 결과에서 알 수 있듯이 각각의 linking agent의 종류에 따른 공중합 반응의 선호도는 CH₂Cl₂, CH₂Br₂, Br(CH₂)₃Br, CH₂I₂의 순으로 감소하여 원래 반응성에 대해 정반대의 결과로 나타났다. Dibromide와 diiodide의 경우 반응 초기에 격렬한 반응이 일어나는 것이 관찰되었으며, 이는 이들이 반응성이 매우 커서 PEG 음이온과의 반응이 빠르게 진행되는 것은 물론, 이외에도 KOH와 반응하는 부반응이 증가하게 되기 때문에 분자량이 감소되는 것으로 사료된다. Dichloride 계통의 화합물인 CH₂Cl₂의 경우는 반응성은 다소 떨어지나 PEG와 선택적으로 반응하여 다른 linking agent에 비해 합성되는 공중합체의 분자량이 높다고 해석할 수 있다.

상전이 촉매에 의한 반응. 상전이 촉매 하에서의 염기의 종류 및 반응에 대한 출발물질의 투여 당량비에 따른 공중합체의 분자량이 Table 4에 정리되어 있다. 염기의 강도는 주기율표의 아래쪽으로 가면서 증가하게 되는 것이 일반적이기 때문에 알칼리의 이온 반경이 커지면 반응이 빠르게 진행될 것이라고 예상할 수 있으며 염기의 용해도 또한 반응의 성공에 중요하게 작용할 수 있을 것이라고 예측할 수 있다. LiOH를 이용한 경우에는 용매인 THF에 대한 용해도가 매우 낮아 출발 물질인 PEG와 alkoxide를 형성하지 못하고 반응을 종료하여도 계속해서 염기가 용해되지 않고 미반응으로 남아있는 것이 관찰되었

Table 4. M_n of Copolymers Obtained with Different Alkalies

MOH	feed (mole ratio) MOH/diol/CH ₂ Cl ₃	reaction time (hrs)	M_n by end-group analysis
LiOH	2 / 1 / 1	40	334
NaOH	2 / 1 / 1	40	8314
NaOH	2 / 1 / 1.5	40	117
NaOH	2 / 1 / 1	40	1075
NaOH	2.4 / 1 / 2	48	2407
KOH	2.4 / 1 ^a / 1	48	1233
CsOH	2 / 1 / 1	40	-

Reaction temp.: 40 °C. Diol: PEG 200.

^a PEG 400 was used.

다. 이 때문에 합성되는 공중합체의 분자량이 334정도이었으며, CsOH의 경우도 역시 거의 반응을 하지 못했다. 알칼리/PEG/CH₂Cl₂의 당량비를 2.4/1.0/2.0으로 하였을 경우에는, KOH를 이용한 경우에 합성되는 공중합체의 분자량이 1233으로써 NaOH를 이용하였을 때 합성되는 공중합체의 분자량 2410정도보다 낮게 나타났다. 상전이 촉매하에서의 반응은 무수 상태에서 반응과 비교하여 다른 양상을 보였다. Table 4의 결과를 보면 Table 1~3에서의 결과와 비교하여 다른 것을 알 수 있다. CH₂Cl₂의 투입량을 증가시킬 경우 얻어지는 공중합체의 분자량이 감소하는 것을 알 수 있다. 얻어지는 공중합체의 분자량은 반응조건을 달리하여 1000~8300까지 얻을 수 있었다. Figure 1은 PEG 200 및 PEG 400으로부터 합성된 분자량이 약 1000정도인 공중합체의 수소 핵자기공명 스펙트럼들이다. 공중합체 중에 있는 oxyethylene기의 공명피크는 3.60~3.70 ppm 사이에서 관찰되었으며, oxymethylene기의 공명피크는 약 4.72 ppm에서 관찰되었고, 말단에 있는 OH기의 공명피크는 관찰이 어려웠다. 보고된 바에 의하면¹⁰ 유사한 구조를 갖는 화합물의 경우 약 2 ppm정도에서 아주 미약한 OH 공명피크가 관찰되었다고도 하는데, H(OCH₂CH₂)_n-OH에 대한 Aldrich 표준 NMR 스펙트럼에서는¹⁶ 분자량이 증가하면서 OH 공명피크의 위치가 일정하지 않고 크기도 확실하게 나타나지 않는다고 알려져 있다. 이러한 사실로부터 PEG 공중합체의 경우 OH 공명피크를 관찰하기가 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 그림에서 oxymethylene과

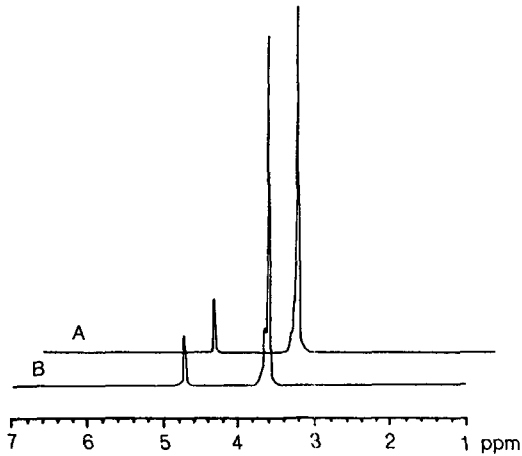


Figure 1. ^1H NMR spectra of amorphous polyether copolymers obtained A) from PEG 200, and B) from PEG 400. Spectrum A is shifted 0.4 ppm upfield to avoid overlap of oxyethylene resonance peak.

oxyethylene 공명피크의 적분값을 구해보면 oxymethylene과 PEG 200 또는 PEG 400이 거의 1/1의 비율로 결합되어 있음을 알 수 있었으며, 이러한 스펙트럼과 Table 1의 분자량 자료들로부터 공중합체가 비교적 깨끗하게 합성되었다는 것을 알 수 있다.

열적 성질의 측정. PEG 400과 이를 이용하여 합성된 polyether 공중합체의 2nd heating DSC 곡선을 Figure 2에 나타내었으며, 측정된 유리전이온도, 냉결정화온도, 용점, 결정화온도, 그리고 결정화도를 각각의 곡선상에 나타내었다. 그림에서 보듯이 출발물질로 PEG 400을 이용하여 합성된 공중합체의 경우, DSC로 측정된 공중합체의 유리전이온도는 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 부근으로 측정되어, 순수 PEG의 유리전이온도인 $-80.4\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 다소 높게 관찰되었으나, 온도 상승폭은 매우 작은 편이었다. 또한 공중합체의 용점은 $8\sim 11\text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 나타났으며, 결정화도는 최저 25% 정도로 감소되었음을 확인하였다. 순수 PEG의 경우, 분자량이 400에서는 결정화도가 45% 정도이며, 분자량이 $1000\sim 2000$ 정도에 이르면 용점이 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 이상이 되며 결정화도가 약 $60\sim 70\%$ 에 이르는 것에 비하면 합성된 공중합체는 oxymethylene unit가 도입됨으로써 용점과 결정화도의 저하를 보이고 있다.

Figure 3은 PEG 200과 이를 출발물질로 하여 합성된 공중합체의 2nd heating DSC 곡선을 보여주

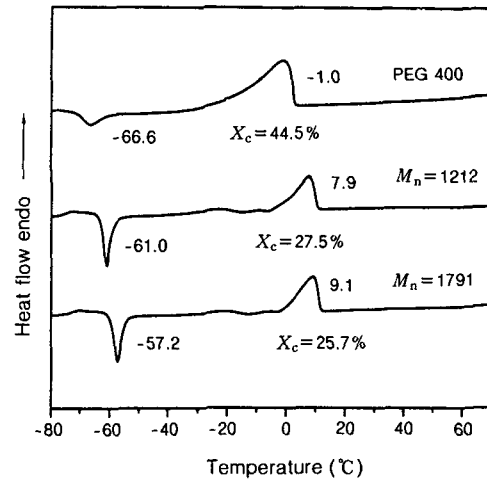


Figure 2. DSC thermograms of polyether copolymers prepared from PEG 400.

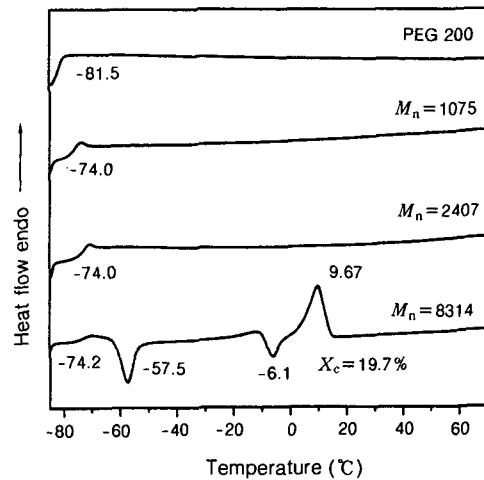


Figure 3. DSC thermograms of polyether copolymers prepared from PEG 200.

고 있다. 여기서 볼 수 있듯이 합성된 공중합체의 분자량이 1075와 2407일 경우는 완전히 비정형으로서 $-74\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 유리전이온도만이 관찰되는 것을 알 수 있었다. 즉 분자량이 약 2500이하일 경우는 합성된 공중합체가 완전한 비정형 상태로 존재함을 알 수 있었다. 하지만 합성된 공중합체의 분자량이 8314일 경우에는 유리전이온도가 $-74.2\text{ }^\circ\text{C}$, 용점이 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 정도이고, 결정화도가 약 20% 정도인 것을 알 수 있었

다. 이때 분자량이 증가하면서 완전히 비정형이 되지 못하는 이유는, PEG 주쇄의 oxyethylene sequence와 oxymethylene unit가 교대로 존재하면서 교대 공중합체 형태로 어느 정도의 규칙성을 이루게 되기 때문으로 추정된다. 이 경우에도 순수 PEG 10000의 용점이 60 °C 이상이고 결정화도 역시 80% 정도에 이른다는 점을 고려해보면 상당히 낮은 용점과 결정화도를 보여주고 있다고 할 수 있다. 이와 같이 PEG 주쇄인 polyoxyethylene의 반복 규칙성을 감소시키기 위하여 oxymethylene기를 도입하면 결정성이 저하된다는 것을 알 수 있으며, PEG 200 및 PEG 400의 경우 oxyethylene의 반복 개수가 각각 4.5 및 9개 정도이므로 9개보다 적은 숫자의 반복단위를 갖으면서 분자량이 비교적 낮은 공중합체를 합성하면 결정화도가 거의 다 소멸된다는 것을 알 수 있다.

결 론

저온특성이 우수한 이온 전도성 고분자를 얻기 위한 전 단계의 연구로 비정형 polyether가 합성되었으며, 합성된 비정형 polyether의 열적 성질이 측정되었다. 출발물질로 분자량이 각각 200과 400인 PEG를 사용하였으며, PEG/alkali/linking agent의 당량비를 조절하여 생성되는 비정형 polyether의 분자량을 어느 정도 조절할 수 있었다. 합성된 비정형 polyether는 말단기 분석에 의한 수평균 분자량과 GPC에 의해 측정된 수평균 분자량이 거의 일치하는 것으로 보아 공중합체의 양 말단에 -OH기가 존재함을 확인할 수 있었다. PEG 400으로부터는 완전한 비정형 polyether를 합성하기는 어려웠으나, 얻어진 polyether의 분자량이 증가하였음에도 불구하고 결정성이 PEG 400의 약 1/2로 감소하였다. PEG 200을 출발물질로 사용하였을 경우, 완전히 비정형을 갖는 polyether가 합성될 수 있음을 알 수 있었으며, 생성된 고분자의 분자량이 8000 정도로 높아지면 결정성이 발현되는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 1998년도 한양대학교 교내 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. Owen, "Ionic Conductivity", in "Comprehensive Polymer Science", vol. 2, chap. 21, Pergamon, New York, 1989.
2. D. Derro, in "2nd Int. Symp. Polymer Electrolytes", ed. B. Scosati, p. 433, Elsevier Applied Science, New York, 1990.
3. P. Ferloni, G. Chiodelli, A. Magistris, and M. Sanesi, *Solid State Ionics*, **18-19**, 265 (1986).
4. J. A. Subramony and A. R. Kulkarni, *Mat. Sci. Eng.*, **B22**, 206 (1994).
5. P. M. Blonski, D. F. Shriver, P. Austin, and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
6. J. M. G. Cowie and A. C. S. Martin, *Polymer*, **28**, 627 (1987).
7. J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, and J. R. M. Giles, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 81 (1986).
8. J. R. Craven, C. V. Nicholas, R. Webster, D. J. Wilson, R. H. Mobbs, G. A. Morris, F. Heatley, C. Booth, and J. R. M. Giles, *Brit. Polym. J.*, **19**, 509 (1987).
9. C. V. Nicholas, D. J. Wilson, C. Booth, and J. R. M. Giles, *Brit. Polym. J.*, **20**, 289 (1988).
10. J.-B. Kim, Y.-H. Choi, and J.-G. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 280 (1996).
11. D. Fish, I. M. Khan, and J. Smid, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 115 (1986).
12. D.-W. Kim, J.-S. Song, and J. -K. Park, *Electrochimica Acta*, **40**, 1697 (1995).
13. K. Soga, S. Hosoda, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 611 (1977).
14. E. A. Collins, J. Bares, and F. W. Billmeyer, Jr., "Experiments in Polymer Science", p. 709, Wiley-Interscience, New York, 1973.
15. J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., "Polymer Handbook", 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.
16. C. J. Pouchert and J. Behnke, eds., "The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra", vol. 1, Aldrich Chemical Company, 1993.