

에틸렌 카보네이트기를 함유하는 가지형 고체 고분자 전해질의 합성 및 물리화학적 특성

김두환 · 류상욱*

충북대학교 공업화학과

(2015년 7월 26일 접수 : 2015년 10월 13일 채택)

Synthesis and Physicochemical Properties of Branched Solid Polymer Electrolytes Containing Ethylene Carbonate Group

Doo-Hwan Kim and Sang-Woog Ryu*

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

(Received July 26, 2015 : Accepted October 13, 2015)

초 록

본 연구에서는 glycerol-1,2-carbonate와 4-chloromethyl styrene을 함유하는 공중합체를 합성하고, poly(ethylene glycol) methyl ether와의 Williamson 반응을 이용하여 poly(ethylene glycol)이 가지로 도입됨과 동시에 높은 유전상수의 에틸렌 카보네이트를 함유하는 고분자 전해질을 제조하였다. 흥미롭게도 전해질의 상온 이온전도도는 7 mol%의 에틸렌 카보네이트를 포함하는 가지형 고분자에서 $1.75 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 으로 가장 높게 얻어졌고, 이때 [EO]:[Li] 비율의 최적화는 32:1이었다. 또한 에틸렌 카보네이트기의 존재에 의해 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 5.5 V까지 확보할 수 있었다.

Abstract : In this study polymer electrolytes containing ethylene carbonate group which have a high dielectric constant and poly(ethylene glycol) as branches were prepared by the Williamson reaction between poly(ethylene glycol) methyl ether and block copolymers composed of glycerol-1,2-carbonate and 4-chloromethyl styrene. Interestingly, the highest ionic conductivity of $1.75 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ was observed from the polymer electrolyte having 7 mol% of ethylene carbonate and the [EO]:[Li] ratio of 32:1. Moreover, it was found that the electrochemical stability of polymer electrolyte was achieved up to 5.5 V because of the presence of ethylene carbonate.

Keywords : Ethylene carbonate, Polymer electrolyte, Branch, Ionic conductivity, Electrochemical stability.

1. 서 론

리튬이온 이차전지용 액체 전해액은 우수한 전기화학 및 화학적 안정성, 높은 이온전도성과 유전상수,

낮은 점도와 어는점 등, 다양한 특성을 동시에 가지고 있어야 하며 이를 만족시키기 위하여 보통 2~3개의 카보네이트 용매가 혼합되어 사용된다.¹⁾ 이 가운데, 에틸렌 카보네이트는 유전상수가 90으로서 상업화되어 있는 카보네이트 용매 중 가장 높은 분극화 능력을 제공하여 리튬염의 용해를 용이하게 한다.^{2,4)} 또한 에

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

틸렌 카보네이트의 극성을 이용한 리튬염과의 용매화는 이온의 이동을 원활하게 유지시키는데 큰 역할을 하고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 측면에서 에틸렌 카보네이트기를 함유하는 고체 고분자 전해질의 개발은 고분자와 리튬염과의 향상된 배위능력을 기대하게 하고, 이를 통하여 리튬이온의 이동경로를 제공하는 분자구조적 전략이 될 수 있을 것이다. 특히 고체 고분자 전해질은 필름성형성, 고안전성 등의 장점에도 불구하고 낮은 이온전도도에 의해 상업화가 지연되고 있는 재료로서 에틸렌 카보네이트기의 함유에 의한 특성 향상이 기대된다.⁸⁻¹³⁾ 에틸렌 카보네이트기를 고분자에 도입하기 위해 현재 이용되는 방법은 관련 단량체를 합성하고 고분자 중합반응을 실시하는 것이다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 하지만 극성을 포함하는 단량체의 특성상 순도가 낮고, 고압의 CO₂를 추가하는 과정이 포함되는 등, 합성이 쉽지 않은 것으로 인식되었다. 이를 개선하기 위해 본 연구실에서는 glycerol-1,2-carbonate(GC)와 4-chloromethyl styrene(CMS) 간의 Williamson 반응을 이용, CO₂ 부가없이 고순도의 단량체 vinyl benzyl 2,5-dioxolan-3-yl methyl ether(VBCE)를 합성하였고, 라디칼 중합을 통해 에틸렌 카보네이트기가 함유된 고분자를 제조하였다.¹⁸⁾ 합성된 poly(vinyl benzyl 2,5-dioxolan-3-yl methyl ether), [poly(VBCE)]의 경우, 분말상의 고분자이기 때문에 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(PEGMA)와의 블렌딩을 통해 전해질로서의 가능성을 평가하였다. 하지만, poly(VBCE)와 PEGMA의 블렌딩은 비록 서로 상용성이 우수하다고 해도 부분적으로 불균일하게 혼합되어 있을 가능성이 있고, 이로 인해 리튬이온의 전달이 PEGMA구역을 통해 이루어 질 수 있다. 따라서 전해질로서 에틸렌 카보네이트기의 효과를 연구하기 위해서는 단일계의 고분자 제조가 필요하다. 본 연구의 목적은 에틸렌 카보네이트기를 함유하는 단일계 고분자를 합성하고 극성기가 전해질에 미치는 물리화학적 특성을 평가하는데 있다. 이를 위하여 VBCE와 CMS의 중합을 통해 poly(VBCE-co-CMS)를 합성하고 poly(ethylene glycol) methyl ether(PEGME750)와의 Williamson 반응을 이용하여 가지형 고분자를 제조하였다. 또한 리튬염을 도입하여 전해질로 제조하고, 에틸렌 카보네이트기를 함유하는 고분자의 열적전이특성과 이온전도특성 및 전기화학적 안정성을 관찰하였다.

2. 실험

합성에 사용된 시약은 앞에서 발표한 논문과 같이 구입 및 정제되었으며,¹⁸⁾ 전구체인 공중합체의 제조는 다음과 같다. 먼저 질소분위기로 환기시킨 플라스크에

GC(glycerol-1,2-carbonate, TCI) 2.01 g(17.0 mmol), DMF 50 mL, NaH 1.3 g(54.2 mmol)을 첨가하고 0°C에서 3시간 이상 교반시킨다. 다음으로 CMS(4-chloromethyl styrene, TCI) 13 g(85.2 mmol)을 DMF 40 mL에 용해시킨 후 적하깔때기를 이용하여 적하하고 24시간 동안 상온에서 교반한다. 반응 후 용액은 알루미늄 컬럼에 통과시켜 염을 제거하고 65°C로 가열한 뒤, AIBN 0.1 g(0.6 mmol)을 도입하여 24시간 동안 중합하였다. 합성된 용액은 회전증발기를 통하여 농축되고, 메탄올 500 mL에 침전시킨 후, 40°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 흰색 파우더 형태의 고분자를 얻었다. 다음으로 가지형 고분자의 제조는 다음과 같다. 건조시킨 2구 플라스크에 PEGME750 [poly(ethylene glycol) methyl ether, 750 g/mol, Aldrich] 29.48 g(39.3 mmol)을 넣고 DMF 50 mL에 용해시킨 후 NaH 2.26 g(94.2 mmol)을 넣어주고 3시간 이상 교반시킨다. 다음으로 앞에서 합성한 공중합체를 DMF 50 mL에 용해시킨 후 적하깔때기를 이용하여 적하하고 48시간 동안 50°C에서 교반한다. 반응 후, 증류수와 클로로포름을 넣어 3회 이상 세척 및 추출하고 클로로포름층만 분리하여 농축시킨다. 다음으로 THF/n-헥산 (50/50, v/v%)용액에 침전시켜 가지형 고분자를 얻었으며 LiClO₄(95%, Aldrich)를 첨가하여 전해질로 제조하였다. 합성의 성공 여부는 적외선 분광광도계(FT-IR, JASCO, 480 plus) 및 핵자기공명 분광계(¹H-NMR, Bruker DPX, 500 MHz)측정을 통해 확인하였으며, 고분자의 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC, JASCO HPLC 2000), 열적 전이특성은 시차 주사 열량계(DSC, TA instruments, Q10)를 이용하여 평가하였다. 또한 이온전도도는 potentiostat(Solartron, 1470E multichannel cell-test system)을 사용한 AC impedance법으로 계산하였으며, 전기화학적 안정성은 stainless steel을 작용전극, 리튬금속을 기준전극 및 대전극으로 이용한 선형주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가지형 고체 고분자 전해질의 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 GC와 과량의 CMS를 활용한 Williamson 반응에서 출발하여 VBCE를 합성하였고, 여분으로 존재하는 CMS와 VBCE의 라디칼중합을 유도하여 poly(VBCE-co-CMS)를 중합하였다. 다음으로 PEGME750과 고분자내에 존재하는 CMS사이의 Williamson 반응을 한번 더 진행하여, poly(ethylene glycol)그룹이 가지로 도입된 poly(VBCE-co-PMS)를 제조하였다. 앞선 논문에서 발표한 것과 같이 GC와

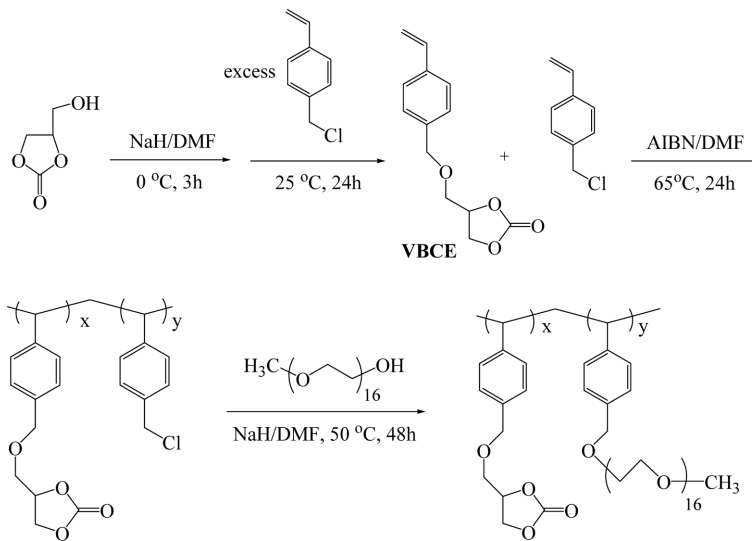


Fig. 1. Synthesis procedure for VBCE monomer, poly(VBCE-co-CMS) and poly(VBCE-co-PMS).

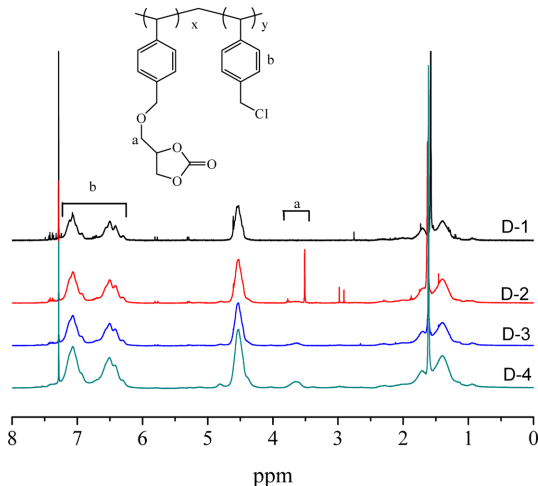


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of synthesized PCMS(D-1) and poly(VBCE-co-CMS)s measured in CDCl₃.

CMS의 반응으로 고순도의 단량체 VBCE를 합성할 수 있다.¹⁸⁾ 본 연구에서는 반응에 GC 당량 대비 2.0~4.9배 과량의 CMS를 이용하였는데, VBCE 합성 후 CMS가 잔류하게 되며, 걸름을 통과하여 염을 제거한 뒤, 바로 라디칼 중합을 개시함으로써 VBCE와 CMS의 공중합체를 합성할 수 있었다. 이것은 VBCE의 합성과 정제 그리고 CMS의 투입과 라디칼 중합이라는 기존의 2단계합성을 1단계로 간단하게 달성할 수 있는 방법으로 볼 수 있다. 합성된 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었는데, 구성하고 있는 단량체의 공명흡수피크를 볼 수 있다. 그 가운데,

Table 1. Compositions and Molecular Weights of PCMS and Poly(VBCE-co-CMS)s

| Run | Calculated | | | | Observed | | |
|-----|------------|------|------|------|-------------------|------|-------------------------------------|
| | CMS | | GC | | mol% ^a | | M _n ^b (g/mol) |
| | mmol | mol% | mmol | mol% | CMS | VBCE | |
| D-1 | 65.5 | 100 | 0 | 0 | 100 | - | 24000 |
| D-2 | 85.2 | 83 | 17 | 17 | 95 | 5 | 13000 |
| D-3 | 85.2 | 75 | 28.4 | 25 | 93 | 7 | 9400 |
| D-4 | 85.2 | 67 | 42.5 | 33 | 86 | 14 | 6600 |

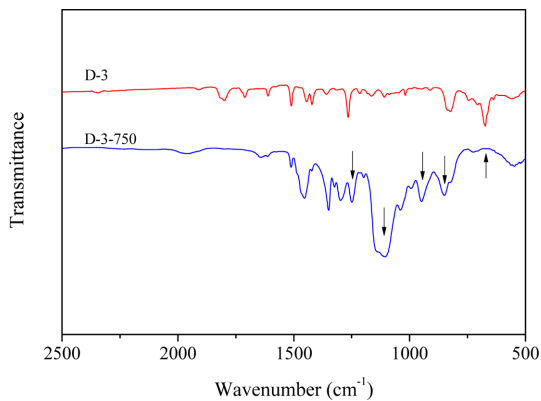
^aCalculated by ¹H-NMR

^bEstimated by GPC using PS as standard samples at 40 °C in THF

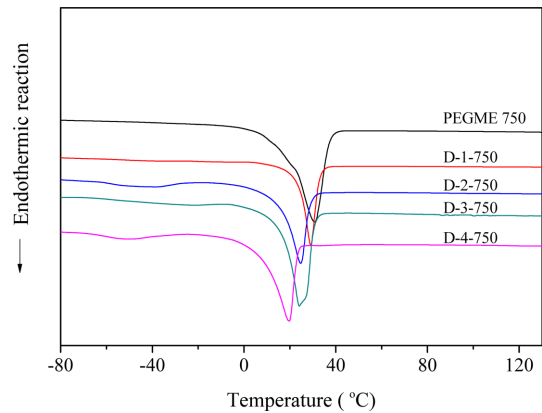
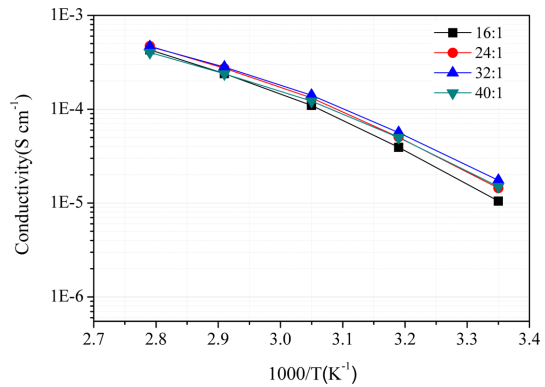
VBCE의 O-CH₂-C에 해당하는 3.6 ppm의 피크와 VBCE, CMS에서 공통으로 기여하는 6.3~7.5 ppm의 방향족 피크의 면적을 비교하여 성분비를 계산하였다. 참고로 D-1 샘플은 CMS 단독중합체(PCMS)로서 비교를 위하여 함께 나타내었는데, 3.6 ppm에서 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 방법으로 계산한 조성 및 단량체 합성에 투입된 CMS와 GC (단량체 합성 후 VBCE로 치환됨)의 상대적인 양을 Table 1에 나타내었다. 실제, 공중합체의 합성과정에 투입된 CMS와 GC의 몰비는 83:17, 75:25 그리고 67:33 이지만 ¹H-NMR로 계산된 비율은 각각 95:5, 93:7, 86:14로서 다소 차이를 보이고 있다. 이것은 라디칼 중합과정에서 분자량이 큰 VBCE보다 CMS가 단량체 확산에서 유리하기 때문으로 해석된다. 다음으로 합성된 PCMS 및 poly(VBCE-co-CMS)와 PEGME750의 Williamson 반응을 실시하였으며, 반응에 사용된 각 재료의 구성 및 양을 Table 2에 나타내었다. 모든 반

Table 2. Compositions for Synthesis of Poly(VBCE-co-PMS)s

| Run | Poly(VBCE-co-CMS) (mmol) | | PEGME 750 (mmol) |
|---------|--------------------------|----------|------------------|
| | Total | CMS unit | |
| D-1-750 | 0.17 | 26.2 | 39.3 |
| D-2-750 | 0.31 | 24.2 | 36.3 |
| D-3-750 | 0.43 | 23.6 | 35.5 |
| D-4-750 | 0.38 | 10.5 | 17.3 |

**Fig. 3. FT-IR spectra of poly(VBCE-co-CMS)(D-3) and poly(VBCE-co-PMS)(D-3-750).**

응에서 PEGME750은 CMS대비 1.5배 과량으로 도입하여 고분자와의 반응이 정량적으로 진행되도록 하였다. 또한 반응의 진행유무를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 측정, Fig. 3에 나타내었다. 공중합체인 D-3의 경우, VBCE 에서 유래한 1800 cm^{-1} 의 C=O 특성피크와 CMS에서 유래한 676 cm^{-1} 의 C-Cl 특성피크를 확인할 수 있으며, PEGME750과의 반응을 통해 우선적으로 676 cm^{-1} 의 C-Cl 특성피크가 사라짐을 명확하게 볼 수 있다. 또한 PEGME750그룹에서 발현되는 $845, 944, 1110, 1245\text{ cm}^{-1}$ 등의 피크가 나타나는 것으로부터, poly(VBCE-co-CMS)와 PEGME750의 반응이 예상대로 진행됨을 알 수 있다. 특히하게 가지형 고분자 합성 후 1800 cm^{-1} 의 C=O 특성피크가 약화되는 것처럼 보이는데, 극성의 카보네이트기가 PEGME750과의 배위를 통해 안정화되기 때문에 추측된다. 한편 합성된 가지형 고분자 poly(VBCE-co-PMS)는 Williamson 반응과정에서 메탈-할로젠 교환반응이 가능하고 최종 고분자의 가교반응을 야기할 수 있다.¹⁹⁾ 실제, 본 실험에서는 합성 후 건조과정에서 가교결합이 진행됨을 확인하였다. 따라서 추가적인 가교를 통하지 않아도 치수 안정성이 우수한 고분자 전해질의 제조가 가능하리라 판단된다. 다음으로 가지형 고분자의 DSC측정결과를 Fig. 4에 나타내었다. 우선 PEGME750은 30°C 에서 ethylene oxide(EO) 그룹의

**Fig. 4. DSC curves of PEGME 750 and poly(VBCE-co-PMS) measured at a scan rate of $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.****Fig. 5. Temperature dependent ionic conductivities of poly(VBCE-co-PMS)(D-3-750).**

결정이 녹는 T_m 을 보여준다. 하지만 PEGME750이 고분자내로 도입되면서 용융점이 변화하여 D-1-750의 경우 29°C , VBCE가 도입된 D-2-750에서 25°C , 최종 D-4-750에서 19°C 까지 감소하였다. 이는 D-1-750의 경우, PCMS 단독 중합체이기 때문에 도입된 PEGME750가 결정을 잘 형성할 수 있지만, D-2-750부터 PEGME750 사이에 VBCE가 존재하여 결정형성을 방해하기 때문이다. 이러한 특성은 VBCE가 14 mol% 존재하는 D-4-750에서 그 효과가 가장 크게 나왔다고 할 수 있다. 또한 D-2-750와 D-4-750의 경우 약 -58°C 에서 T_g 가 관찰되는데 PMS에서 발현되는 것으로 판단된다. 이러한 DSC 결과는 PEGME750의 도입이 예상대로 진행됨을 다시 한번 보여주는 것이라고 할 수 있다. 합성된 가지형 고분자는 높은 유전상수의 에틸렌 카보네이트기와 리튬이온의 전달이 용이한 poly(ethylene glycol)이 동시에 존재하는 고체 전해질로서 활용가능성이 높다. 이러한 특성을 조사하기

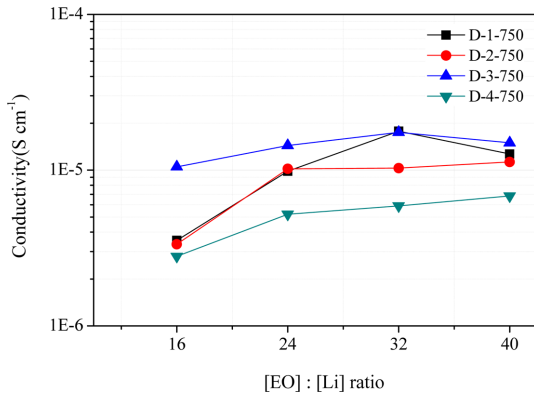


Fig. 6. Room temperature ionic conductivities of poly(VBCE-co-PMS)s as a function of [EO]:[Li] ratio.

위하여 각 고분자에 LiClO_4 를 도입하고 전기화학적 특성을 평가하였다. 먼저 [EO]:[Li] 비율에 따른 온도 별 이온전도도를 측정하였으며, 대표적으로 D-3-750에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 측정온도에 따라 이온전도도가 상승하는 고분자 전해질의 전형적인 특성이 보이고, 25°C의 경우 [EO]:[Li]이 16:1에서는 $1.05 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도가 관찰되었으며, 32:1에서 $1.75 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 로 다소 향상되었다. 따라서 5.8 mol%의 poly(VBCE)와 PEGMA를 블렌딩한 이전의 연구결과인 $3.93 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 과 비교하면 상온 이온전도도가 4.5배정도 향상되었음을 알 수 있다.¹⁸⁾ 일반적으로 고 이온전도도를 달성하기 위해서는 적당한량의 리튬이온 농도가 필요하다. 이것은 리튬이온이 자체적으로 전하를 전달하는 수송체의 역할을 하기 때문에 전도도 향상에 반드시 필요하지만 오히려 너무 많이 존재하게 되면 고분자의 유동성을 감소시키고, 이온 클러스터를 형성하기 때문이다.²⁰⁾ 그러한 측면에서 보면 D-3-750의 경우 32:1이 적절한 농도임을 알 수 있다. 이러한 경향성은 다른 고분자에도 적용할 수 있으며, Fig. 6에 상온에서 측정된 이온전도도와 [EO]:[Li] 비율과의 관계를 요약하여 나타내었다. 흥미롭게 D-3-750과 같은 경향성을 나타내는 고분자 전해질은 VBCE가 없는 D-1-750이며, D-2-750, D-4-750은 리튬이온의 농도가 낮을수록 이온전도도가 증가하는 결과를 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 이온전도도는 단순한 [EO]:[Li] 비율의 함수가 아니라 VBCE 함량에도 영향을 받고 있음을 추측할 수 있다. 이를 분석하기 위하여 VBCE함량과 이온전도도의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. 전반적으로, 같은 [EO]:[Li] 비율 이라면 7 mol%의 VBCE함량에서 가장 높은 이온전도도가 관찰되고 다른 함량에서는 거의 일정한 값을 보여준다. 결론적으로 본 연구에서 확보된 가장 우수

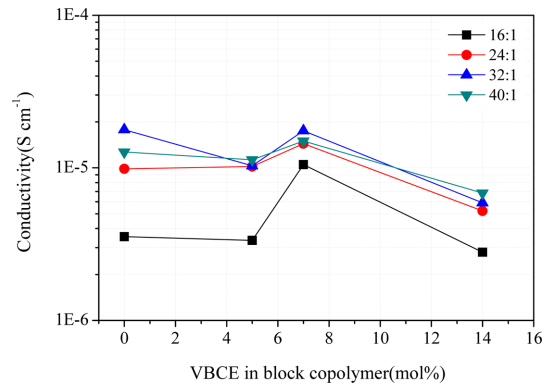


Fig. 7. Room temperature ionic conductivities of poly(VBCE-co-PMS)s as a function of VBCE mol% in block copolymer.

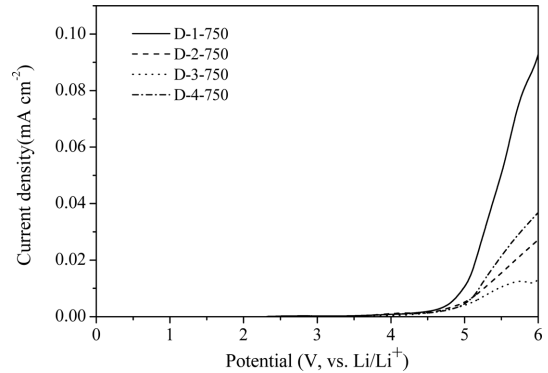


Fig. 8. Electrochemical stability windows for branched polymer electrolytes.

한 이온전도도는 7 mol%의 VBCE함량과 32:1의 [EO]:[Li] 비율에서 얻어질 수 있었다. 한편, 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 리튬이온전지의 장기수명에 직접적인 영향을 주는 인자로서, 일반적으로 액체 전해액 대비 우수한 성능을 확보하고 있는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 이를 확인하기 위하여 상온에서 LSV를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 전해질 안정성 기준을 0.01 mA cm^{-2} 으로 고려하면, VBCE가 없는 D-1-750의 경우 5 V까지 안정한 반면 VBCE가 도입된 경우 이러한 안정성이 5.2 V 이상으로 증가됨을 알 수 있다. 특히 D-3-750은 5.5 V까지의 우수한 전기화학적 안정성이 관찰된다.

4. 결 론

본 연구에서는 GC와 과량의 CMS를 이용한 Williamson 반응으로 VBCE와 CMS 혼합물을 합성하였으며, 라디칼 중합을 통해 다양한 조성의 공중합

체를 합성할 수 있었다. 또한 공중합체와 PEGME750 과의 Williamson 반응 및 메탈-할로젠 교환반응을 이용함으로써 에틸렌 카보네이트기를 함유하는 가교된 가지형 고분자를 합성할 수 있었으며, 고분자 전해질로 제조되어 조성 및 리튬이온 농도가 이온전도도 및 전기화학적 안정성에 미치는 영향을 평가하였다. 그 결과 상온 이온전도도는 7 mol%의 VBCE를 포함하는 poly(VBCE-co-PMS) 고분자가 32:1의 [EO]:[Li] 비율로 전해질이 되었을 때, $1.75 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 로 가장 높게 관찰되었다. 또한 에틸렌 카보네이트기를 함유하는 고분자 전해질은 상온에서 5.5 V까지 우수한 전기화학적 안정성을 확보할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. K. Xu, 'Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries' *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
2. S. Tobishima, M. Arakawa, T. Hirai, and J. Yamaki, "Ethylene carbonate/ether solvents for electrolytes in lithium secondary batteries" *J. Power Sources*, **20**, 293 (1987).
3. M. Wakihara, and O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance*, Kodansha, Tokyo (1998).
4. H. Tachikawa, and S. Abe, "Solvent Stripping Dynamics of Lithium ion solvated by ethylene carbonates: A direct ab-initio molecular (AIMD) Study" *Electrochimica Acta*, **120**, 57 (2014).
5. J. Goodenough, and Y. Kim, "Challenges for rechargeable Li batteries" *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2010).
6. G.-A. Nazri, and G. Pistoia, 'Lithium Batteries Science and Technology' 574, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
7. M. Yoshio, R. Brodd, and A. Kozawa, 'Lithium-ion Batteries' 413, Springer, New York (2009).
8. S. Zhang, L. Yang, and Q. Liu, 'Single-ion conductivity and carrier generation of polyelectrolytes' *Solid State Ionics*, **76**, 121 (1995).
9. F. Dias, L. Plomp, and J. Veldhuis, 'Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries' *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
10. 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).
11. P. Jannasch, 'Ion conducting electrolytes based on aggregating comblike poly(propylene oxide)' *Polymer*, **42**, 8629 (2001).
12. 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).
13. 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).
14. H. Katz, "Preparation of soluble poly(carbonyldioxyglyceryl methacrylate)" *Macromolecules*, **20**, 2026 (1987).
15. N. Kihara, and T. Endo, "Synthesis and reaction of polymethacrylate bearing cyclic carbonate moieties in the side chain" *Makromol. Chem.*, **193**, 1481 (1992).
16. T. Miyata, K. Matsumoto, T. Endo, S. Yonemori, and S. Watanabe, "Synthesis and radical polymerization of styrene-based monomer having a five-membered cyclic carbonate structure" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **50**, 3046 (2012).
17. T. Nishikubo, A. Kameyama, and M. Sasano, "Synthesis of functional polymers bearing cyclic carbonate groups from (2-oxo-1,3 -dioxolan-4-yl)methyl vinyl ether" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **32**, 301 (1994).
18. D.H. Kim, and S.W. Ryu, "Synthesis and ionic conductivity of polystyrene derivative containing cyclic carbonate" *J. Korean Electrochem. Soc.*, **18**, 1 (2015).
19. H. Hsieh, and R. Quirk, 'Anionic Polymerization, Principle and Practical Applications' 379, Marcel Dekker, New York (1996).
20. J. MacCallum, and C. Vincent, 'Polymer Electrolyte Reviews-1' 69, Elsevier Applied Science, New York (1987).