

梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的合成及结构与性能*

王书会 颜红侠** 马晓燕** 黄 韵 张启路

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 用自制的甲基丙烯酸甲酯和马来酸酐的共聚物 P(MMA-co-MAh) 为反应物, 聚乙二醇单甲醚(PEGME) 为接枝单体, 合成了梳状 P(MMA-co-MAh) 共聚物多缩乙二醇酯(P(MMA-co-MAh)-g-MPEG). 采用傅立叶红外光谱(FIR)、核磁共振(NMR) ^{13}C 谱、 ^1H 谱以及 ^1H , ^{13}C -COSY 谱对所合成的梳状共聚物结构进行表征. 热失重分析(TGA) 和示差扫描量热法(DSC) 对所合成的共聚物的物理性能进行了分析. FTIR 及 NMR 结果表明, 聚乙二醇单甲醚通过酯化反应接枝到 P(MMA-co-MAh) 共聚物上, 形成以 MMA/MAh 共聚物为主链, 聚乙二醇单甲醚为侧链的梳状共聚物, 其在马来酸酐上的接枝率大约为 20%. 热性能分析结果表明, 合成的梳状共聚物热分解温度与共聚物 P(MMA-co-MAh) 的分解温度相差不大, 接枝后的梳状共聚物也具有高的热稳定性, 起始热分解温度在 325.9℃ 左右, 且该梳状共聚物具有两个玻璃化转变温度, 一个是由于侧链的玻璃化转变引起的, 温度为 32℃ 左右; 一个是主链的玻璃化转变引起的, 温度为 120℃ 左右. 在主链玻璃化转变温度以下, 侧链是可以移动的, 有利于活性物质和离子等在聚合物基体中的扩散和迁移.

关键词 P(MMA-co-MAh), 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物, 聚乙二醇单甲醚

梳状聚合物是一种很有价值的聚合物材料, 可以通过接枝在共聚物的侧链上引入具有特殊性能的官能团或聚合物链段, 得到具有特殊性能的梳状聚合物, 因此, 广大研究工作者将梳状聚合物用在电池中的聚合物电解质、分散体系或乳液体系的稳定剂、抗静电物质、药物载体等领域的研究上.

甲基丙烯酸甲酯(MMA) 是合成树脂、油漆涂料、胶粘剂工业和医用高分子材料的重要原料. 以其为单体的聚合物(PMMA) 制品具有良好的透气性、防水性和耐候性, 除用在高层建筑和交通工具的安全玻璃外, 在照明器材、光学仪器、光纤等高科技产品中的应用也日趋广泛. 近年来, 研究发现 PMMA 作为凝胶聚合物电解质基体材料, 由于与增塑剂具有好的相容性, 能够包容较多的液体电解质, 具有高的离子电导率, 且 PMMA 系列凝胶电解质(GPE) 对锂电极有较好的界面稳定性, 与金属锂电极的界面阻抗低^[1,2], 因此在此领域得到广泛的研究. 但是, PMMA 类 GPE 中较多的增塑剂使其机械强度降低、且热稳定性较差、 Li^+ 离子迁移数偏低(正离子迁移数一般不超过 0.5)、难以与电极充分接触^[3], 影响了其进一步应用. 目前, 对 PMMA 类 GPE 的改性主要通过共混、共聚、

交联、接枝以及添加纳米粒子对其基体进行改性^[4~8]. 其中, 将 MMA 与另外一种单体共聚, 是提高 PMMA 凝胶聚合物电解质综合性能的有效方法之一. 我们在前期制备的以共聚物 P(MMA-co-MAh) 为基体的 GPE, 相对于纯 PMMA 凝胶电解质体系^[8], 热稳定性和成膜性能均得到提高, 但其高的玻璃化转变温度, 使得共聚型 GPE 的电导率较纯 PMMA 凝胶体系低. 根据文献报道发现在马来酸酐/乙烯基共聚物如苯乙烯/马来酸酐共聚物、马来酸酐/醋酸乙烯酯共聚物、马来酸酐/乙烯基甲醚交替共聚物、乙烯/马来酸酐共聚物上引入聚乙二醇单甲醚(PEGME), 形成梳状共聚物, 由于梳状共聚物上存在低玻璃化转变温度的链段, 这个低温的玻璃化转变, 有利于提高聚合物电解质的离子电导率^[9~13]. 基于此, 利用分子设计理论, 设计在侧链上引入柔性低聚物, 合成一种以 MMA 和 MAh 共聚物为主链, 以聚乙二醇单甲醚为侧链的新型梳状甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯聚合物(P(MMA-co-MAh)-g-PEGME), 这种梳状聚合物合成目前在国内外鲜见报道. 另外, 此类梳状聚合物电解质中, PEGME 结构中的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基团的聚合度以及 PEGME 在马来酸酐/乙烯基共聚物上的接枝率对梳状聚合物的

* 2007-11-27 收稿, 2008-01-15 修稿. 陕西省自然科学基金(基金号 2005B23)、国家自然科学基金(基金号 20674062)和教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-06-0880)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn; hongxiayan@nwpu.edu.cn

性能影响较大,这种影响可以反应到聚合物电解质的性能上.为此,在我们前期合成的甲基丙烯酸甲酯与马来酸酐共聚物上,通过两步酯化反应,引入聚合度为 7、分子量为 350 的 PEGME,并采用傅立叶红外光谱 (FTIR)、核磁共振 (MNR) 的 ^{13}C 谱以及 ^1H -COSP 谱对其结构进行了详细的表征,研究了该梳状聚合物的物理性能,通过分析核磁共振的普通 ^{13}C -NMR 谱结合 DPTE-135°,以及 ^1H -COSP 谱可以得到梳状共聚物中各个的碳原子的化学位移 δ ,还可以通过 ^{13}C -NMR 中 C 原子特征峰的峰面积计算出乙烯氧基团在马来酸酐基团上的接枝率.这种树状聚合物结构的详细表征可为下一步研究聚合物结构与凝胶聚合物电解质性能的关系奠定基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐共聚物 (P(MMA-co-MAh)), $M_w = 6.675 \times 10^4$, MMA:MAh 的摩尔比为 8:1 聚乙二醇单甲醚 ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$), 平均分子量为 350, 工业品 硫酸二甲酯, 分析纯, 北京化学试剂公司 对甲苯磺酸, 上海山浦化工有限公司, 干燥后使用 丁酮, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司, 用前经 0.5 nm 分子筛去水处理; 甲醇, 分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司, 用前经 0.5 nm 分子筛去水处理 甲苯, 分析纯, 天津市津北精细化工有限公司, 用前经 0.5 nm 分子筛去水处理 石油醚, 分析纯, 天津市百世化工有限公司.

FTIR 分析采用 WQR-310 傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) (北京第二光学仪器厂), 测试前先对仪器进行本地扫描校正; ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR 和 ^1H -COSP 测试采用 DMSO 作溶剂, AV500 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司), 在温度为 298 K 下测定; TGA 测定采用 Q600 型热失重分析仪 (TGA) (美国 TA 公司), 升温速率 10 K/min, 温度范围为室温 ~ 550°C, 氮气气氛; DSC 测试采用 Q1000 型差示扫描量热仪 (美国 TA 公司), 扫描速度 10 K/min, 温度范围为 -50 ~ 200°C, 氮气气氛.

1.2 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的合成

梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 聚合物的制备过程包含两步酯化反应, 首先以摩尔比为 1:2 称取反应单体 P(MMA-co-MAh) 和 PEGME, 加入一

定量的丁酮溶解, 然后加入微量对甲苯磺酸催化剂, 混合后置于三口反应瓶中, 氮气保护下, 在 80°C 下恒温搅拌反应 24 h. 当反应结束后, 采用减压蒸馏的方法将反应溶剂丁酮全部蒸馏出来, 加入 300 倍过量的甲醇, 微量硫酸二甲酯催化剂, 氮气保护下, 在 60°C 下恒温搅拌反应 24 h. 当反应结束后, 脱去甲醇即得到粗产物. 采用丁酮为溶剂, 甲苯为沉淀剂对粗产品重沉淀, 一般需要反复溶解重沉淀 3 次, 即可得到白色橡胶状梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物, 将其在室温下干燥至恒重, 最后将所得产物分别用石油醚和 80°C 去离子水反复冲洗, 在 40°C 真空烘箱中干燥 24 h 后得到白色粉末状梳状共聚物.

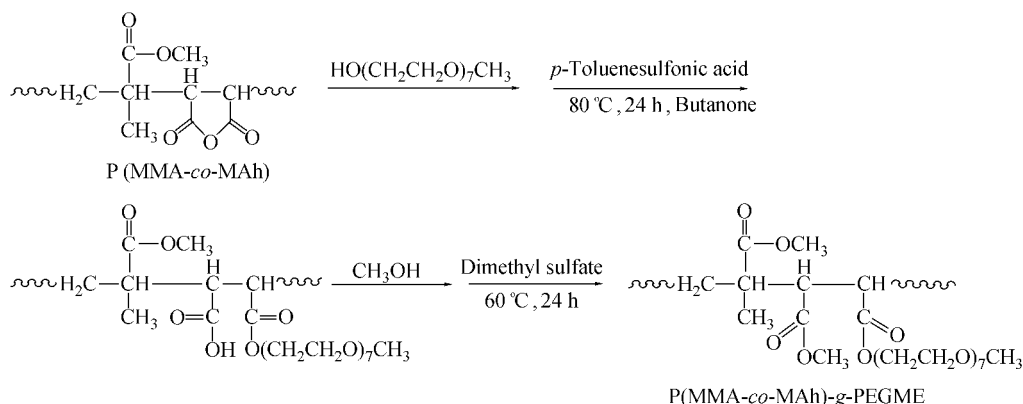
2 结果与讨论

2.1 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的合成

关于在马来酸酐/乙烯基共聚物上接枝 PEGME, 已有研究工作者在此方面做了研究, 由于 PEGME 中掺杂有少量不易除去的二元醇, 在反应过程中, 易发生交联形成凝胶, 成为该反应的一个难点. 为了克服这个难点, 采用不同的反应条件, 如不加任何溶剂和催化剂; 用二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 不加入催化剂; 同时加入溶剂和催化剂^[9-13,14], 合成此类梳状共聚物. 虽然在上述的反应条件下都能得到以马来酸酐共聚物为主链, PEGME 为侧链的梳状聚合物, 但比较这 3 种反应条件, 我们认为在加入溶剂的稀溶液中反应, 马来酸酐各分子链间产生了一定的距离, 可以有效避免凝胶的形成. 因此, 本文采用既加入溶剂又加入催化剂的方法合成梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物. 丁酮是共聚物 P(MMA-co-MAh) 的良好溶剂, 采用丁酮做反应介质, 反应物溶解性好, 溶液澄清, 在整个反应过程中没有出现凝胶的想象.

第一步酯化反应完毕后, 减压抽去丁酮溶剂, 加入甲醇以除去第一步酯化反应后没有反应的羧酸, 生成酯类聚合物. 第二步酯化反应后, 得到的梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物呈白色橡胶状固体, 具体合成路线见示意图 1.

由于丁酮是梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的良溶剂, 因此, 在两步酯化反应结束后, 选用丁酮为溶剂, 甲苯为沉淀剂对所得的粗产物进行反复沉淀, 一般需沉淀 3 次, 得到白色橡胶状



Scheme 1 The synthesis process of P(MMA-co-MAh)-g-PEGME comb-like copolymer

固体,在常温下干燥后,将所得固体再分别用石油醚和 80℃去离子水洗 3 次,在 110℃的真空烘箱中干燥 24 h 后,得到白色粉末状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 梳状共聚物。

2.2 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的红外表征

聚乙二醇单甲醚和甲醇依次与共聚物 P(MMA-co-MAh)在溶液中发生两度酯化后,共聚物 P(MMA-co-MAh)结构中的酸酐通过酯化反应生成酯类,在红外光谱上表现为酸酐的特征峰消失。图 1 中曲线 a 为 P(MMA-co-MAh)共聚物的 FTIR 谱图,曲线 b 为接枝后的梳状聚合物 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 的 FTIR 谱图。可以看出,接枝后马来酸酐的特征峰即 1851 cm^{-1} 和 1786 cm^{-1} 处共聚物酸酐中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰,950 cm^{-1} 五元环状酐($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的振动吸收峰全部消失,表明酸酐已完全转化。1152 cm^{-1} 处出现醚($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的吸收峰,应该为接枝链段上的醚的吸收峰,表明聚乙二醇单甲醚已经接枝到共聚

物 P(MMA-co-MAh)上。另外 1106 cm^{-1} 附近没有出现聚醚峰,1710 cm^{-1} 处没有出现没有反应完全的一 COOH 的特征吸收峰,表明 P(MMA-co-MAh)共聚物经过酯化反应后,其中的酸酐已经全部转化为酯类产物,且经过纯化后,产物中已不存在聚乙二醇单甲醚单体。

2.3 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的 NMR 表征

为了进一步表征梳状 P(MMA-co-MAh)-g-MPEG 共聚物的结构,对其 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR 以及 H,C-COSP 光谱进行分析。图 2 为梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图,其中曲线 a 为 DEPT-135° 碳谱,曲线 b 为普通的去偶碳谱。根据 DEPT-135° 原理,伯碳和叔碳的峰形向上,仲碳的峰形向下,季碳不出峰,结合共聚物的去偶碳谱,得到最低场的信号(δ_{C} 170 ~ 178)为羰基中的季碳,即共聚物中的 $\text{C}_6/\text{C}_8/\text{C}_{10}$,另外一个季碳出现在 δ_{C} 43 ~ 45,应为共聚物中的 C_2 ;最高场的 δ_{C} 16 ~ 19 为伯碳,即共聚物中的 C_5 。

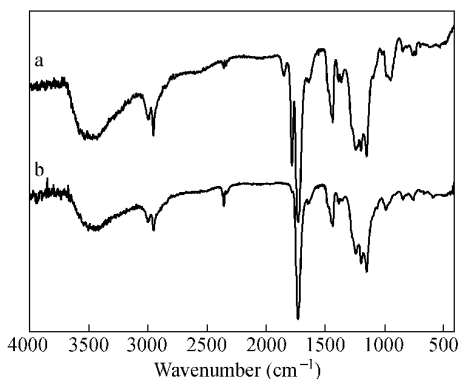


Fig. 1 The FTIR spectra of polymer
a) P(MMA-MAh) copolymer; b) P(MMA-co-MAh)-g-PEGME copolymer

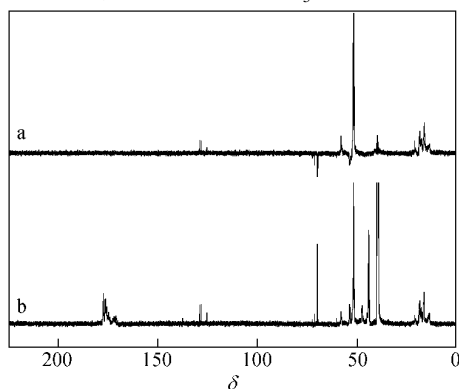


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of P(MMA-co-MAh)-g-PEGME copolymer in DMSO at 298 K
a) DEPT-135° spectrum; b) Common spectrum

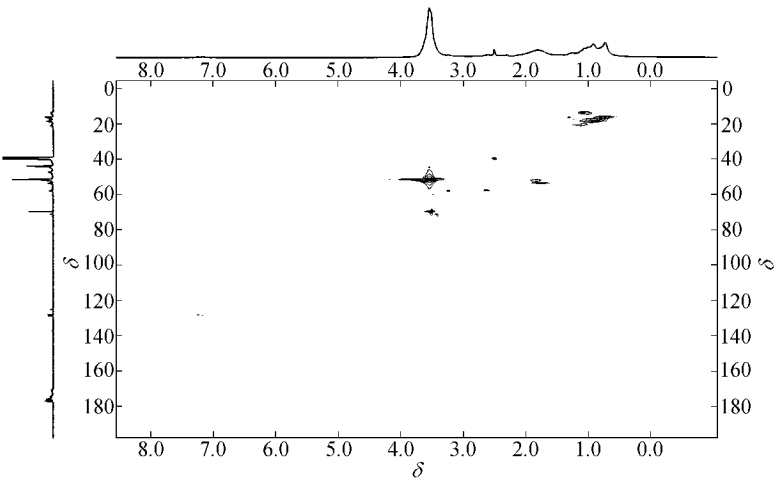
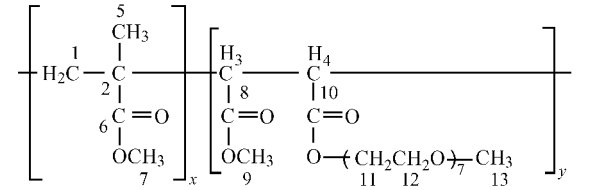


Fig. 3 ^1H , ^{13}C -COSP spectrum of P(MMA-co-MAh)-g-PEGME copolymer in DMSO at 298 K

梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物中其他碳原子的归属可以通过 ^1H , ^{13}C -COSP 得到指派, 在 ^1H , ^{13}C -COSP 谱图中, 相邻的 ^1H 核和 ^{13}C 核直接相关. 因此, 通过 ^1H 核的化学位移, 在 ^1H , ^{13}C -COSP 谱图中可以得到与 ^1H 直接相连的 ^{13}C 核的化学位移. 首先, 通过前期研究的共聚物 P(MMA-co-MAh) 的 ^1H -NMR, 通过分析我们可以直接得到梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物结构中的 5 种氢的化学位移归属. $\text{H}_7/\text{H}_9/\text{H}_{13}/\text{H}_{11}/\text{H}_{12}$ 为 δ_{H} 3.3 ~ 3.8; H_3/H_4 为 δ_{H} 2.3 ~ 3.2; H_1 为 δ_{H} 1.6 ~ 2.2; H_5 为 δ_{H} 0.8 ~ 1.5. 图 3 为梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的 ^1H , ^{13}C -COSP 谱图, 通过 ^1H 核和与其直接相连的 ^{13}C 核关联起来, 组成的二位谱图, 从氢核的化学位移我们得到与其直接相连的碳的化学位移归属. $\text{C}_7/\text{C}_9/\text{C}_{13}$ 为 δ_{C} 51 ~ 53, $\text{C}_{11}/\text{C}_{12}$ 为 δ_{C} 69 ~ 72, C_3/C_4 为 δ_{C} 57 ~ 59, C_1 为 δ_{C} 53.6, C_5 为 δ_{C} 16 ~ 19.



Scheme 2 Structural formula of comb-like copolymer ($x:y \approx 8:1$)

通过上述分析, 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物中 ^{13}C 的化学位移指派如下 (见图 4). C_5 为 δ_{C} 16 ~ 19; $\text{C}_7/\text{C}_9/\text{C}_{13}$ 为 δ_{C} 51 ~ 53. 两种 $-\text{CH}_2-$, 其中 $\text{C}_{11}/\text{C}_{12}$ 为 δ_{C} 69 ~ 72; C_1 为 δ_{C} 53.6. 季碳 $\text{C}_6/\text{C}_8/\text{C}_{10}$ 为 δ_{C} 170 ~ 178; C_2 为 δ_{C} 43 ~ 45; δ_{C} 为

125、128、129、137 处应该为杂质甲苯中苯环上碳原子的峰. 另外, 根据核磁谱图 (图 4), 通过峰面积与共振核数目成比例的原则, 通过公式 (1) 可以计算出梳状共聚物中 MAh 与 PEGME 链段的摩尔比大约为 1:0.2, 从而可以估计出 PEGME 在马来酸酐上的接枝率大约为 20% 左右.

$$\frac{A_1/2}{A_2/14} = \frac{X}{Y} \tag{1}$$

式中, A_1 为 C_3 、 C_4 特征峰的峰面积; A_2 为 C_{11} 、 C_{12} 特征峰的峰面积; X 为 MAh 链段的摩尔分数; Y 为 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7$ 链段的摩尔分数.

综合对梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的 FTIR 和 ^{13}C -NMR 分析可知, 合成的树状共聚物为目标产物甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯结构如示意图 2 所示.

2.4 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物的 TGA 分析

作为凝胶聚合物电解质基材的热塑性树脂, 必须具有优异的高温稳定性, 使其能在更宽的温度范围内使用. 前期合成的无规共聚物 P(MMA-co-MAh) 相比 PMMA, 具有高的热稳定性, 以共聚物 P(MMA-co-MAh) 为主链, 通过酯化反应, 在其侧链上引入 PEGME 后, 形成梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物后, 通过分析比较接枝前后的热失重分析 (如图 5), 可以看出生成的梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物与共聚物 P(MMA-co-MAh) 相比, 热稳定性变化不是很大, 梳状共聚物的最大失重温度为 357.69 $^{\circ}\text{C}$, 说明裂解产物在 357.69 $^{\circ}\text{C}$ 失重率最大, 与共聚物 P(MMA-co-MAh) 最大失重温度 349.17 $^{\circ}\text{C}$ 相比, 梳

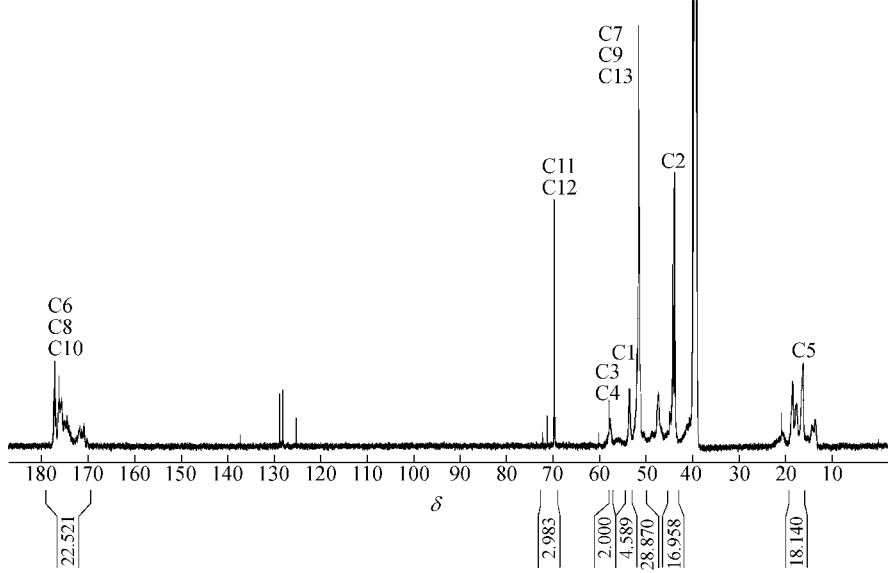


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ copolymer in DMSO at 298 K

状共聚物 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ 在较高的温度下达到最大失重,表明梳状 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ 共聚物这个阶段的裂解产物相比共聚物 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})$ 有相对稳定的成分. 图 6 为梳状 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ 共聚物的 TGA 曲线,从热失重曲线上可以看到在温度 220℃ 以前的有一个失重率 7.74% 的失重,其起始失重温度为 182.5℃,结合共聚物 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})$ 的热失重曲线(如图 5),我们认为此时的热失重应与聚合物无关,可能是由于聚合物中的溶剂逸出所产生的(如甲苯其沸点为 110.6℃),这部分杂质的存在对制备凝胶聚合物电解质具有一定的影响,因此要作为聚合物电解质基体使用,还需对其做进一步的纯化. 另外一个较大的失重出现在温度 270 ~ 443℃ 之间,起始热分解温度为 325.9℃,最大失重温度为 357.69℃,总失重率为 86.37%,认为此时的热失重是由于梳状聚合物的热分解所

致,梳状 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ 聚合物的起始热分解温度在 325.9℃ 左右,具有高的热分解温度.

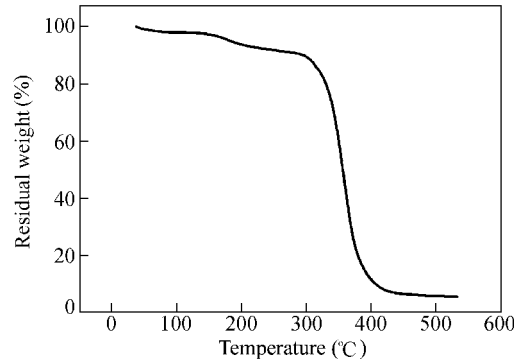


Fig. 6 The TGA curves of $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ polymer

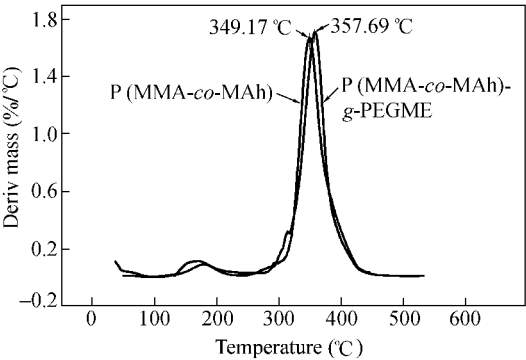


Fig. 5 The TGA curves of $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})$ and $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ copolymer

2.5 梳状 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ 共聚物的 DSC 分析

玻璃化转变温度 (T_g) 是表征聚合物链段运动能力的重要参数,与聚合物的结构有关,在玻璃化转变前,聚合物处于玻璃态,聚合物链段几乎不发生运动;在玻璃化转变以上,聚合物处于高弹态,聚合物链段的运动能力好. T_g 越低,聚合物链段的运动能力越好,聚合物电解质的电导率越高. 我们前期合成的共聚物 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})$,具有高的玻璃化转变温度,导致以共聚物 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})$ 为基体的凝胶体系电导率较低. 图 7 是梳状 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ 共聚物的 DSC 曲线图. 从 DSC 曲线上可以看到梳状 $\text{P}(\text{MMA-co-MAh})\text{-g-PEGME}$ 共聚物的玻璃化转变温度在 325.9℃ 左右,具有高的热分解温度.

MAh)-g-PEGME 共聚物存在两个玻璃化转变温度,一个在室温(32℃左右),归属为共聚物侧链的玻璃化转变,一个在 120℃ 左右,与前期研究的 P(MMA-co-MAh) 共聚物的玻璃化转变温度为 121.30℃ 相对比,认为 120℃ 左右的玻璃化转变应该归属为聚合物主链的玻璃化转变. 梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物主链的玻璃化转变温度相比共聚物 P(MMA-co-MAh),玻璃化转变温度有所减低,可能是由于 P(MMA-co-MAh) 发生酯化反应后,共聚物中的五元环打开,降低了链段的刚性.

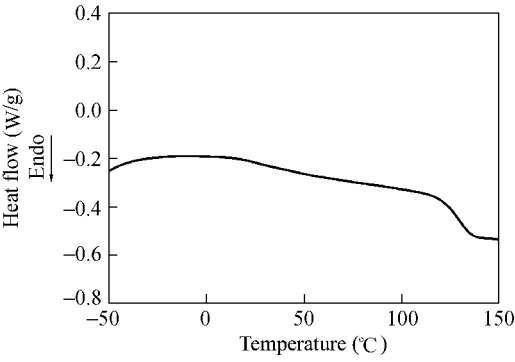


Fig. 7 The DSC curve of P(MMA-co-MAh)-g-PEGME copolymer

该梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物存在两个玻璃化转变,分别对应着主链和侧链的转变,这是梳状共聚物体系的独特之处,在主链的玻

璃化转变温度以下和室温时,侧链是可以运动的,有较大的活动性,有利于电活性物质和离子等在聚合物基体中的扩散和迁移.同时从 DSC 图上可见,从 -50 ~ 150℃ 范围内无结晶熔融峰和其他峰出现,表明该梳状共聚物为非晶的无定形共聚物.

3 结论

将分子量 350 的聚乙二醇单甲醚和甲醇依次与共聚物 P(MMA-co-MAh) 在溶液中发生两度酯化,合成梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物,合成的共聚物与设想结构一致,且 PEGME 在马来酸酐上的接枝率大约为 20%. 与前期制备的共聚物 P(MMA-co-MAh) 相比,梳状聚合物 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 的热分解温度变化不大,起始热分解温度为 325.9℃ 左右,具有较高的热稳定性;且梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物有两个玻璃化转变温度,一个在室温左右,对应于侧链的玻璃化转变,有利于室温时电活性物质和离子等在聚合物基体中的扩散和迁移,从而使得聚合物电解质的电导率得到提高;另一个在 120℃ 左右,对应于梳状共聚物主链的玻璃化转变,主链的玻璃化转变与共聚物 P(MMA-co-MAh) 相比,玻璃化转变温度有所降低,但相差不大,有利于保持高的热稳定性.关于以梳状 P(MMA-co-MAh)-g-PEGME 共聚物为基体的凝胶聚合物电解质制备与性能,我们将在后期的工作中做进一步的研究.

REFERENCES

1 Agnihotry S A, Nidhi, Pradeep, Sekhon S S. Solid State Ionics, 2000, 136-137: 573 ~ 576

2 Vondrák J, Sedlářiková M, Velická J, Klápště B, Novák V, Reiter J. Electrochim Acta, 2001, 46: 2047 ~ 2048

3 Li Zhongyang (李忠阳), Dai Xiaobing (戴晓兵), Fu Renjun (付人俊), Chen Hongzheng (陈红征), Wang Mang (汪茫). Funct Mater (功能材料), 2004, 35 (Suppl): 2057 ~ 2061

4 Kang D W, Kim D W, Jo S I, Sohn H J. J Power Sources, 2002, 112: 1 ~ 7

5 Wang Zhanliang (王占良), Tang Zhiyuan (唐致远). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (6): 847 ~ 850

6 Wang Zhanliang (王占良), Tang Zhiyuan (唐致远), Geng Xin (耿新), Xue Jianjun (薛建军). Acta Phys Chem Sin (物理化学学报), 2002, 18 (3): 272 ~ 275

7 Hou X P, Siow K S. Polymer, 2000, 41: 8689 ~ 8696

8 Huang Yun (黄韵), Ma Xiaoyan (马晓燕), Liang Guozheng (梁国正), Chen Fang (陈芳), Qu Xiaohong (屈小红). J Chin Ceram Soc (硅酸盐学报), 2006, 34 (4): 465 ~ 469

9 Qi Li (齐力), Lin Qingyun (林青云), Jing Xiabin (景遐斌), Wang Fosong (王佛松). J Func Polym (功能高分子学报), 2000, (3): 265 ~ 270

10 Yu Yanlei (俞燕蕾), Zong Huijuan (宗惠娟). Chinese J Appl Chem (应用化学), 1997, 14 (2): 24 ~ 27

11 Ding L M. Polymer, 1997, 38: 4267 ~ 4273

12 Qi Li (齐力), Lin Qingyun (林青云), Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1995, (4): 459 ~ 463

13 Qi L, Lin Q Y, Wang F S. Solid State Ionics, 1998, 109: 145 ~ 150

14 Hou S S, Kou P L. Polymer, 2001, 42: 2387 ~ 2394

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMB-LIKE COPOLYMER P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME

WANG Shuhui, YAN Hongxia, MA Xiaoyan, HUANG Yun, ZHANG Qilu

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract In order to improve the ionic conductivity of the poly(methyl methacrylate-*co*-maleic anhydride) (P(MMA-*co*-MAh))-based gel polymer electrolytes, the poly(ethylene glycol) methyl ether chains were introduced in the side of P(MMA-*co*-MAh) binary copolymer to prepare comb-like poly(methyl methacrylate-*co*-maleic anhydride)-*g*-poly((ethylene glycol) methyl ether) (P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME) copolymer. The comb-like copolymer P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME was synthesized through two esterification reactions. The esterification of P(MMA-*co*-MAh) with PEGME at first in butanone, then injecting a definite volume of *p*-toluenesulfonic acid into the reaction mixture under a flow of nitrogen. The mixture was stirred continuously for 24 h at 80°C. After the reaction was complete, solvent in the mixture was then removed. An excess amount of methyl alcohol and definite volume of dimethyl sulphate were added to the residue so as to thoroughly endcap the unreacted carboxyl groups. The reaction proceeded with continuous stirring for another 24 h at 60°C. The methyl alcohol in the reaction mixture was then removed. The crude product was purified by butanone/toluene reprecipitation, and dried at room temperature. Further more, the product must be purified three times using petroleum ether and de-ionized waters at 80°C to get the purified product. The purified product was dried in a vacuum oven to remove the trapped solvent at 40°C for 24 h. The final product is white power. The structure of the comb-like copolymer was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which showed that the characteristic absorption of C=O in anhydride at 1851 cm⁻¹ and 1786 cm⁻¹ disappeared, and the absorption of a saturated cyclic five-member anhydride (O=C—O—C=O) also disappeared. While a strong characteristic absorption of an ether group at 1152 cm⁻¹ is shown. This is an evidence that appreciable amount of the anhydride has been esterified and the product is an ester of poly(ethylene glycol) mono. The structure of P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME polymer was further examined by ¹³C-NMR, ¹H-NMR and H,C-COSP spectra. The FTIR and NMR spectra indicated that the comb-like P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME copolymer was successful synthesized. The thermal properties of P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The TGA indicated that the thermal stability of P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME polymer was littler lower than that of P(MMA-*co*-MAh) copolymer. The decomposition temperature of the comb-like polymer P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME is 325.9°C. The thermal stability of comb-like P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME copolymer and the P(MMA-*co*-MAh) copolymer are both better than that of the pure PMMA polymer. The DSC curves showed that the comb-like polymer P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME had two glass transition temperatures (*T_g*), the one glass transition of the main-chains, which was at around 120°C, and the other was about 32°C, which can be considered as the glass transition of the side-chains. The side-chains can move at room temperature, which will help to transfer and expand the electro active material.

Keywords P(MMA-*co*-MAh), Comb-like P(MMA-*co*-MAh)-*g*-PEGME copolymer, Poly(ethylene glycol) mono methyl ether