

Grafting-onto 법에 의한 poly(MMA-co-PEGMA) 전해질의 합성과 이온전도도에 대한 조성의 영향

이주형 · 류상욱*

충북대학교 공업화학과

(2013년 10월 16일 접수 : 2013년 11월 19일 채택)

Synthesis of Poly(MMA-co-PEGMA) Electrolytes by Grafting-onto Method and Effect of Composition on Ionic Conductivities

Ju-Hyung Lee and Sang-Woog Ryu*

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Republic of Korea

(Received October 16, 2013 : Accepted November 19, 2013)

초 록

본 실험에서는 MMA와 tBMA의 공중합체를 합성하고, *tert*-butyl 그룹의 가수분해를 선택적으로 유도하여 poly(MMA-co-MA)를 제조하였다. 또한 말단에 에폭시기를 함유한 다양한 분자량의 PEO와 MA와의 grafting-onto 커플링 반응을 통해 같은 주사슬을 가지지만 부사슬의 길이가 다른 poly(MMA-co-PEGMA)를 합성하여 조성이 이온전도도에 미치는 영향을 평가하였다. AC-impedance로 측정된 상온 이온전도도는 MMA의 몰분율이 82%에서 $5.11 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값이 얻어진 반면, 48%에서는 $1.88 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로서 많은 PEGMA에서 높게 관찰되었다. 또한 에폭시기를 함유한 PEO의 분자량에 따라 이온전도도의 차이가 발생하는데, grafting-onto 법의 입체적 장애가 원인으로 고려되었다. 한편, 합성된 poly(MMA-co-PEGMA) 고분자 전해질은 상온에서 6V까지 우수한 전기화학적 안정성을 보여주었다.

Abstract : Copolymer consisted of MMA and tBMA was synthesized by radical polymerization and poly(MMA-co-MA) was prepared by selective hydrolysis of *tert*-butyl group. The obtained polymer was coupled with epoxy functionalized PEO of various molecular weight to synthesize poly(MMA-co-PEGMA) with different side chain length. The AC-impedance measurement shows $1.88 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ of room temperature ionic conductivity from 48 mol% of MMA while $5.11 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ was observed in 82 mol% sample. In addition, there was an effect of PEGMA molecular weight on ionic conductivity possibly due to the steric hindrance in grafting-onto coupling reaction. Finally, the polymer electrolytes shows electrochemical stability up to 6 V at room temperature.

Keywords : Copolymer, Composition, Ionic conductivity, Lithium-ion secondary battery, Solid polymer electrolyte

1. 서 론

리튬 이차전지용 고분자전해질은 휘발성 액체가 배제된 고체상의 기질을 통하여 리튬이온의 이동이 가능

한 재료로서 필름성형성 및 전지의 안정성 측면에서 큰 관심을 받고 있으며,¹⁻³⁾ 최근 플렉시블 리튬 이차전지 제조 측면에서 중요한 재료로 재평가되고 있다.⁴⁾ 하지만, 고분자기질의 존재는 리튬이온 이동의 저항으로 작용하게 되어 상용화된 액체전해질의 이온전도도 $2.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 에 비해 상당히 낮은 값을 보여주고 있

*E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

다.⁵⁾ 이를 해결하기 위해, 낮은 유리전이온도의 고분자를 이용하거나,^{6,7)} 가지형 구조를 도입함으로써 결정성을 낮추거나,⁸⁻¹⁰⁾ 블록공중합체를 활용하여 고체 기질내 액체 영역을 도입하는 연구 등이 진행되었다.¹¹⁻¹²⁾ 이외는 별도로 고분자전해질에 저점도의 가소제를 첨가하거나 액체 전해액을 함침시켜 이온전도도를 향상시키는 연구들이 다수 보고되고 있지만,¹³⁻¹⁴⁾ 전해액 누액의 문제점을 그대로 노출시키기 때문에, 고분자전해질 자체가 가지는 장점은 발휘할 수 없는 상황이다. 따라서 초박형 및 필름형 리튬 이차전지 구현이라는 목적을 위해서는 유리전이온도가 낮은 기질로 구성된 고분자의 합성과 사슬 구조의 최적화가 가장 기본적인 접근이라고 할 수 있다. 이러한 측면에서 낮은 유리전이온도를 가지는 PEO [poly(ethylene oxide)]를 가지형 구조로 도입하는 연구가 가장 폭넓게 진행되고 있다.¹⁾ 대표적인 방법으로 고분자량의 PEGMA[poly(ethylene glycol) methacrylate]와 스티렌을 중합하여 주사슬인 methacrylate에 PEO가 부사슬로 들어가는 가지형 고분자를 제조함으로써 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 수준의 상온 이온전도도를 확보하게 되었다.¹⁵⁾ 한편, 본 연구실에서는 단일이온 전도체 연구의 일환으로 BF_3LiMA (lithium methacrylate와 BF_3 를 반응시켜 합성한 리튬염 단량체)와 EO(ethylene oxide)기가 단량체당 각각 5, 9, 23개인 PEGMA를 공중합하여 분자구조적 측면에서 이온전도도에 미치는 효과를 조사하였다.¹⁶⁻¹⁷⁾ 그 결과, EO가 5, 9, 23개에서 각각 $8.54 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, $7.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값이 관찰되었다. 이것은 리튬이온의 배위를 형성함에 있어서 충분한 갯수의 EO가 유리하기 때문인 것으로 분석되었다. 하지만 공중합체 합성과정이 각각 별도의 라디칼 중합으로 진행되었기 때문에 고분자전해질의 분자량이 다르고, BF_3LiMA 와 EO의 배치 또한 상이하다고 할 수 있다. 따라서 이온전도도에 대한 EO기 갯수의 영향성을 정확히 평가하기 위해서는 우선적으로 같은 분자구조를 가지는 고분자전해질을 합성해야 할 것이다.

본 연구에서는 methyl methacrylate(MMA)와 PEGMA의 공중합체 합성을 grafting-onto 법을 통하여 진행함으로써 동일한 주사슬 구조를 가지면서, 다양한 길이의 부사슬을 가지는 고분자전해질의 제조를 시도하였다. Grafting-onto 법은 반응성기를 가지는 주사슬을 먼저 합성하고, 일정한 분자량의 기능성고분자를 반응시켜 부사슬로 도입하는 기술로서 가지형 고분자를 제조하기 위해 사용되는 합성법이다.¹⁸⁻²⁰⁾ 이를 위하여 먼저 MMA와 *tert*-butyl methacrylate(*t*BMA)의 공중합체를 합성하고, *tert*-butyl 그룹의 선택적인 가수분해를 통하여 MMA와 methacrylic acid(MA)의 공중합체인 poly(MMA-co-MA)를 제조하였다. 또한 말단에 에폭시기를 함유하고 EO기가 단량체당 각각

12, 16개인 E-PEO와 MA기와의 커플링 반응을 유도하여 최종적으로 poly(MMA-co-PEGMA)를 제조하였다. 이렇게 합성된 고분자전해질의 이온전도도는 AC-impedance법을 이용하여 측정하였으며, 이온전도도에 미치는 *t*BMA조성 및 EO길이의 영향을 평가하였다.

2. 실험

단량체로 사용된 MMA, *t*BMA는 Aldrich Co.에서 구입하였으며, Al_2O_3 컬럼을 통하여 중합금지제를 제거하고 사용하였다. *tert*-butyl기를 제거하기 위해 사용된 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, NaI는 Aldrich Co.에서 구입 후 정제없이 사용하였다. 말단 에폭시 함유 PEO(E-PEO)는 분자량이 550, 750 g mol^{-1} 로서 EO기 갯수가 각각 12, 16개로 구성되어 있으며 (주)폴리텍스에서 공급받아 사용하였다. 고분자 합성 및 전해질 제조의 방법을 간단하게 설명하면 다음과 같다. 먼저 MMA 8g과 *t*BMA 2g을 60°C에서 톨루엔 60 mL에 혼합하고 AIBN 0.1g을 가하여 24시간 동안 교반시켰다. 이후 용매를 증발시킨 후, THF를 소량 넣고 헥산 500 mL에 침전시킨 후 45°C에서 24시간 동안 진공, 건조시켜 흰색 파우더 형태의 poly(MMA-co-*t*BMA)를 얻었다. 이후 비슷한 방법으로 MMA와 *t*BMA의 조성이 6:4와 4:6의 비율로 공중합체를 중합하였다. 다음으로 poly(MMA-co-*t*BMA)의 가수분해를 위해 합성된 고분자 5g을 클로로포름/아세트니트릴 혼합용매에 녹이고 NaI 5mol을 첨가하였다. 이후 6 mol의 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 을 첨가하고 상온에서 2시간 교반한 뒤 증류수에 침전시켜 건조하였다. 제조된 poly(MMA-co-MA)는 다음 단계에서 E-PEO와 grafting-onto 반응에 사용되었다. 구체적으로 poly(MMA-co-MA) 2g을 DMSO 35 mL에 완전히 녹인 후 E-PEO 8g을 반응기에 투입하였다. Grafting-onto 반응은 130°C의 온도에서 2일 동안 진행되었으며 반응 후 증발기로 DMSO를 증발시키고 소량의 THF에 녹여 아세톤/헥산에 침전하였다. 그 뒤 glove box에서 아세톤/헥산에 녹인 LiClO_4 를 첨가하여 전해질을 제조하고 진공오븐에서 55°C로 건조시켰다. 고분자의 분자량은 폴리스티렌을 표준시료로 사용한 GPC(gel permeation chromatography, JASCO HPLC 2000 series)로 측정하였으며, FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, JASCO, 480 plus)을 이용하여 각 고분자의 특성피크를 확인하였다. 고분자의 조성은 CDCl_3 및 DMSO-d_6 를 용매로 사용한 $^1\text{H-NMR}$ (proton-nuclear magnetic resonance, Bruker DPX, 500 MHz)을 통해 계산하였다. 제조된 고분자전해질의 이온전도도는 Potentiostat(Solartron, 1470E multichannel cell-test system)을 이용한 AC-impedance법으로 측

정하였으며, 온도범위는 25~100°C, 측정 주파수 영역은 1 Hz~1 MHz이다. 또한 전기화학적 안정성 평가는 LSV(linear sweep voltammetry)를 통하여 측정되었으며, 리튬박막을 대전극과 기준극으로, 스테인레스 강을 작동극으로 사용하고, 25°C에서 1 mV s⁻¹ 속도로 2~6 V까지 전류밀도의 변화를 측정하였다. 또한 LiPF₆ 1M이 용해된 EC/DEC(30/70, Vol%) 혼합용액을 액체 전해액으로 사용하여 고분자전해질과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Grafting-onto법에 의한 고분자전해질 제조를 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로 많이 활용되는 MMA와 PEGMA의 직접적인 라디칼 공중합 공정과 달리, 본 실험에서는 먼저 MMA와 *t*BMA의 라디칼 중합, NaI/(CH₃)₃SiCl에 의한 *tert*-butyl 그룹의 선택적인 가수분해를 이용한 poly(MMA-co-MA)의 제조 및 다양한 분자량의 E-PEO를 이용한 grafting-onto 반응으로 구성되어 있다. 이러한 공정을 이용함으로써 같은 주사슬을 가지지만 다른 부사슬을 함유하는 고분자의 합성이 가능하며, 처음 단계에서 합성된 poly(MMA-co-*t*BMA)의 결과를 Table 1에 정리하였다. ¹H-NMR을 이용해서 측정된 각 샘플의 조성은 MMA:*t*BMA가

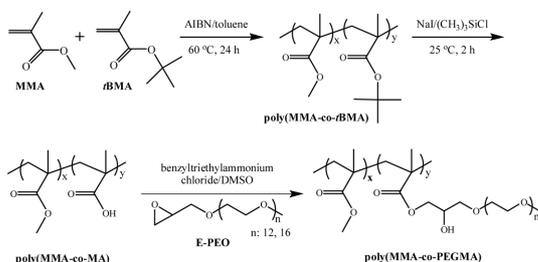


Fig. 1. Synthesis of poly(MMA-co-PEGMA) by grafting-onto reaction.

Table 1. Molecular characteristics of poly(MMA-co-*t*BMA)

Sample	Composition ³		Mn (kg mol ⁻¹) ^b	MWD ^b
	Mole(%)	Weight(%)		
M47	47:53	38:62	58	1.82
M48	48:52	39:61	60	1.96
M66	66:34	57:43	56	1.80
M82	82:18	76:24	56	2.02
M81	81:19	75:25	57	1.96

^aCalculated by ¹H-NMR.

^bEstimated by GPC using PS standards at 40°C in THF

47:53에서 82:18로 다양하게 합성되었으며, Fig. 2에 NMR 분석결과를 표시하였다. 특징적으로 MMA의 methoxy 및 *t*BMA의 *tert*-butyl 그룹에 해당하는 피크가 각각 3.6 ppm과 1.4 ppm에 명확하게 관찰되는데, 이들 두 가지 피크의 면적을 비교하여 조성을 계산하였다. 또한 이렇게 합성된 샘플의 명칭에 MMA의 mol%를 표시하였다(예를 들어 M47의 경우 MMA와 *t*BMA가 각각 47, 53 mol%로 구성됨). PS를 표준시료로 사용한 GPC 측정결과 이들의 분자량은 56,000~60,000 g mol⁻¹로 확인되었으며 분자량분포는 일반적인 라디칼중합의 결과와 비슷하게 얻어졌다. 다음으로 논문에 언급된 실험법을 이용하여 NaI/(CH₃)₃SiCl에 의한 *tert*-butyl 그룹의 선택적인 가수분해를 실시하였다.²¹⁾ 먼저 가수분해 전후의 특성피크를 FT-IR로 분석하였으며, 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 가수분해 전후에 나타나는 가장 확연한 특성피크의 변화는 *tert*-butyl 그룹의 유무이다. 즉, 가수분해 전인 poly(MMA-co-*t*BMA)의 경우, 1425 cm⁻¹에서 명확한 *tert*-butyl 그룹의 특성피크가 확인되지만 가수분해가 진행된 뒤, 사라지는 것을 확인할 수 있다. 또한 가수분해 뒤 3600 cm⁻¹에서 OH 피크가 나타남을 알 수 있다. Fig. 4의 아래그림에는 가수분해 후 얻어진 poly(MMA-co-MA)의 ¹H-NMR을 표시하였다. 특히 이 경우는 CDCl₃에 녹지 않기 때문에 DMSO-d₆를 용매로 사용하였으며, 1.4 ppm에 나타났던 *tert*-butyl 그룹의 공명피크가 사라짐을 알 수 있다. 이것은 NaI/(CH₃)₃SiCl에 의한 *tert*-butyl 그룹의 가수분해가 본 실험에서도 정량적으로 진행됨을 확인하는 결과이다.²¹⁾ 다음으로 poly(MMA-co-MA)와 E-PEO의 커플링에 의한 poly(MMA-co-PEGMA)를 합성하였으며, ¹H-

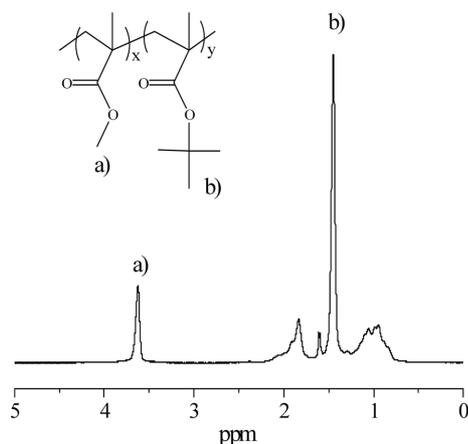


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of poly(MMA-co-*t*BMA) in CDCl₃.

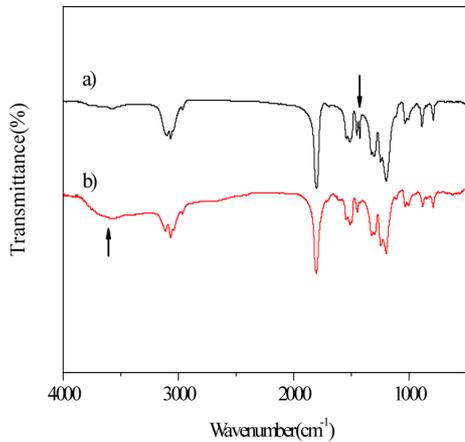


Fig. 3. FT-IR spectra of poly(MMA-co-*t*BMA) (a) and poly(MMA-co-MA) (b).

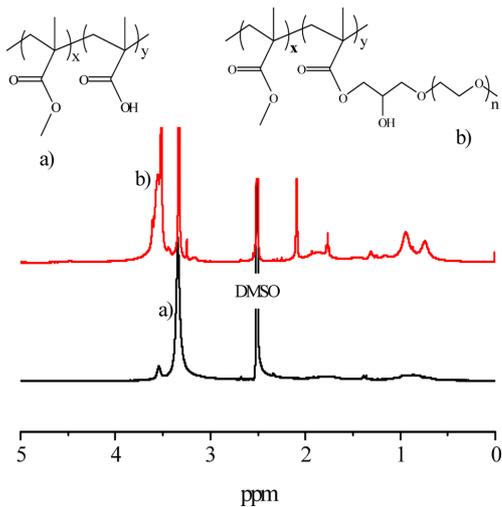


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of poly(MMA-co-MA), bottom, and poly(MMA-co-PEGMA), up, in DMSO-d_6 .

NMR결과를 Fig. 4의 윗그림에 표시하였다. 전구체인 poly(MMA-co-MA)에 다량의 PEO가 도입됨에 따라 3.4~3.6 ppm에 해당하는 EO그룹의 공명피크가 명확하게 관찰된다. 따라서 grafting-onto 커플링 반응이 순조롭게 진행됨을 알 수 있다. 또한 poly(MMA-co-*t*BMA), poly(MMA-co-MA) 및 poly(MMA-co-PEGMA)의 세 가지 단계에서 합성된 고분자의 대표적인 GPC결과를 Fig. 5에 나타내었다. 분자량 $57,000 \text{ g mol}^{-1}$ 의 poly(MMA-co-*t*BMA)에서 *tert*-butyl 그룹이 제거된 후 얻어진 poly(MMA-co-MA)는 $55,000 \text{ g mol}^{-1}$ 의 값을 보여주고 있는데, 실제적인 차

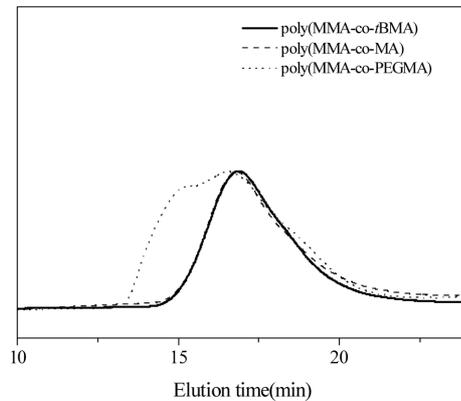


Fig. 5. GPC traces for poly(MMA-co-*t*BMA)(M81 in table 1), poly(MMA-co-MA) and poly(MMA-co-PEGMA).

이가 거의 관찰되지 않았다. 즉, PS를 기준샘플로 사용한 GPC에서 정확한 작용기의 변화를 읽지 못하는 한계 때문인 것으로 판단된다. 하지만, grafting-onto 반응 이후 얻어진 고분자는 분자량이 $88,000 \text{ g mol}^{-1}$ 로 증가하여, poly(MMA-co-PEGMA)가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 *t*BMA의 조성으로 계산한 이론 분자량 $91,000 \text{ g mol}^{-1}$ 과 비교했을 때, 약 96%의 높은 반응효율이 관찰되었다. 하지만 *t*BMA의 물분율이 높은 M47, M48, M66 샘플의 경우, 합성된 poly(MMA-co-MA)에서 MA의 함량이 높은 관계로 THF에 대한 용해도가 낮게되어, GPC를 측정할 수 없었으며, 최종적으로 합성된 poly(MMA-co-PEGMA) 또한 비슷한 이유로 정확한 분자량 측정에 어려움이 있었다. 즉, *t*BMA의 물분율이 높을 경우, MA의 함량도 높아지는데, grafting-onto와 같은 고분자 반응이 입체적 장애로 인해 정량적으로 진행되지 않기 때문으로 판단된다. 한편, 제조된 고분자전해질의 이온전도도를 $25\sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 참고로 실험에 사용된 고분자전해질의 출발물질과 grafting-onto 반응에 사용된 E-PEO의 분자량을 조합하여 표시하였다. 예를 들어, M82-550의 경우, 출발물질인 poly(MMA-co-*t*BMA)는 MMA의 물분율이 82%인 M82를 사용하였고, grafting-onto 반응에 사용된 E-PEO의 분자량이 550 g mol^{-1} 임을 나타낸다. 또한 LiClO_4 의 양은 모든 샘플에서 $[\text{EO}]:[\text{Li}]$ 의 비율이 12:1이 되도록 도입하였다. 이온전도도 측정결과, Fig. 6에서 관찰되듯이 온도의 증가에 따라 전해질의 저항이 감소하는 전형적인 고분자전해질의 특징을 보여 주는데, 25°C 상온 이온전도도는 $5.11 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 에서 $1.88 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 까지 관찰되었다. 또한 이온전도도에 대한 poly(MMA-co-*t*BMA)와 E-PEO 분자량의 영향

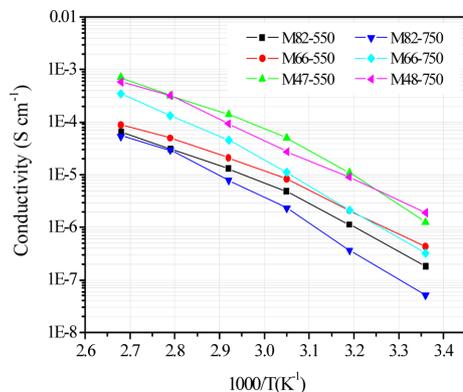


Fig. 6. Temperature dependant ionic conductivities of poly(MMA-co-PEGMA).

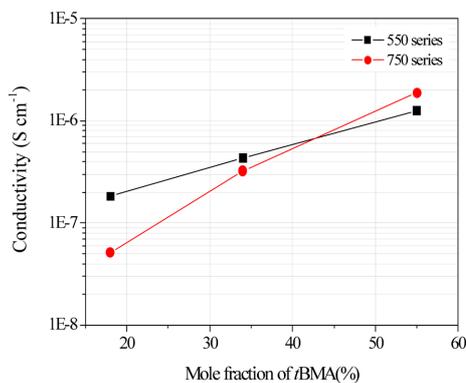


Fig. 7. Room temperature ionic conductivities of poly(MMA-co-PEGMA) as a function of tBMA mole fraction.

성을 분석하기 위해 Fig. 7에 정리하였다. 전형적으로 MMA의 몰분율이 감소할수록 관찰되는 25°C 이온전도도의 값도 증가하는데, 리튬이온을 용해시킬 수 있는 PEO가 증가하기 때문으로 판단할 수 있다. 한편 같은 poly(MMA-co-tBMA)를 출발물질로 하여 단지 E-PEO의 분자량만 변화시킨 경우, 좀더 복잡한 경향성을 나타낸다. 구체적으로 MMA 몰분율이 82%의 경우, 분자량 550 g mol⁻¹의 E-PEO가 고이온전도에 유리한 반면, 47%에서는 반대로 분자량 750 g mol⁻¹의 E-PEO가 더 높은 이온전도도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 grafting-onto 반응에 작용할 수 있는 입체적 장애에 대한 고려로부터 해석할 수 있을 것이다. 즉 큰 몰분율의 MMA(작은 몰분율의 MA)에서는 많은 MMA의 존재에 의해 MA가 서로 넓게 분포될 확률이 높고, 이러한 분포는 grafting-onto 과정에서 상대적으로 낮은 입체적 장애를 유발하며, 적은 분자량의 E-

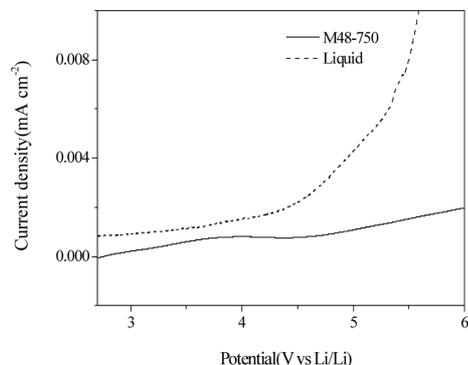


Fig. 8. Linear sweep voltammograms at 25°C (scan rate 1 mV s⁻¹ working electrode: stainless steel; reference and counter electrodes: lithium metal).

PEO가 특히 많이 도입될 수 있는 환경이 될 수 있다. 하지만, MMA의 양이 적을 경우(MA가 많은 경우)에는 상대적으로 서로 좁게 분포된 MA에 의해 결과적으로 입체적 장애가 유발되고, 정량적인 grafting-onto 반응을 기대하기 어려울 것이다. 이 경우, 도입되는 사슬의 갯수에 제한이 작용한다면 같은 숫자의 사슬이라도 분자량이 큰 E-PEO가 유리할 것이다. 물론 좀더 세밀한 연구가 필요한 상황이지만 이러한 결과는 PEO가 많이 도입될수록 이온전도에 유리하다는 기존의 연구결과와 일치한다고 볼 수 있다.¹⁵⁾ Fig. 8에는 본 연구에서 합성한 대표적 고분자전해질의 LSV를 나타내었다. 액체전해액과 비교했을 때, 6 V 까지 우수한 전기화학적 안정성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 poly(MMA-co-PEGMA) 고분자전해질을 grafting-onto 법으로 합성하여, 조성 및 분자구조가 이온전도도에 미치는 영향을 평가하였다. 먼저, 라디칼 중합으로 합성한 poly(MMA-co-tBMA)의 선택적인 가수분해를 통해 poly(MMA-co-MA)를 제조하고, 말단에 에폭시기를 함유하는 PEO인 E-PEO와의 grafting-onto 반응을 통해 같은 주사슬을 가지지만 가지구조가 다른 poly(MMA-co-PEGMA)를 제조하였다. 이온전도도 측정 결과 MMA 몰분율이 48%인 경우 1.88×10⁻⁶ S cm⁻¹의 값이 관찰되었다. 하지만 예상대로 MMA 조성이 증가하면 낮은 이온전도도를 나타내었다. 또한 이온전도도에 대한 E-PEO의 분자량의 영향은 다소 복잡한 경향을 보여주고 있는데, grafting-onto 반응의 입체적 장애가 원인으로 사료된다. 따라서 높은 이온전도도의 고분자전해질을 합성하기 위해서는 많은 양의 PEGMA를 도입할 수 있는 주사슬 및 부사슬의 설계가 필요함을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 충북대학교 학술연구지원사업에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. MacCallum, and C. Vincent, 'Polymer Electrolyte Reviews-1' 69, Elsevier Applied Science, New York (1987).
2. G-A. Nazri, and G. Pistoia, 'Lithium Batteries Science and Technology' 574, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
3. M. Yoshio, R. Brodd, and A. Kozawa, 'Lithium-ion Batteries' 413, Springer, New York (2009).
4. J. Saunier, F. Alloin, J. Sanchez, and G. Caillon, 'Thin and flexible lithium-ion batteries: investigation of polymer electrolytes' *J. Power Sources*, **119-121**, 454 (2003).
5. F. Dias, L. Plomp, and J. Veldhuis, 'Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries' *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
6. D. Kim, J. Song, and J. Park, 'Synthesis, characterization and electrical properties of the novel polymer electrolytes based on polyesters containing ethylene oxide moiety' *Electrochimica Acta*, **40**, 1697 (1995).
7. J. Acosta, and E. Morales, 'Structural, morphological and electrical characterization of polymer electrolytes based on PEO-PPO blends' *Solid State Ionics*, **85**, 85 (1996).
8. A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, 'High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers' *Electrochimica Acta*, **43**, 1177 (1998).
9. Y. Ikeda, Y. Wada, Y. Matoba, S. Murakami, and S. Kohjiya, 'Characterization of comb-shaped high molecular weight poly(oxyethylene) with tri(oxyethylene) side chains for a polymer solid electrolyte' *Electrochimica Acta*, **45**, 1167 (2000).
10. P. Jannasch, 'Ion conducting electrolytes based on aggregating comblike poly(propylene oxide)' *Polymer*, **42**, 8629 (2001).
11. E. Gomez, A. Panday, E. Feng, V. Chen, G. Stone, A. Minor, C. Kisielowski, K. Downing, O. Borodin, G. Smith, and N. Balsara, 'Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes' *Nano Letters*, **9**, 1212(2009).
12. W. Young, and T. Epps, III, 'Ionic conductivities of block copolymer electrolytes with various conducting pathways: sample preparation and processing considerations' *Macromolecules*, **45**, 4689(2012).
13. D. Kim, Y. Kim, J. Kim, and S. Moon, 'Electrical properties of the plasticized polymer electrolytes based on acrylonitrile-methyl methacrylate copolymer' *Solid State Ionics*, **106**, 329 (1998).
14. Z. Chen, L. Zhang, R. West, and K. Amine, 'Gel electrolyte for lithium-ion batteries' *Electrochimica Acta*, **53**, 3262 (2008).
15. T. Niitani, M. Shimada K. Kawamura, and K. Kanamura, 'Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure' *J. Power Sources*, **146**, 386 (2005).
16. K. Kim, and S. Ryu, 'Synthesis and electrochemical properties of solid polymer electrolytes using BF₃LiMA as monomer' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **14**, 208 (2011).
17. K. Kim, and S. Ryu, 'Synthesis of self-doped poly(PEGMA-co-BF₃LiMA) electrolytes and effect of PEGMA molecular weight on ionic conductivities' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **15**, 230 (2012).
18. E. Ruckenstein, and H. Zhang, 'Grafting by in situ coupling of epoxy group of a living copolymer with an anionic living polymer' *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 105 (1999).
19. D. Rahlwes, J. Roovers, and S. Bywater, 'Synthesis and characterization of poly(styrene-g-isoprene) copolymers' *Macromolecules*, **10**, 604 (1977).
20. M. Takaki, R. Asami, and M. Mizuno, 'Anionic grafting reaction of living polystyrene with poly(p-vinylstyrene oxide) and its styrene copolymer' *Macromolecules*, **10**, 845 (1977).
21. S. Ryu, and A. Hirao, 'Anionic synthesis of well-defined poly(m-halomethylstyrene)s and branched polymers via graft-onto methodology' *Macromolecules*, **33**, 4765 (2000).