

Cyclic carbonate를 포함하는 polystyrene 유도체의 합성 및 이온전도 특성

김두환 · 류상욱*

충북대학교 공업화학과

(2015년 1월 14일 접수 : 2015년 1월 28일 수정 : 2015년 1월 28일 채택)

Synthesis and Ionic Conductivity of Polystyrene Derivative Containing Cyclic Carbonate

Doo-Hwan Kim and Sang-Woog Ryu*

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

(Received January 14, 2015 : Revised January 28, 2015 : Accepted January 28, 2015)

초 록

본 실험에서는 cyclic carbonate를 함유하는 styrene 유도체 VBCE를 Williamson 반응으로 합성하였으며 일반적인 조건에서 고분자중합까지 가능함을 보여주었다. 합성한 poly(VBCE)는 PEGMA와의 블렌드를 통하여 고분자전해질로 제조되었으며 이온전도도에 미치는 조성의 영향을 평가하였다. 흥미롭게도 poly(VBCE)의 함량이 0, 1.9, 5.8 mol%로 증가한 경우, 상온 이온전도도는 각각 4.2×10^{-5} , 1.45×10^{-5} , $3.93 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로 감소하는 경향을 보여주었다. DSC 측정결과, poly(VBCE)의 도입이 PEGMA의 T_g 에 크게 영향을 주어 도입전 -50°C 에서 -40°C , -21°C 로 각각 증가되는 현상을 관찰하였다. 이것은 극성 cyclic carbonate의 존재가 이온전도성 기질인 PEGMA의 유동성을 감소시키기 때문으로 이해할 수 있다. 따라서 cyclic carbonate를 고분자기질에 고정시키기 위해서는 기질의 움직임을 감소시키지 않는 분자설계가 필요할 것이다.

Abstract : In this study polystyrene derivative, VBCE, having a cyclic carbonate was synthesized by Williamson reaction and polymerized to poly(VBCE) successfully in an usual polymerization conditions. The obtained polymer was blended with PEGMA and the effect of composition on the ionic conductivity was investigated. Interestingly, the ionic conductivity was decreased from $4.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ to $3.93 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ with the poly(VBCE) contents of 5.8 mol%. From the DSC study, it was found that the T_g of the blend was increased from -50°C to -21°C by the addition of poly(VBCE). Therefore, it is believed that the presence of a polar cyclic carbonate makes polymer matrix harder and it is necessary to design new structures less hindered the mobility of the matrix.

Keywords : Polymer electrolyte, Cyclic carbonate, Blend, Ionic conductivity, Thermal transition.

1. 서 론

Cyclic carbonate는 높은 극성과 유전상수 및 굴절률을 가지고 있는 화합물로서 화학반응의 용매, 리튬

이차전지의 전해액 등으로 폭넓게 사용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 ethylene carbonate(EC)는 상업용 리튬이차전지의 대표적인 전해액으로 개발되어 안정적인 충방전특성, 높은 전지용량, 우수한 수명특성 등을 나타내고 있다.⁵⁻⁶⁾ 하지만 전지의 고용량화 및 고출력화 개발방향과 함께, 액체전해액 누액과 발화에 대한 대책이 필요

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

하게 되어, 고안전성 고체 고분자 전해질 관련 연구들도 활발하게 진행되고 있다.⁷⁾ 필름으로 성형이 가능한 고체 고분자 전해질은 유동성 액체가 존재하지 않기 때문에 누액의 위험이 없지만, 저온에서 이온전도도가 낮다는 단점이 있다.⁸⁻⁹⁾ 이를 극복하기 위해 비교적 고분자사슬의 움직임이 용이한 가지형 고분자를 이용하는 것과 점도가 낮은 고분자를 활용하는 방법 등이 연구되어 왔다.¹⁰⁻¹²⁾ 하지만 현재까지 고체 고분자 전해질에서 보고되는 상온 이온전도도는 최대 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 수준에 머물고 있다.⁷⁾ 이와 같은 측면에서 액체 전해액으로 사용되는 cyclic carbonate를 고분자사슬에 부착시키는 연구는 고분자 기능성기와 이온전도도와 관계 밝히는데 중요한 역할을 할 것이다. Cyclic carbonate를 갖는 단량체의 합성은 현재까지 몇 가지 방법들이 보고되고 있다. 예를 들어 methyl methacrylate 계열의 경우, Katz는 methacryloyl chloride와 glycerin carbonate의 반응을 통해 methacrylate 계열 단량체로 합성하였고,¹³⁾ Kihara 등은 glycidyl methacrylate에 CO_2 부가 반응을 통해 carbonate가 포함된 methacrylate를 합성하였다.¹⁴⁾ 한편 styrene 계열은 Miyata 등이 epoxy 그룹으로 기능화된 styrene에 CO_2 를 부가하여 단량체로 합성하는 보고를 하였으며¹⁵⁾ 그 외에 Nishikubo 등은 glycidyl vinyl ether에 CO_2 를 부가하는 방법을 통해 cyclic carbonate가 도입된 vinyl ether형 단량체를 합성하였다.¹⁶⁾ 이와 같이 cyclic carbonate형 단량체 합성이 다양하게 진행되어 있지만, 현재까지의 연구는 대부분 단량체 및 고분자 합성 자체에 관한 것이었다. 본 연구에서는 cyclic carbonate 구조를 포함하는 단량체 및 고분자를 합성하고 점도가 낮은 고분자와의 블렌드를 통하여 고분자 전해질로 제조하였다. 특히 중합이 용이한 styrene 계열의 단량체를 Williamson 반응으로 합성하는 방법을 시도하였으며, 고순도의 단량체 제조가 가능함을 보여주었다. 또한 제조된 고분자 전해질에서 cyclic carbonate의 함량에 따른 이온전도도를 평가하여 고체 전해질에 대한 극성기의 존재 효과를 관찰하였다.

2. 실험

단량체 합성을 위해 glycerol-1,2-carbonate(GC, 90%), 4-chloromethyl styrene(CMS, 90%)을 TCI에서 구입하였으며 알루미늄 컬럼에 통과시켜 안정제를 제거하고 사용하였다. Williamson 합성에 사용된 sodium hydride(NaH, 60% 현탁, Aldrich), 컬럼 정제를 위한 *n*-헥산(95%, 삼전), 아세트산에틸(99.5%, 삼전), 아세트니트릴(99.8%, Aldrich) 등은 별도의 정제없이 사용하였다. 전체 반응에 사용된 *N,N*-dimethylformamide(DMF,

99%, 삼전) 용매는 CaH_2 처리 후 진공에서 증류하였다. 고분자 중합의 개시제는 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN, 98%, Junsei)을 이용하였으며 고분자 전해질 제조를 위해 과염소산리튬(LiClO_4 , 95%, Aldrich)을 사용하였다. 또한 고분자 블렌드 제조를 위해 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(PEGMA, 475 g mol^{-1} , Aldrich)를 구입하여 사용하였다. 단량체 합성방법은 다음과 같다. 먼저 질소분위기의 플라스크에서 GC 5 g(42.3 mmol)을 DMF 50 mL에 용해시키고, NaH 3.25 g(135.4 mmol)을 도입하여 0°C에서 3시간 이상 교반하였다. 다음으로 DMF 40 mL에 용해시킨 CMS 19.4 g(127 mmol)을 넣어준 뒤, 상온에서 24시간 동안 교반 후 알루미늄 컬럼에 통과시켜 발생한 염을 제거하였다. 이후 *n*-헥산: 아세트산에틸 (70 : 30 v/v%) 용리액을 이용한 실리카 컬럼 크로마토그래피 및 건조를 통하여 노란색 오일 형태의 4-vinyl benzyl 2,5-dioxolan-3-yl methyl ether(VBCE)를 얻을 수 있었다. 합성된 단량체 VBCE의 중합조건은 다음과 같다. 질소분위기의 플라스크에 DMF 20 mL와 VBCE 1.4 g(6 mmol)을 넣은 뒤, 65°C에서 AIBN 0.04 g(0.24 mmol)을 도입하여 24시간 동안 교반하였다. 반응 후 메탄올 침전 및 건조를 통하여 흰색 분말 형태의 고분자[poly(VBCE)]를 얻었다. 합성된 고분자와 PEGMA의 블렌드 전해질은 글로브박스에서 LiClO_4 와 함께 혼합함으로써 제조되었으며 아세트니트릴 용매제거를 위해 60°C에서 24시간 동안 진공 건조 하였다. 각 단계에서 진행된 분석방법은 다음과 같다. 먼저 적외선 분광광도계(FT-IR, JASCO, 480 plus)를 사용하여 작용기 변화를 확인하였고, 핵자기공명 분광계($^1\text{H-NMR}$, Bruker DPX, 500 MHz) 측정을 통해 단량체의 합성유무를 평가하였다. 이온전도도는 두께 0.1 cm, 지름 1 cm의 스테인레스 강 대칭셀 사이에 합성된 고분자 전해질을 넣고 potentiostat(Solartron, 1470E multichannel cell-test system)을 사용하여 주파수 1 Hz ~ 1 MHz 범위에서 측정하였다. 합성된 고분자와 전해질의 열적 특성을 알아보기 위하여 시차주사 열량측정법(DSC, TA instruments, Q10)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Cyclic carbonate 구조를 가지는 styrene 유도체는 GC와 CMS의 Williamson 반응으로 합성되었으며 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 합성은 일반적인 조건에서 진행되었으며, 반응 효율을 높이기 위해 CMS를 과량으로 사용하였다. 따라서 과량의 CMS 및 부산물로 생성된 염을 제거하기 위해 본 실험에서는 이동상으로 *n*-헥산 및 *n*-헥산과 아세트산 에틸의 혼합용매를

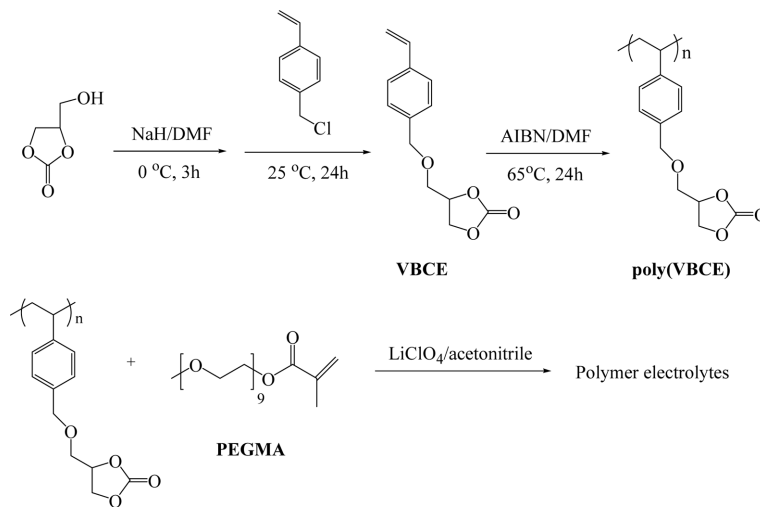


Fig. 1. Synthesis procedure for monomer, polymer and polymer electrolyte blend with PEGMA.

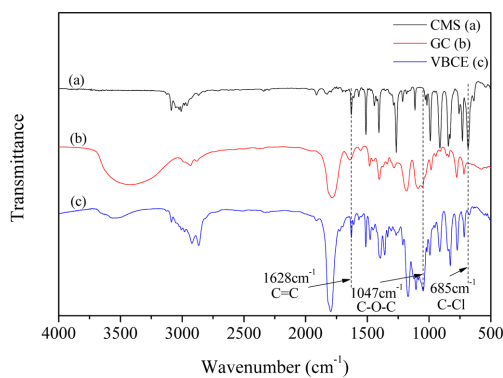


Fig. 2. FT-IR spectrum of 4-chloromethyl styrene(CMS), glycerol-1,2-carbonate(GC) and 4-vinyl benzyl 2,5-dioxolan-3-yl methyl ether(VBCE).

이용한 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 이렇게 합성된 VBCE 및 합성과정에 사용된 GC, CMS의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. CMS의 경우, 이중결합(C=C) 특성피크가 1628 cm⁻¹에서 확인되며 Williamson 반응 후에도 사라지지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 685 cm⁻¹에서 나타난 benzyl chloride(C-Cl) 특성피크가 반응 후 사라지고 대신 1047 cm⁻¹에서 Williamson 반응의 결과인 ether linkage(C-O-C)가 명확하게 나타나고 있다.^{15,17)} 한편, GC 측면에서는 carbonyl(C=O) 및 ester(C-O)의 특성피크가 각각 1796 cm⁻¹ 및 1172 cm⁻¹에서 명확하게 관찰되며 Williamson 반응 후에도 VBCE에서 나타남을 알 수 있다. 또한 GC에서 보여준 ~3400 cm⁻¹의 hydroxy 기가 반응 후 크게 감소한 것을 확인할 수 있는데, 종합적으로 FT-IR 스펙트럼의 관점에서 볼 때,

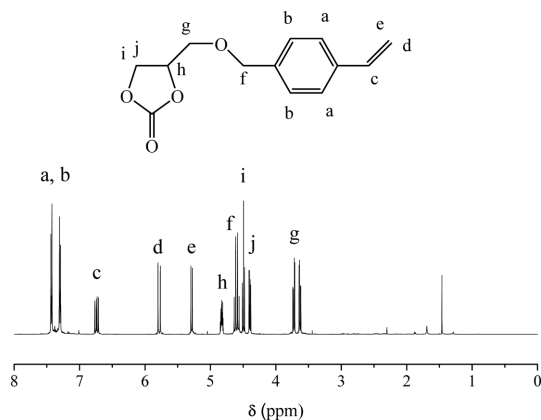


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of synthesized 4-vinyl benzyl 2,5-dioxolan-3-yl methyl ether(VBCE) in CDCl₃.

GC와 CMS를 이용한 VBCE 합성반응이 정상적으로 진행되었음을 추론할 수 있다. 다음으로 합성된 VBCE의 ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Vinyl benzyl기의 방향족과 비닐기에서 기인한 공명흡수피크를 각각 7.3 7.4 ppm 및 5.28, 5.78, 6.73 ppm 에서 확인할 수 있다. 또한 carbonate에서 유래된 피크들이 4.4, 4.5, 4.8 ppm에 나타나고 있는데, 피크의 면적비율이 화학량론과 일치하는 결과로부터 본 Williamson 반응이 성공적으로 진행되었으며, 고순도의 생성물을 제공함을 알 수 있다.¹⁸⁻¹⁹⁾ 합성된 단량체 VBCE(분자량: 234.25 g mol⁻¹)는 styrene유도체 이지만 극성이 강한 cyclic carbonate를 함유하고 있기 때문에 고분자로 중합시 비극성 용매에 대한 용해도가 급격히 감소할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 DMF를 용매로

사용하여 고분자 합성을 진행하였으며, 중합된 고분자의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. $\text{DMSO-}d_6$ 를 용매로 사용한 측정에서는 고분자로의 전환에 따라 Fig. 3에서 나타났던 sharp한 피크들이 일부 shift되었지만 broad하게 바뀌었으며, 이중결합 피크들이 사라짐을 볼 수 있다. 따라서 cyclic carbonate를 함유한 styrene 유도체가 DMF 용매에서 정상적으로 중합반응에 참여하고 있음이 확인되었다. 중합된 고분자인 poly(VBCE)는 메탄올에서 흰색 분말로 침전하였는데, 주쇄인 polystyrene의 영향을 받아 높은 유리전이온도(T_g)가 예상된다. 고분자의 열적 전이를 분석하기 위해 DSC를 측정하였으며 Fig. 5에 결과를 나타내었다. 그림을 보면 약 68°C 에서 T_g 를 확인할 수 있는데 이것은 문헌에서 보고된 값과 유사한 결과이다.¹⁵⁾ 한편 이 값은 일반적인 polystyrene의 T_g 인 100°C 보다 낮으며, cyclic carbonate의 존재에 의한 자유부피증가 및 고분자의 유동성 증가가 원인으로 생각된다. 다음으로 합성된 고분자를 이용한 이온전도도 측정을 실시하였다. 고분자 전해질은 고분자 기질에 리튬염을 도입하여 제조할 수 있다. 하지만, 본 실험에서 합성한 poly(VBCE)

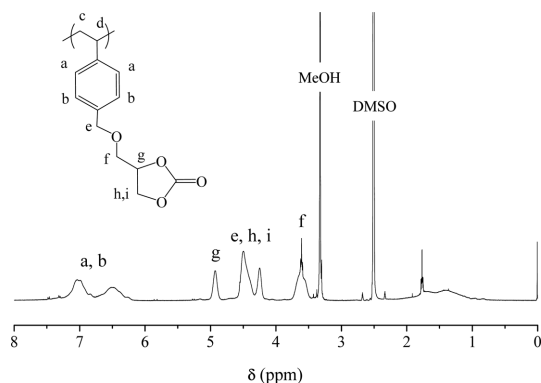


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly(VBCE) in $\text{DMSO-}d_6$.

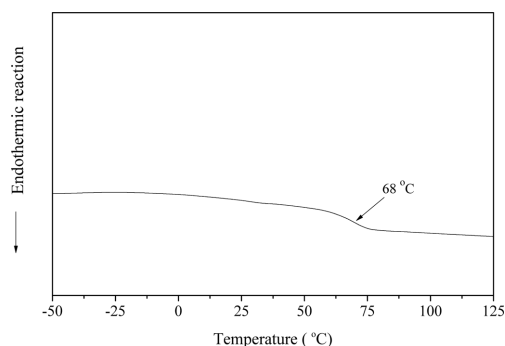


Fig. 5. DSC curve of poly(VBCE) measured at a scan rate of $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

는 T_g 가 68°C 로서 상온에서 유리상태의 물성을 가지고 있다. 따라서 poly(VBCE) 자체를 이용한 전해질 제조는 바람직하지 않으며, 부드러운 고분자와의 블렌드를 통하여 의미있는 고분자 전해질로 평가할 수 있을 것이다. 이를 위하여 본 실험에서는 고분자 전해질 합성에 많이 사용되는 단량체인 PEGMA와의 블렌드를 제조하였으며 조성을 Table 1에 나타내었다. 블렌드에 사용된 PEGMA에는 ethylene oxide (EO)기가 9개 존재하는데, $[\text{EO}]:[\text{Li}]$ 비율을 9:1로 고정하기 위해 PEGMA와 LiClO_4 를 2.1 mmol로 동일하게 도입하고, poly(VBCE)의 양을 0.04, 0.13 mmol(단량체인 VBCE 기준, PEGMA 대비 각각 1.9, 5.8 mol%에 해당함)로 변화시켜 조성이 다른 전해질로 제조하였다. Fig. 6은 상온에서 측정한 각 시료의 impedance spectra를 보여주고 있는데, poly(VBCE)의 첨가량이 증가할수록 저항이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 cyclic carbonate가 도입될수록 리튬이온의 전도가 불리하게 된다는 의미로 해석할 수 있는데, 실제 poly(VBCE)가 전혀 도입되지 않은 B-1 시료가 가장 작은 저항을 보여주고 있다. 이렇게 측정된 impedance를 이용하여 이온전도도를 계산하였으며 온도에 대한 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 앞에서 언급한 것처럼 블렌드 고분자 전해질의 이온전도도는 조성에 따라 크게 변화하는 결과를 보여주고 있는데, 전 온도구간에서 poly(VBCE)의 함량이 증가할수록 이온전도도가 감소하고 있다. 특히 상온의 경우, poly(VBCE)가

Table 1. Compositions for Polymer Electrolytes

Run	PEGMA		poly(VBCE)		LiClO_4 mmol
	g	mmol	g	mmol	
B-1	1.0	2.1	-	-	2.1
B-2	1.0	2.1	0.01	0.04	2.1
B-3	1.0	2.1	0.03	0.13	2.1

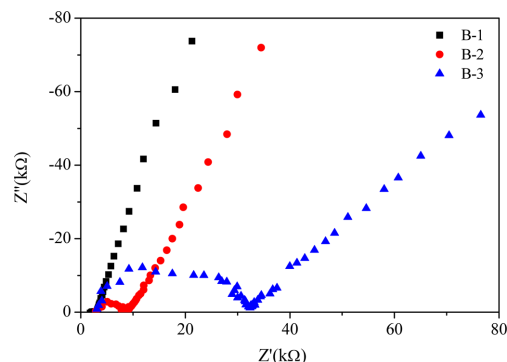


Fig. 6. AC impedance spectra of polymer electrolytes measured at 25°C .

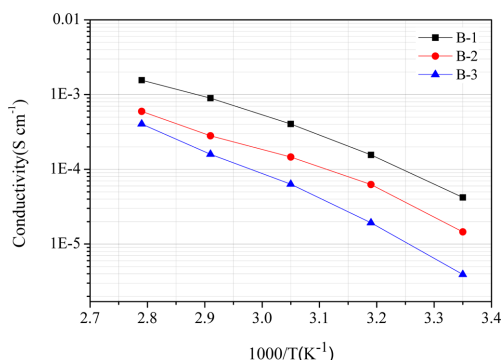


Fig. 7. Temperature dependent ionic conductivity of polymer electrolytes.

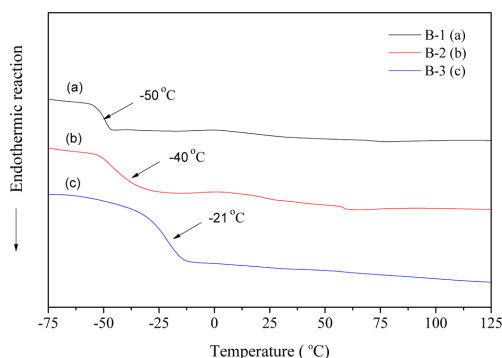


Fig. 8. DSC curves of polymer electrolytes blended with PEGMA at a scan rate of 20 °C min⁻¹.

0.04, 0.13 mmol 도입된 블렌드의 경우 각각 1.45×10^{-5} , $3.93 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도가 관찰되었다. 결과적으로 poly(VBCE)가 도입되지 않은 B-1에서 가장 높은 $4.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 상온 이온전도도가 얻어졌다. 이러한 결과는 리튬이온의 배위가 유리하다고 판단되는 cyclic carbonate의 존재가 오히려 리튬이온의 이동을 방해하는 효과를 가진다는 것을 의미한다. 일반적으로 액체 전해액의 경우, cyclic carbonate는 리튬이온을 용매화시켜 전극간 이동이 가능하도록 하는 전달자 역할을 할 것으로 기대되지만 고분자전해질에서는 다른 효과를 생각해야 할 것이다. 이를 확인하기 위하여 블렌드된 각 전해질의 DSC를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Poly(VBCE)는 상대적으로 도입된 양이 많지 않기 때문에 T_g 가 보이지 않지만, PEGMA의 T_g 는 명확하게 관찰된다. B-1의 경우 관찰되는 T_g 는 PEGMA 자체의 값으로 -50°C에서 확인된다. 하지만, poly(VBCE)가 0.04, 0.13 mmol로 도입된 경우, PEGMA의 T_g 는 각각 -40°C, -21°C로 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉, poly(VBCE)의 도입이 PEGMA의 T_g 를 증가시키는 효과가 있는 것이다. 이것은 극

성이 강한 cyclic carbonate가 PEGMA에 존재하는 EO기와의 배위를 통해 고분자사슬의 움직임을 방해하기 때문으로 해석될 수 있다. 고분자전해질에서의 T_g 증가는 기질에 대한 유동성 감소와 리튬이온 이동성의 저하로 연결되기 때문에, 결과적으로 낮은 이온전도도가 얻어지게 된다. 만약 cyclic carbonate가 액체 분자의 형태로 존재한다면 이러한 효과는 없지만, 고분자 사슬의 일부분으로 존재할 경우, 예상되는 현상으로 이해될 수 있다. 따라서 cyclic carbonate를 함유하는 우수한 이온전도성의 고분자전해질을 제조하기 위해서는 기질의 유동성을 저해하지 않는 구조로 설계하거나, T_g 가 낮은 분자구조로 합성해야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 cyclic carbonate구조를 가지는 styrene 유도체, VBCE를 GC와 CMS의 Williamson 반응으로 합성 가능함을 보여주었고, 일반적인 라디칼 중합을 통하여 고분자합성도 성공적으로 진행될 수 있었다. 얻어진 poly(VBCE)는 몇 가지 조성으로 PEGMA와의 블렌드를 통해 상온 유동성 고분자전해질로 제조되었으며 이온전도도에 미치는 영향을 평가하였다. 흥미롭게도, 고분자전해질에서 VBCE의 첨가량이 PEGMA 대비 1.9, 5.8 mol%로 증가할수록 상온 이온전도도가 각각 1.45×10^{-5} , $3.93 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로 감소하였으며 PEGMA의 T_g 는 각각 -40°C, -21°C로 증가하였다. 고분자전해질에서 T_g 의 증가는 사슬의 유동성을 제한하는 중요한 변수이기 때문에 본 연구에서 밝혀진 이온전도도 감소에 대한 직접적 원인으로 사료된다. 결과적으로 액체전해액에서 우수한 이온전도 특성을 발현하는 cyclic carbonate가 고분자 기질 내에 고정되면, 주변에 존재하는 이온전도특성 기질의 움직임을 저해시킬 가능성이 크며, 이를 극복할 수 있는 분자구조의 설계가 필요함을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0007056).

References

1. C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2nd ed, Wiley-VCH, Weinheim (1988).
2. J. Li, C. Daniel and D. Wood, "Materials processing for lithium-ion batteries" *J. of Power Sources*, **196**, 2452 (2011).

3. J. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable Li batteries" *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2010).
4. G. Rokicki, "Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers" *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 259 (2000).
5. G.-A. Nazri and G. Pistoia, 'Lithium Batteries Science and Technology' 574, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
6. M. Yoshio, R. Brodd, and A. Kozawa, 'Lithium-ion Batteries' 413, Springer, New York (2009).
7. J. MacCallum and C. Vincent, 'Polymer Electrolyte Reviews-1' 69, Elsevier Applied Science, New York (1987).
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. 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).
11. 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).
12. P. Jannasch, 'Ion conducting electrolytes based on aggregating comblike poly(propylene oxide)' *Polymer*, **42**, 8629 (2001).
13. H. Katz, "Preparation of soluble poly(carbonyldioxyglyceryl methacrylate)" *Macromolecules*, **20**, 2026 (1987).
14. N. Kihara, T. Endo, "Synthesis and reaction of polymethacrylate bearing cyclic carbonate moieties in the side chain" *Makromol. Chem.*, **193**, 1481 (1992).
15. T. Miyata, K. Matsumoto, T. Endo, S. Yonemori, 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).
16. T. Nishikubo, A. Kameyama, 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).
17. X. Haung, X. Ma, J. Gao, B. Tan, K. Yang, G. Wang, Z. Deng, "Preparation, characterization, conductivity studies of novel solid polymer electrolytes based on blend of poly (AN-co-VEC) and EVA" *Solid State Ionics*, **215**, 7 (2012).
18. S. Kim, Y. Kim, H. Lee, D. Yoon, B. Song, "Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification" *J. of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **49**, 75 (2007).
19. S. Benyahya, M. Desroches, "Synthesis of glycerin carbonate-based intermediates using thiol-ene chemistry and isocyanate free polyhydroxyurethanes therefrom" *Polymer Chemistry*, **2**, 2661 (2011).