

MMA/MAh 共聚物的合成及其凝胶聚合物电解质性能^{*}

王书会 颜红侠^{**} 马晓燕^{**} 黄 韵

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 从聚甲基丙烯酸甲酯型凝胶聚合物电解质存在的问题出发,设计制备一种甲基丙烯酸甲酯/共聚马来酸酐型凝胶聚合物电解质.采用溶液聚合法,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲基丙烯酸甲酯(MMA)、顺丁烯二酸酐(MAh)为单体,其 MMA 与 MAh 单体摩尔配比为 1:1,合成了 P(MMA-co-MAh) 共聚物.采用凝胶色谱(GPC)、傅立叶红外光谱(FTIR)、核磁共振(MNR)、示差扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)、X-射线衍射分析(XRD)对所合成共聚物的结构进行了表征.结果表明,合成的共聚物为无规非晶型聚合物,其数均分子量 M_n 为 6.40×10^4 ,共聚物中 MMA 与 MAh 链段摩尔比大约为 8:1,热分解温度为 300℃,玻璃化转变温度(T_g)为 121.3℃.以 P(MMA-co-MAh) 共聚物为树脂基体,环状碳酸 1,2-丙二酯(PC)为增塑剂,LiClO₄ 为电解质盐,制备了凝胶聚合物电解质(GPE),当共聚物含量为 45 wt% 时,GPE 具有好的成膜性,其室温离子电导率为 3.0×10^{-5} S/cm.

关键词 P(MMA-co-MAh), 凝胶聚合物电解质, 离子电导率

凝胶聚合物电解质(GPE)是由聚合物、增塑剂与锂盐通过互溶方法形成的具有适宜微观结构的聚合物网络,利用固定在微观结构中的液态电解质分子实现离子传导.由于具有高的离子导电性和良好的机械加工性能,可制成超薄的、可以卷曲的电池、电容器.因此 GPE 的研究发展将成为 21 世纪能源开发的一个有利途径.

选择性能优异的聚合物作为凝胶聚合物电解质的基体材料是目前研究聚合物电解质的一个重要内容.聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)由于 MMA 结构单元中有一羰基侧基,与碳酸酯增塑剂中的氧有很强的相互作用,能够包容大量的液体电解质,可赋予 GPE 很好的离子传输性能,再加上 PMMA 原料丰富,制备简单,价格便宜,对锂电极较好的界面稳定性,成为凝胶聚合物电解质研究较多的树脂基体之一^[1,2].但是,PMMA 基 GPE 机械强度较低、结构稳定性较差、Li⁺ 离子迁移数偏低(阳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.为了提高 PMMA 类 GPE 的综合性能,目前,一方面主要通过将 MMA 与另一单体共聚或加入交联剂形成新型聚合物基体^[4~6].另一方面在 PMMA 聚合物中加入另外一种聚合物或者无机纳米粒子形成共混型凝胶聚合

物电解质^[7,8].其中将 MMA 单体与另一单体共聚,形成综合性能优异的凝胶聚合物电解质,是一种有效的改性方法.

为了提高 PMMA 凝胶聚合物电解质的热稳定性、成膜性以及力学性能,本文采用溶液共聚的方法,在 PMMA 主链结构中引入环状结构的马来酸酐(MAh),以增大主链的刚性,提高聚合物基体的综合性能.关于 MMA 与 MAh 共聚物的合成,已有文献报道分别采用本体聚合^[9],光引发自由基聚合^[10]和溶液聚合^[11](过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂)合成.由于溶液聚合法制备的聚合物分子量比较均一,这有利于研究聚合物的结构对凝胶电解质性能的影响,另外偶氮化合物引发剂的分解速度不受溶剂的影响.因此本实验室在前人研究基础上,采用溶液聚合法以 MMA 和 MAh 为共聚单体,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲苯为溶剂,合成 MMA/MAh 共聚型聚合物,并对其结构和性能进行表征.

1 实验部分

1.1 试剂

MMA,分析纯,天津巴斯夫化工有限公司; MAh,分析纯,天津登峰化学试剂厂; AIBN,上海三

^{*} 2007-08-14 收稿,2007-10-30 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: hongxiayan@nwpu.edu.cn; m_xiao_yana@nwpu.edu.cn

浦化工有限公司; 甲苯, 分析纯, 天津市津北精细化工有限公司; 石油醚, 分析纯, 天津市百世化工有限公司; 环状碳酸 1,2-丙二酯(PC), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 用前经 0.5 nm 分子筛脱水处理; 高氯酸锂(LiClO_4), 分析纯, 上海中锂实业有限公司, 用前经 120℃、24 h 真空干燥脱水处理; 丙酮, 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂, 用前经 0.5 nm 分子筛脱水处理; 分子筛 0.5 nm 型, 天津市科密欧化学试剂开发中心。

1.2 仪器及测试

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; $^1\text{H-NMR}$ 测定采用 CDCl_3 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; 聚合物分子量及其分布测定采用美国 Wyatt 公司的凝胶渗透谱/多角度激光光散射连用仪(SEC/MALLS), 溶剂为四氢呋喃(THF), 色谱柱型号为 MZ $10^5 \text{ \AA}$ $300 \times 6.8 \text{ mm}$, 流速为 1 mL/min, 温度为 25℃; XRD 测试采用 D/max-3C 自动 X 衍射仪(日本理学), Cu 靶、 $\text{K}\alpha$ 射线、扫描速度 $16(^{\circ})/\text{min}$ 、管电压 35 kV、管电流 40 mA, 衍射束石墨晶体单色器, 狭缝 DS, RS, SS 分别为 1° , 0.3 mm , 1° ; 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, 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, 温度范围为室温 ~ 200℃, 氮气气氛; 电导率测定采用 HIOKI 3532-50 LCR 测定交流阻抗仪(日本日置公司), 扰动信号为 0.01 V, 测试频率扫描范围为 42 ~ 5 MHz。

1.3 P(MMA-co-MAh) 的合成

采用溶液聚合法, 甲苯为溶剂、AIBN 为引发剂, 合成 P(MMA-co-MAh)。首先称取摩尔比为 1:1 的 MMA 和 MAh, 将 MAh、甲苯和单体总质量 0.1% 的 AIBN 加入到四口烧瓶中, 氩气保护, 搅拌, 当体系温度升至 50℃ 时, MAh 溶解, 继续升高温度至 75 ~ 80℃, 逐滴滴入 MMA 和甲苯的混合溶液, 且使体系在 75 ~ 80℃ 条件下恒温反应 8 h。反应结束后, 将生成物分别用石油醚和 80℃ 去离子水洗 3 次, 在真空烘箱中干燥至恒重, 即得到白色粉末状共聚物 P(MMA-co-MAh)。

1.4 MAh 的含量的测定

在 25℃、氩气保护下, 将共聚物 P(MMA-co-MAh) 溶解到适量 2 mol/L 的 NaOH 溶液中, 反应

1 h 在所得聚合物溶液中加入 2 mol/L 的 HCl 溶液, 加入 HCl 的体积与 NaOH 的体积相同, 使聚合物沉淀; 然后用蒸馏水冲洗沉淀物, 除去其中的 NaCl, 然后在 50℃ 的真空烘箱中, 干燥至恒重, 得到水解后的共聚物。

用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定水解后共聚物中的二羧基基团, 以酚酞作指示剂, 达到滴定终点后, 利用公式(1)可计算出消耗的 NaOH 占水解后共聚物的质量分数, 再由公式(2)可算出水解后共聚物中二羧基的质量分数。从而可以计算出在 P(MMA-co-MAh) 共聚物中, MMA 与 MAh 的摩尔比。

$$w_{\text{NaOH}} \% = \frac{V_{\text{NaOH}} \times n_{\text{NaOH}} \times 40}{a \times 1000} \times 100 \quad (1)$$

式中, V_{NaOH} 为消耗的 NaOH 的体积(mL); n_{NaOH} 为所用 NaOH 的摩尔浓度(mol/L); a 为水解后样品的质量(g)。

$$w_{\text{COOH}} \% = \frac{w_{\text{NaOH}} \% \times 45}{40 \times 2} \quad (2)$$

其中, 40 和 45 分别为 NaOH 和羧基的相对分子质量^[11]。

1.5 P(MMA-co-MAh) 基 GPE 的制备

将一定量的 LiClO_4 溶解到 PC 中, 制成摩尔浓度为 1 mol/L 的液体电解质待用。

将一定量的 P(MMA-co-MAh) 溶解在适量的丙酮溶剂中, 加入一定量摩尔浓度为 1 mol/L 的液体电解质, 在室温下搅拌均匀, 再将所得溶液浇注到聚四氟乙烯模板上, 待丙酮完全挥发后, 制备成 GPE。

1.6 GPE 电导率测试

在两个不锈钢阻塞电极之间加入制备好的电解质薄膜, 构成聚合物电解质阻塞电极体系, 做交流阻抗测试, 得到 GPE 的复阻抗平面图, 曲线在高频区与横轴的交点值为本体阻抗, 中频区的半圆直径值为界面阻抗。根据本体阻抗(R_b)与离子电导率(σ)之间的关系:

$$\sigma = L/(S \times R_b) \quad (3)$$

可以计算出离子电导率, 其中 L 为电解质膜的厚度、 S 为膜与电极的接触面积。

2 结果与讨论

2.1 P(MMA-MAh) 的 FTIR 分析

烯类单体 MMA 和 MAh 通过自由基聚合, 生成共聚物 P(MMA-co-MAh)。图 1 为共聚物

P(MMA-co-MAh)的红外谱图,从图中可以看出 1637 cm^{-1} 处的 —C=C— 双键峰基本消失,表明 MMA 和 MAh 发生了共聚.其中,950 cm^{-1} 为饱和五元环状酐 (O=C—O—C=O) 的振动吸收峰; 1025 cm^{-1} 为对称的环状酸酐的振动吸收峰; 1851 cm^{-1} 和 1786 cm^{-1} 分别为不对称和对称酸酐中 C=O 的振动吸收峰; 1241 cm^{-1} 和 1152 cm^{-1} 为 C—O—C 振动吸收峰; 1731 cm^{-1} 处为 MMA 上 O—C=O 的振动吸收峰; 2994 cm^{-1} 和 2960 cm^{-1} 为饱和烷烃的振动吸收峰; 1197 cm^{-1} 为 —C—CO—O— 振动吸收峰; 1445 cm^{-1} 为 —CO—O—CH_3 振动吸收峰^[9,12,13].

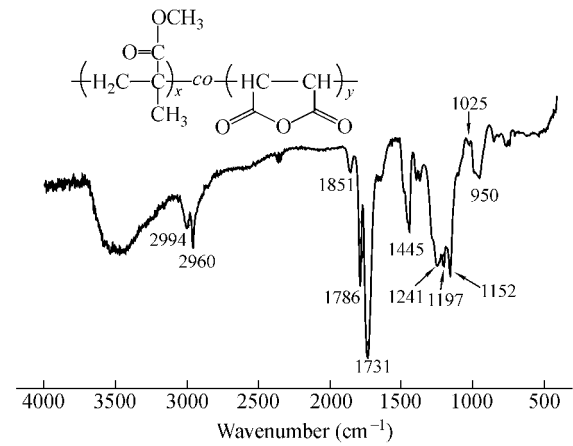


Fig. 1 FTIR spectrum of P(MMA-co-MAh) copolymer

2.2 P(MMA-co-MAh)的¹H-NMR表征

图 2 为共聚物 P(MMA-co-MAh) 的¹H-NMR, 通过¹H-NMR 可以推断共聚物的结构. 可以看出, P(MMA-co-MAh) 共聚物结构中共有 4 种氢, 其化学位移归属如下, —COOCH_3 中甲基氢 δ_{H} 为 3.5 ~ 3.8, 五元环酸酐上的次甲基上的氢 δ_{H} 为 2.65 ~ 3.20^[11,12], 甲基氢 δ_{H} 为 0.7 ~ 1.5, 亚甲基氢 δ_{H} 为 1.73 ~ 2.19, 说明马来酸酐与甲基丙烯酸酯发生了共聚反应, 生成了主体结构为相应的两种单体单元的共聚物. 另外, 相比于聚合反应单体 MMA 中双键 C 原子上的两个 H 的 δ 值 6.00 和 5.47, 及 MAh 中, 双键 C 原子上的 H 的 δ 为 6.41, 我们认为, 产物中 MMA 的双键基本反应完全, 但还存在微量的 MAh, 因为在共聚物的¹H-NMR 中可以看到 $\delta = 6.41$ 处的微弱峰. 在共聚物¹H-NMR 图谱中, δ_{H} 为 2.36 和 7.20 ~ 7.26 处为产物中还有未冲洗掉的甲苯杂质.

结合 P(MMA-co-MAh) 的 FTIR 和¹H-NMR 分析, 我们认为 MMA 与 MAh 发生了共聚反应, 形成

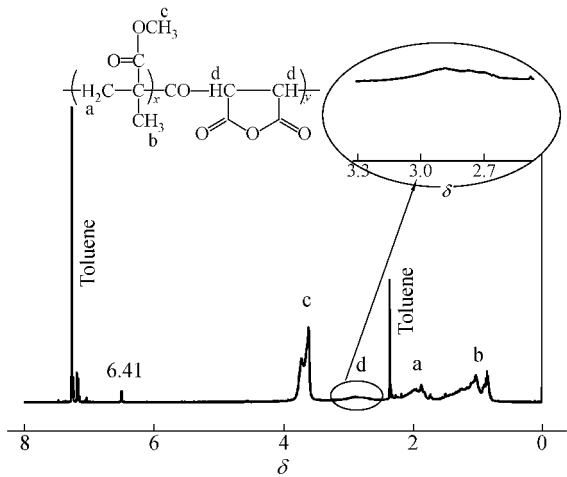


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of P(MMA-co-MAh) copolymer in CDCl₃ at 298 K

共聚物 P(MMA-co-MAh).

2.3 P(MMA-co-MAh)的分子量测定

聚合物分子量的不同对 GPE 的性能影响也比较大, 分子量小的聚合物有利于离子电导率的提高, 分子量大的聚合物有利于电解质的机械性能的提高. 对于 GPE 而言, 聚合物既要有高的离子电导率也要有一定的机械强度. 所以聚合物电解质的分子量既不能太大, 也不能太小^[14]. P(MMA-co-MAh) 的 GPC 分析结果如图 3, 可以看出, 在 80℃ 下, 当引发剂 AIBN 用量为单体总质量的 0.1% 时, 制备的共聚物 P(MMA-co-MAh) 的 M_n 为 6.40×10^4 , M_w 为 6.68×10^4 . 另外, 通过溶液聚合所合成共聚物的分子量分布 M_w/M_n 为 1.04, 这与一般的自由基聚合所得的分子量分布相比较窄, 其原因有待进一步研究.

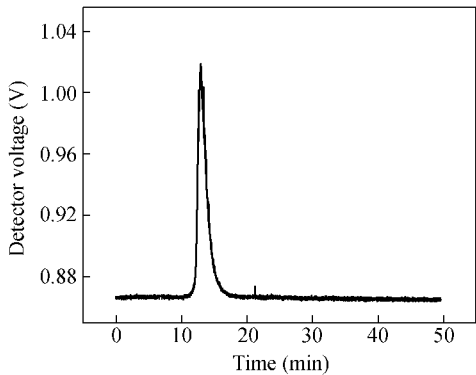


Fig. 3 GPC profile of P(MMA-co-MAh)

2.4 P(MMA-co-MAh)的XRD分析

在聚合物电解质中, 一般认为导电主要是发

生, 在无定形区, 因此对聚合物晶体结构的了解有利于对导电性能的研究^[15]. 图 4 是共聚物 P(MMA-co-MAh) 的 XRD 分析结果, 可以看出, 由非晶 MMA 与白色斜方形针状结晶的 MAh 合成的白色粉末状固体 P(MMA-co-MAh), 在 2 ~ 50° 扫描范围没有出现尖锐的衍射峰, 说明合成的共聚物为无定形结构. 这种结构有利于锂离子的迁移.

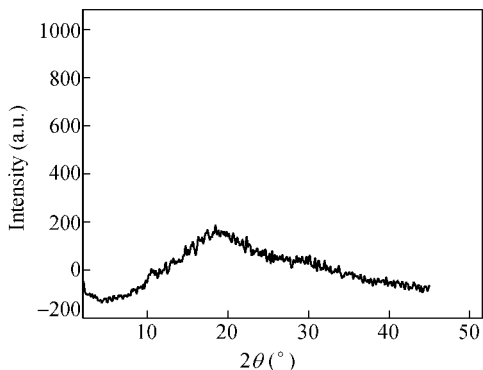


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the P(MMA-co-MAh) copolymer

2.5 P(MMA-co-MAh) 组分的测定

共聚物的组成将对凝胶电解质的性能产生重要的影响, MMA 链段与增塑剂有良好相容性, 能够包容大量的液体电解质; MAh 链段良好机械性能及热稳定性, 两者的在共聚物中的含量对凝胶聚合物电解质的影响比较大. 由于 MAh 结构对称, 极化度低, 一般不能自聚, 活性端基有利于加上异种单体; MMA 极化度低, 活性端基有利于加上同种单体, 易自聚. MMA 与 MAh 共聚, 在温度为 75℃ 时, 竞聚率 $r_{\text{MMA}} = 6.7$, $r_{\text{MAh}} = 0.02$, $r_{\text{MMA}} \cdot r_{\text{MAh}} < 1$ 这种条件下, MMA 与 MAh 发生非理想共聚. 为了避免反应过程中大量 MMA 自聚, 使 MMA 与 MAh 发生共聚反应, 我们将 MMA 逐滴滴加到含有 AIBN 的 MAh 的甲苯溶液中. 按照文献^[11] 滴定法, 由式(1)和式(2)计算出共聚物 P(MMA-co-MAh) 水解后羧基的质量分数, 进而推算出 P(MMA-co-MAh) 共聚物中 MMA 与 MAh 的摩尔比大约为 8:1.

2.6 P(MMA-co-MAh) 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. 图 5 是共聚物的热失重图, 可以看出, 在 120℃ 处有一个约 10% 的失重, 结合核磁共振及红外光谱的分析, 我们认为此失重是由共聚物中混有的微量未反应的单体 MAh 和溶剂甲苯逸出所引起的; 另一个较高温度的失重发生在

300℃ 左右, 最大失重速率对应的温度为 349.17℃, 应该是共聚物的热分解.

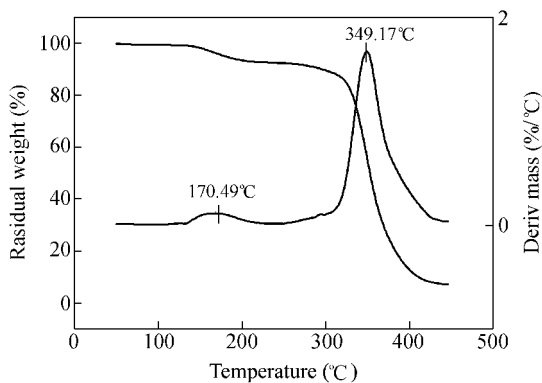


Fig. 5 The TGA curves of P(MMA-co-MAh) copolymer

2.7 P(MMA-co-MAh) 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, 在玻璃化转变前后分子的运动单元的运动模式有很大的差异. 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. 图 6 是 P(MMA-co-MAh) 共聚物的 DSC 图谱, 可以看出, 该共聚物只有一个 T_g , 可以说明该共聚物属于无规共聚物^[16], 其 T_g 为 121.3℃, 比纯 PMMA 聚合物的 T_g 高 (PMMA 的 T_g 为 113℃)^[4], 这是由于共聚物的结构中含有刚性的马来酸酐五元环. 另外, 在 DSC 图上无结晶熔融峰和其他峰出现, 表明该共聚物是非晶态的无定形共聚物, 这与 XRD 分析的结果一致.

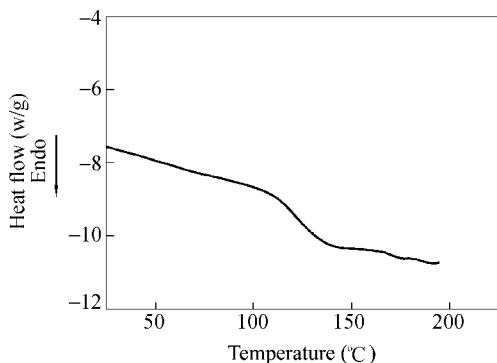


Fig. 6 DSC curve of P(MMA-co-MAh) copolymer

2.8 P(MMA-co-MAh) 基 GPE 的电导率

通过以上分析, 可以看出, 采用溶液聚合物的方法可以合成一种结构稳定的无规非晶型共聚物, 这种共聚物除了含有与增塑剂具有良好相容性的甲基丙烯酸甲酯链段外, 还含有具有良好机械性能及热稳定性的马来酸酐链段, 这种结构更

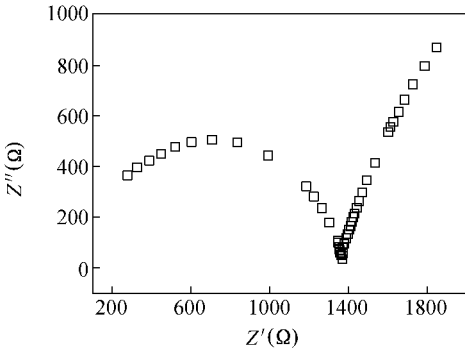


Fig. 7 Alternating current impedance spectrum of GPE based on P(MMA-co-MAh) at 26 °C

加有利于提高凝胶聚合物电解质的综合性能. 图7是以当 P(MMA-co-MAh) 含量为 45 wt%, 液体电解质(LiClO₄ + PC) 含量为 55 wt% 的凝胶聚合物电解质的交流阻抗图谱. 从图中可以得到此 GPE 的本体阻抗 R_b 为 1346 Ω, 制备的 GPE 的面积 S 为 1 cm², 厚度 L 为 0.04 cm, 由公式 (3) 计算得到室温时(温度为 26 °C), 电导率为 3.0×10^{-5} S/cm, 这与本课题组研究的纯 PMMA 基凝胶聚合物电解质(其中含 50 wt% PMMA, 50 wt% 1 mol/L LiClO₄ + PC) 离子电导率为 9.3×10^{-4} S/cm 相比^[8], 共聚型凝胶电解质的离子电导率降低, 可能是由于

MAh 的引入, 共聚物的玻璃化转变温度升高, 高的玻璃换转变不利于聚合物链段的运动, 从而影响了 Li⁺ 的迁移. 然而从上面的分析我们可以看出 MAh 的引入, 提高了共聚物的热稳定性, 也将改善 PMMA 的成膜性和力学性能, 有关研究我们将在后续的论文中予以论述.

综上所述, 采用溶液聚合的方法合成 M_n 为 6.40×10^4 的无规共聚物 P(MMA-co-MAh), 其中 MMA 和 MAh 的摩尔比为 8:1, 该共聚物起始热分解温度 300 °C, T_g 为 121.3 °C, 引入环状的 MAh 链段后, 聚合物的热稳定性和玻璃化转变温度都有所提高, 这均有利于凝胶聚合物电解质热稳定性和成膜性的提高. 以该共聚物为基体, LiClO₄ 为锂盐, PC 为增塑剂的 GPE, 当共聚物 P(MMA-co-MAh) 的含量为 45 wt% 时, GPE 具有好的成膜性, 室温离子电导率为 3.0×10^{-5} S/cm, 与纯 PMMA 凝胶聚合物电解质相比, 共聚后凝胶聚合物电解质的电导率降低, 可能是由于高的玻璃化转变温度不利于聚合物链段的运动, 影响了 Li⁺ 的迁移. 在后续的研究中, 我们将考虑在共聚物的结构中引入柔性链段, 使其具有高的热稳定性的情况下, 提高凝胶体系的电导率.

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: 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 Xie T X, Zhou C G, Feng S Y, Wang X Q. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 379 ~ 383
- 10 Zhang M W, Xu L H. Radiat Phys Chem, 2002, 42: 93 ~ 96
- 11 Popa I. Eur Polym J, 1997, 33: 1511 ~ 1514
- 12 Liu Q C, Qi R R, Shen Y H, Zhou C X. J Mol Struct, 2007, 846: 42 ~ 48
- 13 Zhang A M, Chao L. Eur Polym J, 2003, 39: 1291 ~ 1295
- 14 Sharma J P, Sekhon S S. Mater Sci Eng B, 2006, 129: 104 ~ 108
- 15 Wu Yuping (吴玉平), Dai Xiaobing (戴晓兵), Ma Junqi (马军旗), Cheng Yuijiang (程预江). Li-ion Battery-Apply and Practice (锂离子电池-应用与实践). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2004. 269
- 16 Ying Shengkang (应圣康), Yu Fengnian (余丰年). Series of Polymer Chemistry—the Theory of Copolymerization (高分子化学丛书——共聚合原理). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1984. 89

THE SYNTHESIS OF A MMA/MAh COPOLYMER AND PROPERTIES OF THE COPOLYMER-BASED GEL POLYMER ELECTROLYTES

WANG Shuhui, YAN Hongxia, MA Xiaoyan, HUANG Yun

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

Abstract Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is one of the matrix polymers commonly used in gel polymer electrolytes, and has been proposed for lithium battery applications. PMMA-based gel polymer electrolytes (GPE) show high ionic conductivity at ambient temperatures. However, low thermal stability and mechanical properties with hard forming free-standing film in gel systems at high organic solvents will limit its application. In order to overcome these problems, methyl methacrylate (MMA)-maleic anhydride (MAh) (P(MMA-co-MAh)) copolymer was prepared, in the copolymer the ring structure of MAh units can improve the thermal stability and mechanical properties, consequently, improving the thermal stability of P(MMA-co-MAh)-based gel polymer electrolytes. The copolymer of P(MMA-co-MAh) was synthesized through solution copolymerization with toluene as solvent, 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator, MMA and MAh as the monomers with the molar ratios of MMA:MAh monomer is 1:1. The reaction was carried out at 80°C under nitrogen atmosphere for 8 h. The structure and properties of the copolymer were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ¹H-nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), X-ray diffraction (XRD), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the unsaturated bonds existed in both of MMA and MAh (1637 cm⁻¹) disappeared in the copolymer, whereas a strong absorption peak at 950 cm⁻¹ for O=C—O—C=O ring stretching vibration of a saturated cyclic five-membered anhydride and a peak at 1445 cm⁻¹ for —CO—O—CH₃ stretching vibration of MMA were observed in the FTIR spectrum, respectively. The ¹H-NMR spectrum of P(MMA-co-MAh) copolymer showed four peaks, and the peaks at $\delta = 2.65 \sim 3.20$ and $3.5 \sim 3.8$ represent the chemical shift of H for MAh groups and —COOCH₃ groups, respectively, indicating the molecular structure of copolymer P(MMA-co-MAh). The molar ratios of MMA and MAh in the P(MMA-co-MAh) copolymer is 8:1. XRD showed that the P(MMA-co-MAh) was a typical amorphous polymer, which is beneficial in improvement of ionic conductivity of its GPE. GPC results show that the number average molecular weight (M_n) of the copolymer is 6.40×10^4 and the mass average molecular weight (M_w) is 6.68×10^4 ; the molecular weight distribution (M_w/M_n) is 1.04. The TGA curves show that the thermal degradation temperature of P(MMA-co-MAh) is 300°C, which is higher than that of the pure PMMA polymer. The DSC results of the P(MMA-co-MAh) copolymer reveal that the glass transition temperature (T_g) is 121.3°C, which is higher than that of the pure PMMA. The gel polymer electrolyte was prepared from the P(MMA-co-MAh) copolymer, propylene carbonate (PC) and lithium perchlorate. It is found that the GPE can form free-standing films. The ionic conductivity is 3.0×10^{-5} S/cm at room temperature for 45 wt% P(MMA-co-MAh) gel copolymer electrolyte with 55 wt% 1 mol/L LiClO₄-PC solution. The ionic conductivity for GPE of P(MMA-co-MAh) copolymer is lower than that of the gel polymer electrolytes of pure PMMA containing 50 wt% PMMA with 50 wt% 1 mol/L LiClO₄-PC solution.

Keywords P(MMA-co-MAh), Gel polymer electrolyte, Ionic conductivity