

## HBPS-PEO 多臂星形聚合物电解质的合成及离子导电性的研究\*

任士通<sup>1</sup> 常贺飞<sup>1</sup> 郑 涛<sup>1</sup> 党小飞<sup>2</sup> 张辽云<sup>1\*\*</sup> 李化毅<sup>2\*\*</sup> 林 原<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院大学化学与化工学院 北京 100049) (<sup>2</sup> 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 工程塑料重点实验室

<sup>3</sup> 中国科学院化学研究所 光化学重点实验室 北京 100190)

**摘 要** 通过叠氮化超支化聚苯乙烯(HBPS- $N_3$ )与端炔基聚乙二醇单甲醚(ay-PEO)的点击反应,合成了以超支化聚苯乙烯(HBPS)为核、不同分子量的聚氧化乙烯(PEO)为臂的多臂星形聚合物(HBPS-PEO),并利用ATR-FTIR,<sup>1</sup>H-NMR,GPC对合成的星形聚合物的结构进行了表征.将该种星形聚合物与双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)进行复合,制备了星形聚合物为基体的聚合物电解质,通过交流阻抗技术和DSC对该聚合物电解质的离子导电性能及热性能进行了研究.结果表明,星形结构可以在一定程度上抑制结晶的形成,这种新型的星形聚合物电解质的室温电导率明显高于相应的线形聚合物电解质,当 $n(\text{EO})/n(\text{Li})=40$ ,PEO臂的分子量为1000时,该星形聚合物电解质的离子电导率最高,30℃时为 $6.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ,40℃时可以达到 $1.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ;TGA结果表明,制备的星形聚合物的初始分解温度( $T_{\text{onset}}$ )都高于360℃,具有良好的热稳定性.

**关键词** 点击反应,多臂星形聚合物,聚合物电解质,离子电导率

聚合物电解质是20世纪20年代发现并提出的概念,由于具有质量轻、加工成型容易、热稳定性好的特点,聚合物电解质在锂离子二次电池、染料敏化太阳能电池、电致变色器件、燃料电池等方面具有广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>.作为锂离子二次电池中的聚合物电解质,它还具有能量密度高、循环寿命长、造型设计灵活性强、安全性高及环保等优点<sup>[4~5]</sup>,更能满足电子器件微小型化的发展趋势,因此受到了人们的极大关注.但是线形高分子量聚氧化乙烯(PEO)在室温的条件下容易结晶,这影响了载流子的传导,由其制备的聚合物电解质的室温电导率较低( $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ),不能满足实际的使用要求.因此,通过分子设计,合成新型的聚合物基体材料,使其具有不易结晶的特点和低的玻璃化转变温度已经成为聚合物电解质研究的重要内容之一.

星形聚合物具有独特的三维球形结构、低的溶液和本体黏度、含有较多的官能团、溶解性好等特点<sup>[6~9]</sup>.其支化结构可以抑制聚合物结晶,降低玻璃化转变温度.根据文献报道,星形PEO基聚合物电解质的室温电导率比线形PEO基聚合物电解质提高了2~3个数量级<sup>[10~13]</sup>,因此星形聚

合物作为聚合物电解质的基体材料受到人们的广泛研究.星形聚合物的合成可以分为“先核后臂”和“先臂后核”法,而多臂星形聚合物的合成通常使用含有多个官能团且合成简单的超支化聚合物为核来制备<sup>[14,15]</sup>.

点击化学具有高效、快速、选择性高、操作简单、反应条件温和、产率高等特点<sup>[16,17]</sup>,尤其是一价铜催化的端炔基化合物和叠氮化合物之间的1,3-偶极环加成反应,可以选择性地得到1,4-三唑产物,而且反应速度快、产率高,因此大量特殊结构的聚合物如嵌段聚合物、梳状聚合物、超支化聚合物和星形聚合物已经通过该方法制得<sup>[18~21]</sup>.本文通过自缩合乙烯基-原子转移自由基聚合(SCV-ATRP)制备了含有大量氯原子的超支化聚苯乙烯,使其叠氮化之后,与端炔基聚乙二醇单甲醚进行click反应,得到一种新型的多臂星形聚合物.将该种星形聚合物与锂盐复合,制备了星形聚合物基电解质.这种聚合物电解质基体的星形支化结构可以抑制PEO臂结晶,超支化聚苯乙烯核可以提供多个官能团作为连接点形成多臂星形聚合物,较多的PEO臂则有利于盐的溶解和离子的传导.

\* 2012-11-19 收稿,2013-01-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073170, 50703044)资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail:zhangly@ucas.ac.cn;lihuayi@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12368

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚乙二醇单甲醚 (MPEG,  $M_n = 750, 1000, 1900$ , Aladdin), 溴代丙炔 (99%, Aladdin), 叔丁醇钾 (98%, Aladdin) 直接使用; 氯化亚铜 (CuCl, 99.5%, 北京益利精细化学品有限公司), 溴化亚铜 (CuBr, 99%, Aladdin) 经乙酸、甲醇和乙醚依次洗涤干燥后使用; 2,2-联吡啶 (bpy, 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司) 直接使用; 苯乙烯 (St, 北京化工厂)、对氯甲基苯乙烯 (CMS, Aldrich) 经  $\text{CaH}_2$  干燥后减压蒸馏, 过中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱后使用; 氯苯、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 北京化工厂), *N,N,N',N''*-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA, 99%, Aladdin) 经  $\text{CaH}_2$  干燥减压蒸馏后使用; 双三氟甲基磺酰亚胺锂 ( $\text{LiTFSI}$ , 99%, Aladdin) 80 °C 真空干燥 24 h 后使用。

### 1.2 聚氧化乙烯为臂的多臂星形聚合物 (HBPS-PEO) 的合成

#### 1.2.1 超支化聚苯乙烯 (HBPS-Cl) 的合成

超支化苯乙烯的合成方法参考文献[22]。在两口瓶中分别加入 2.1 mmol CuCl, 4.2 mmol bpy, 抽真空通氮气, 反复 3 次, 然后用注射器依次加入 8.0 mL 氯苯, 21 mmol St 和 21 mmol CMS, 氮气保护下于 120 °C 的油浴中反应 4 h, 通空气终止反应。加入 THF 稀释, 过中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱, 旋蒸后在甲醇中沉淀, 过滤, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h。元素分析: C 79.20, H 6.63, Cl 14.17; 支化度为 0.22;  $M_n$  (由  $^1\text{H-NMR}$  计算得到) 为 2600。

#### 1.2.2 叠氮化超支化聚苯乙烯 (HBPS- $\text{N}_3$ ) 的合成

在两口瓶中加入 2.0 g HBPS-Cl (8 mmol-Cl), 16 mmol  $\text{NaN}_3$ , 20 mL DMF, 氮气保护下于 50 °C 反应 72 h。过滤并用 THF 洗涤沉淀, 滤液旋蒸后在甲醇-水 ( $V/V = 1/1$ ) 混合物中沉淀 2 次, 过滤, 45 °C 真空干燥 24 h。元素分析: C 77.15, H 6.59, N 15.52, Cl 0.74; 端基转化率为 95%;  $M_n$  (由  $^1\text{H-NMR}$  计算得到) 为 2800。

#### 1.2.3 端炔基聚乙二醇单甲醚 (ay-PEO) 的合成

在两口瓶中加入 10 mmol MPEG, 18 mmol 叔丁醇钾, 100 mL 无水 THF, 在氮气保护下于 30 °C 搅拌 2 h 后, 加入 30 mmol 溴代丙炔, 在回流温度反应 10 h。将所得混合物超速离心 30 min, 分出上层清液旋蒸浓缩, 在冷的乙醚中沉淀 3 次, 过滤, 真空干燥 12 h, 得到端炔基聚乙二醇单甲醚 (ay-

PEO)。不同分子量的 MPEG 制备的 ay-PEO 分别标记为 ay-PEO750, ay-PEO1000 和 ay-PEO1900。

#### 1.2.4 利用 click 反应制备 HBPS-PEO

在装有磁子的 50 mL 干燥两口瓶中加入 0.37 mmol ay-PEO750, 0.1 g HBPS- $\text{N}_3$  (0.37 mmol- $\text{N}_3$ ), 0.37 mmol PMDETA, 20 mL DMF。经过 2 个冷冻—抽真空—熔融循环后, 在氮气保护下加入 0.37 mmol CuBr, 再进行 1 个冷冻—抽真空—熔融循环后, 将反应瓶浸入 80 °C 油浴中反应 20 h。通空气终止反应, 过中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱, 滤液旋蒸后在冷的乙醚中沉淀, 真空干燥 12 h, 得到 HBPS-PEO。不同分子量的 ay-PEO 制备的 HBPS-PEO 分别标记为 HBPS-PEO750, HBPS-PEO1000 和 HBPS-PEO1900。

### 1.3 聚合物电解质的制备

称取适量的星形聚合物 HBPS-PEO 和  $\text{LiTFSI}$  在无水 THF 中强烈搅拌至完全溶解, 然后倒入聚四氟乙烯模具中, 室温挥发大部分溶剂后, 在 80 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h。

### 1.4 测试及表征

$^1\text{H-NMR}$  光谱在 400 MHz Bruker 核磁共振波谱仪上测定, 以氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 或氘代二甲基亚砜 ( $\text{DMSO}-d_6$ ) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。红外光谱 (FTIR) 在 FTIR-2000 型红外光谱仪上采用衰减全反射 (ATR) 附件测定。分子量和分子量分布由 PL-GPC50 型凝胶渗透色谱仪测定, 示差折光计为检测器, THF 为溶剂, 流速为 1 mL/min。元素分析用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定。

DSC 曲线由 Q2000 型差示扫描量热仪在氮气环境中测得, 升温速率为 10 K/min, 温度范围为 -90 ~ 120 °C。热重分析 (TGA) 由 TGA-7 型热失重分析仪在 10 mL/min 的氮气流下测定, 升温速率为 20 K/min, 温度范围为 50 ~ 650 °C。

交流阻抗谱由 Solartron SI 1287 电化学界面分析仪和 Solartron 1255B 频率响应分析仪测试得到, 测试电压为 10 mV, 频率为 10 Hz ~ 1000 kHz, 温度为 25 ~ 80 °C。电导率由  $\sigma = L/AR_b$  计算得到, 其中  $L$  是两电极间聚合物电解质的厚度,  $A$  是聚合物电解质与不锈钢电极的接触面积,  $R_b$  为本体电阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚氧化乙烯为臂的多臂星形聚合物 HBPS-PEO 的合成和表征

以超支化聚苯乙烯为核、聚氧化乙烯为臂的多

臂星形聚合物 HBPS-PEO 的合成过程如图 1 所示. 首先,通过自缩合乙烯基-原子转移自由基聚合 (SCV-ATRP),使对氯甲基苯乙烯(CMS)与苯乙烯 (St)共聚,得到含有大量氯原子的超支化聚苯乙烯 (HBPS-Cl),然后使其叠氮化,将 HBPS-Cl 上的氯原子转化成叠氮基团,从而得到叠氮化的超支化聚苯乙烯 (HBPS-N<sub>3</sub>). 共聚单体 St 的引入可以使超支化聚合物的结构相对疏松,HBPS-N<sub>3</sub> 上叠氮基团

位阻减小,有利于下一步 click 反应的进行. 另外,不同分子量的端炔基聚乙二醇单甲醚 (ay-PEO) 由溴代丙炔分别与不同分子量的聚乙二醇单甲醚 (MPEG)反应制得. 最后,上述制备的端炔基聚乙二醇单甲醚 (ay-PEO) 与叠氮化的超支化聚苯乙烯 (HBPS-N<sub>3</sub>) 在一价铜的催化下发生 click 反应,得到不同臂长的多臂星形聚合物 HBPS-PEO. 合成的星形聚合物的 GPC 结果列于表 1 中.

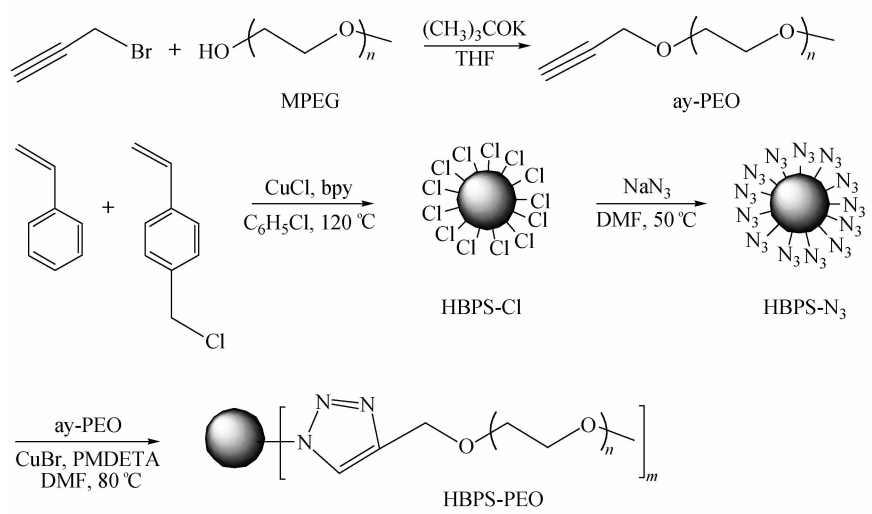


Fig. 1 Synthesis route of multi-arm star polymer HBPS-PEO

Table 1 GPC results of the prepared polymers

| Samples             | <i>M</i> <sub>n</sub> | <i>M</i> <sub>w</sub> | PDI  |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| HBPS-Cl             | 2600                  | 9200                  | 3.55 |
| HBPS-N <sub>3</sub> | 2900                  | 9700                  | 3.39 |
| HBPS-PEO750         | 9400                  | 14900                 | 1.58 |
| HBPS-PEO1000        | 13200                 | 18700                 | 1.42 |
| HBPS-PEO1900        | 18600                 | 23000                 | 1.24 |

### 2. 1. 1 <sup>1</sup>H-NMR 谱图分析

图 2 是聚乙二醇单甲醚 (MPEG) 与端炔基聚乙二醇单甲醚 (ay-PEO) 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图. 谱线 (A)和谱线 (B)分别为 MPEG 和 ay-PEO 在氘代 DMSO 中的<sup>1</sup>H-NMR 谱图,从图中可以看到, MPEG 上的一OH的质子吸收峰 (δ = 4.6) 炔基化之后完全消失,而且在 δ = 4.2 处出现与端炔基相连的一CH<sub>2</sub>—的质子吸收峰. 但是端炔基的质子信号峰的化学位移与氘代 DMSO 信号峰的化学位移相近而无法分辨,为了进一步确认端羟基转变成了端炔基,我们又用氘代 CHCl<sub>3</sub> 为溶剂进行了验证. 谱线 (C) 为 ay-PEO 在氘代 CHCl<sub>3</sub> 中的<sup>1</sup>H-NMR 谱图,从图中可以清楚地看到,ay-PEO 上与端炔基相连的一CH<sub>2</sub>— (δ = 4.2) 和端炔基 (δ = 2.4) 的质子信号. 另外, c 和 e 信号峰的积分比

为 2:3,与理论值相符,说明 MPEG 炔基化之后,端羟基完全转化为了端炔基.

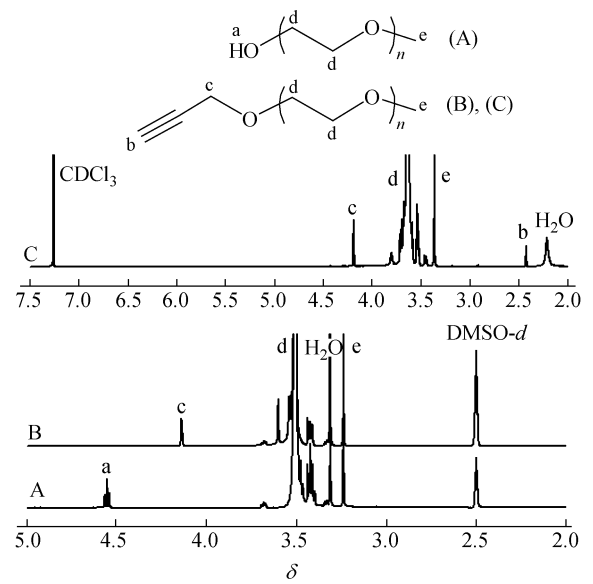


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of MPEG and ay-PEO

图 3 为超支化聚苯乙烯 (HBPS-Cl), 叠氮化超支化聚苯乙烯 (HBPS-N<sub>3</sub>) 和星形聚合物 HBPS-PEO 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图. 对比图 3 中的谱线 (A) 和

(B)可知,叠氮化后,HBPS-Cl 上的一级苄氯( $\delta = 4.6$ )与二级苄氯( $\delta = 4.8$ )上的质子信号消失,与叠氮基团相连的 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ ( $\delta = 4.5 \sim 3.8$ )质子的信号出现,说明 HBPS-Cl 上的氯原子几乎完全被叠氮基团所取代,由元素分析的结果计算得到基团转化率为 95%. 图 3 中的谱线(C)是 HBPS-PEO 的 $^1\text{H-NMR}$  谱图,HBPS- $\text{N}_3$  与 ay-PEO 经 click 反应后,HBPS- $\text{N}_3$  上与叠氮基团相连的 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ ( $\delta = 4.5 \sim 3.8$ )与 ay-PEO 上与端炔基相连的 $-\text{CH}_2-$ ( $\delta = 4.2$ )的信号消失,且在  $\delta = 7.5$  处出现了 click 反应生成的三唑环上质子的信号,这表明 HBPS- $\text{N}_3$  上的叠氮基团与 ay-PEO 发生了 click 反应.

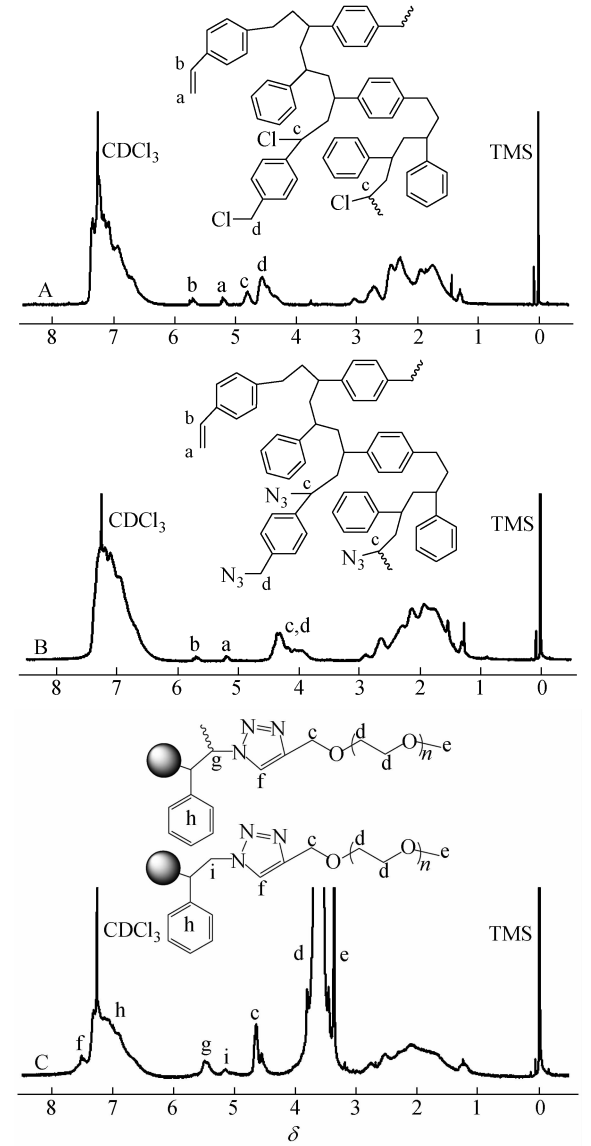


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (A) HBPS-Cl, (B) HBPS- $\text{N}_3$  and (C) HBPS-PEO

2. 1. 2 ATR-FTIR 谱图分析

图 4 是 HBPS-Cl, HBPS- $\text{N}_3$ , MPEG, ay-PEO 和 HBPS-PEO 的 ATR-FTIR 谱图. 从图中可以看出, HBPS-Cl 叠氮化后,在  $2089\text{ cm}^{-1}$  处出现了强的叠氮基团的特征吸收峰(见图 4(b)),说明 HBPS-Cl 中的氯原子转变成了叠氮基;MPEG 炔基化后,  $3454\text{ cm}^{-1}$  处羟基的吸收峰消失,  $3248\text{ cm}^{-1}$  处出现了炔基碳氢的特征吸收峰(见图 4(d)),说明 MPEG 中的羟基转变成了炔基;HBPS- $\text{N}_3$  与 ay-PEO 反应后,  $2089\text{ cm}^{-1}$  处叠氮基团的吸收峰明显减弱,  $1635\text{ cm}^{-1}$  处出现了三唑环上的 C—H 特征吸收峰(见图 4(e)),可见, HBPS- $\text{N}_3$  上大部分的叠氮基团参加了 click 反应.

另外,从表 1 的 GPC 结果可以看出,得到的星形聚合物 HBPS-PEO 的  $M_n$  明显高于 HBPS- $\text{N}_3$ , 这也表明 ay-PEO 与 HBPS- $\text{N}_3$  之间发生了 click 反应.

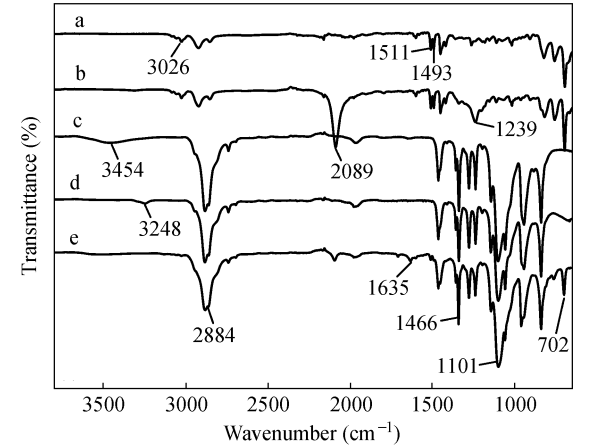


Fig. 4 ATR-FTIR spectra of HBPS-Cl (a), HBPS- $\text{N}_3$  (b), MPEG (c), ay-PEO (d) and HBPS-PEO (e)

2. 2 星形聚合物电解质电导率的研究

2. 2. 1 星形聚合物的臂长对电导率的影响

将合成的超支化聚苯乙烯为核、PEO 为臂的星形聚合物(HBPS-PEO)与双三氟甲基磺酰亚胺锂( $\text{LiTFSI}$ )复合,得到星形聚合物电解质. 为了比较星形聚合物的臂长对星形聚合物电解质电导率的影响,我们分别制备了 3 种不同 PEO 臂长(PEO750, PEO1000 和 PEO1900)的星形聚合物电解质(HBPS-PEO/ $\text{LiTFSI}$ ). 图 5 为这些星形聚合物电解质电导率的温度依赖性曲线. 从图 5 中可以看出,以 PEO1000 为臂的星形聚合物电解质在测试的温度范围内表现出最高的电导率. 这是由于 PEO 臂不仅能与锂离子络合使锂盐解离,而且

由于较长的 PEO 链之间的相互缠绕,使得聚合物拥有更大的自由体积,而大的自由体积有利于离子在聚合物基体中的迁移,从而使 PEO1000 为臂的星形聚合物电解质有较高的电导率.但是当 PEO 链过长时(如 PEO1900),PEO 的结晶区域增加,阻碍了锂盐的解离和离子的传输,导致电导率较低.

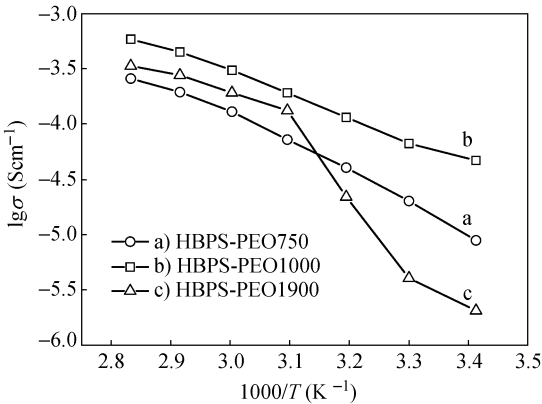


Fig. 5 Temperature dependence of ionic conductivity of HBPS-PEO/LiTFSI with different PEO arm lengths ( $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 40$ )

图 6 为不同 PEO 臂长的星形聚合物及其相应聚合物电解质的 DSC 曲线,其对应结果列于表 2.由图 6 和表 2 可知,随着 PEO 臂的增长,星形聚合物 HBPS-PEO 及相应电解质 HBPS-PEO/LiTFSI 的结晶熔融焓 ( $\Delta H_m$ ) 增大、熔点 ( $T_m$ ) 升高,HBPS-PEO750 和 HBPS-PEO1000 及相应聚合物电解质的  $\Delta H_m$  明显低于 HBPS-PEO1900 及其聚合物电解质.对比星形聚合物加入锂盐前后的

DSC 曲线可知,加入锂盐后,聚合物电解质的  $\Delta H_m$  和  $T_m$  明显低于相应聚合物的  $\Delta H_m$  和  $T_m$ ,这主要是由于锂盐和 PEO 链之间的相互作用,使得 PEO 链的结晶区域被部分破坏,所以  $\Delta H_m$  显著降低.由以上讨论可知,HBPS-PEO1900/LiTFSI 存在较多的结晶区域并且具有较高的  $T_m$ ,使得其在低温区域的电导率较低.另外,HBPS-PEO1900/LiTFSI 的熔点 ( $T_m$ ) 为 47 °C,这可以解释 PEO 臂的分子量为 1900 时,对应聚合物电解质的电导率的温度依赖性曲线在 40 ~ 50 °C 之间出现明显的转折的变化(见图 5(c)).

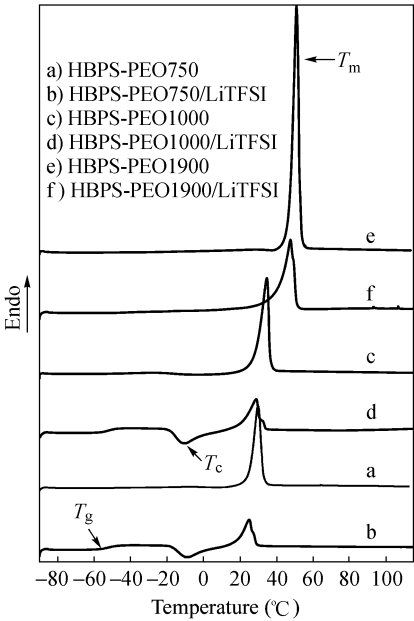


Fig. 6 DSC curves of HBPS-PEO with different PEO arm lengths and their corresponding electrolytes

| Table 2 DSC results of HBPS-PEO with different PEO arm lengths and their corresponding electrolytes |          |          |            |            |                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|------------|------------|--------------------|
| Polymer or polymer electrolytes                                                                     | EO/Li    | $T$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) |
| HBPS-PEO750                                                                                         | $\infty$ | —        | —          | 31.3       | 77.9               |
| HBPS-PEO1000                                                                                        | $\infty$ | —        | —          | 35.9       | 89.7               |
| HBPS-PEO1900                                                                                        | $\infty$ | —        | —          | 51.8       | 159.8              |
| HBPS-PEO750/LiTFSI                                                                                  | 40/1     | -51.9    | -9.0       | 25.0       | 28.7               |
| HBPS-PEO1000/LiTFSI                                                                                 | 40/1     | -52.0    | -11.4      | 28.5       | 36.0               |
| HBPS-PEO1900/LiTFSI                                                                                 | 40/1     | —        | —          | 47.0       | 101.1              |

2.2.2 电导率与锂盐含量的关系

由于 PEO1000 为臂的星形聚合物具有较高的电导率,我们进一步研究了锂盐含量对星形聚合物电解质 HBPS-PEO1000/LiTFSI 离子电导率的影响.图 7 是 30 °C 时 HBPS-PEO1000/LiTFSI 离子电导率随锂盐含量  $n(\text{EO})/n(\text{Li})$  的变化曲线.从图 7 中可以看出,随着锂盐含量的增加,聚

合物电解质的电导率呈现先升高后降低的变化趋势,当  $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 40$  时,该聚合物电解质具有最高的电导率,为  $6.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ .这是因为当锂盐含量低时,聚合物电解质中的载流子数量少,电导率低;随着锂盐含量的增加,载流子的数量增加,电导率随之提高;当锂盐的含量达到某一值时,电导率达到最大值;继续增加锂盐的含量,聚集态离子相互堆积,形成盐的聚集相,聚合物链

段运动变得困难,使得电导率降低.

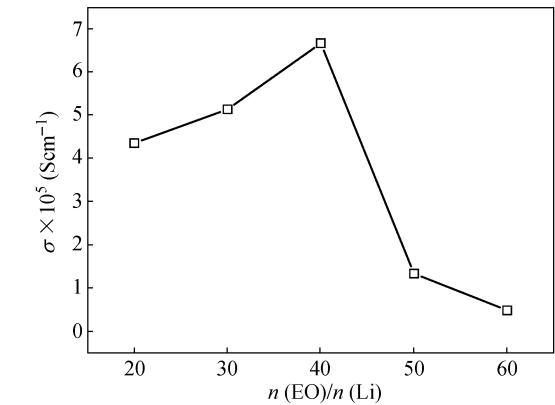


Fig. 7 The relationship of ionic conductivity of HBPS-PEO1000/LiTFSI and lithium salt content ( $n(\text{EO})/n(\text{Li})$ ) at 30 °C

图 8 是不同  $n(\text{EO})/n(\text{Li})$  时聚合物电解质 HBPS-PEO1000/LiTFSI 的 DSC 曲线. 从图 8 中可以看出,在星形聚合物中加入锂盐后,由于锂盐与聚合物链的相互作用抑制了聚合物结晶,同时也阻碍了聚合物链的运动,所以随着锂盐含量的增加,聚合物电解质的  $T_m$  降低,结晶熔融焓 ( $\Delta H_m$ ) 逐渐减小,玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 则逐渐升高. 当  $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 20$  时,星形聚合物电解质的结晶熔融峰完全消失. 当锂盐含量低时,大量结晶区域的存在不利于锂盐的解离和离子的传导,当锂盐含量高时,高的  $T_g$  也不利于离子的传导,所以在合适  $n(\text{EO})/n(\text{Li})$  时会出现最大的电导率.

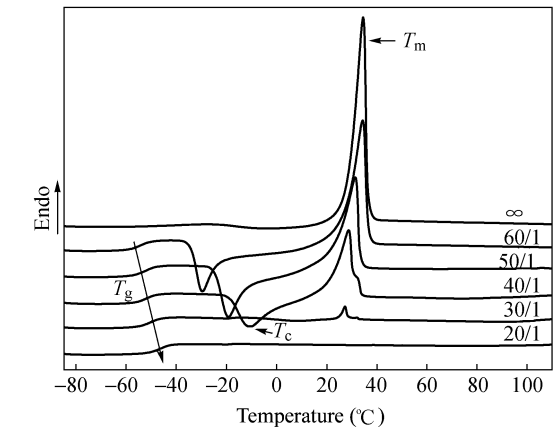


Fig. 8 DSC curves of HBPS-PEO1000/LiTFSI with different  $n(\text{EO})/n(\text{Li})$

2.2.3 聚合物的结构对电导率的影响

图 9 是星形聚合物电解质 HBPS-PEO1000/LiTFSI 与线形聚合物电解质 ay-PEO1000/LiTFSI 的离子电导率的温度依赖性曲线. 从图 9 中可以

看出,HBPS-PEO1000/LiTFSI 的电导率与温度的关系近似符合 Arrhenius 方程 ( $\sigma = A\exp(-E_a/RT)$ ). ay-PEO1000/LiTFSI 的电导率与温度的关系曲线在 30 ~ 40 °C 出现明显的转折,在 40 °C 以上呈近似的直线. 这可能是由于线形聚合物电解质 ay-PEO1000/LiTFSI 的熔点 ( $T_m$ ) 为 38 °C (见图 10(c)), 温度低于  $T_m$  时,该聚合物电解质存在结晶区域,导致其电导率较低,当温度高于  $T_m$  后,聚合物结晶区域被破坏,电导率明显提高. 另外,当温度低于 40 °C 时,星形聚合物电解质的电导率明显高于线形聚合物电解质. 从图 10 的星形聚合物 HBPS-PEO1000、线形聚合物 ay-PEO1000 和相应聚合物电解质 ( $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 40$ ) 的 DSC 曲线可知,星形聚合物 HBPS-PEO1000 的  $\Delta H_m$  明显低于线性聚合物 ay-PEO1000 的  $\Delta H_m$ . 而对于相同  $n(\text{EO})/n(\text{Li})$  的 HBPS-PEO1000/LiTFSI 和 ay-PEO1000/LiTFSI,星形聚合物电解质的  $\Delta H_m$  和  $T_m$  明显低于线性聚合物电解质. 由此可见,星形结构能在一定程度上抑制聚合物的结晶. 当温度低于 40 °C 时,星形聚合物电解质结晶程度较低,而线形聚合物电解质结晶程度较高,因此室温条件下星形聚合物电解质的电导率比相应的线性聚合物电解质高. 从图 9 可以看到,当温度高于 40 °C 时,星形聚合物电解质的电导率却低于线形聚合物电解质,这可能是由于,当温度高于 40 °C 时,星形聚合物电解质和线性聚合物电解质结晶区域都会被破坏,这有利于载流子的传导,但是星形聚合物电解质中超支化聚苯乙烯核会阻碍离子的传输. 由以上讨论可知,星形结构对于提高聚合物电解质的低温电导率有明显作用.

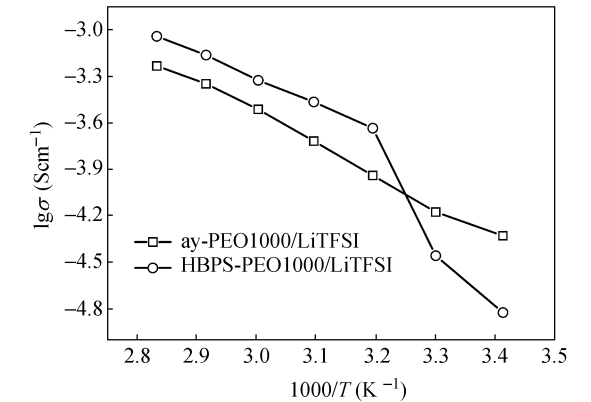


Fig. 9 Temperature dependence of ionic conductivity of HBPS-PEO1000/LiTFSI and ay-PEO1000/LiTFSI with  $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 40$

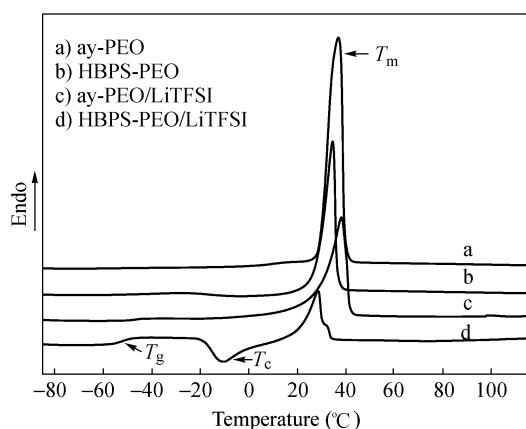


Fig. 10 DSC curves of HBPS-PEO1000, ay-PEO1000 and their corresponding polymer electrolytes ( $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 40$ )

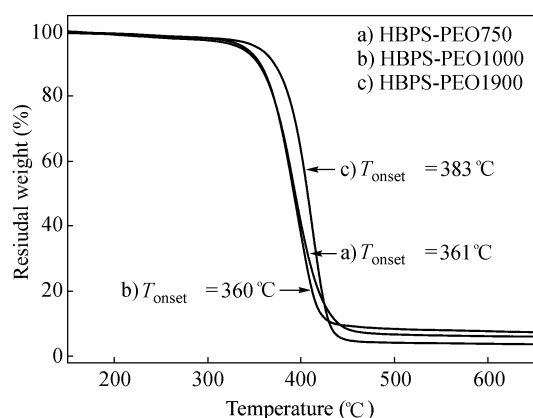


Fig. 11 TGA curves of HBPS-PEO

## 2.3 热稳定性

图 11 是不同臂长的多臂星形聚合物 HBPS-PEO 的 TGA 曲线. 从图 11 中可以看出, 3 种不同臂长的星形聚合物都表现出良好的热稳定性, 初始分解温度 ( $T_{\text{onset}}$ ) 都在 360 °C 以上, 具有最长臂的星形聚合物 HBPS-PEO1900 表现出最好的热稳定性, 其  $T_{\text{onset}}$  为 383 °C. 由此可知, 该种星形聚合物具有良好的热稳定性.

## 3 结论

通过叠氮化超支化聚苯乙烯 (HBPS- $\text{N}_3$ ) 与端炔基聚氧化乙烯 (ay-PEO) 之间的点击反应, 成功合成了不同分子量聚氧化乙烯 (PEO) 为臂的多臂星形聚合物 (HBPS-PEO). 利用 ATR-FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ , GPC 对制备的多臂星形聚合物的结构进行了表征. 通过交流阻抗技术、DSC 对制备的聚合物电解质 HBPS-PEO/LiTFSI 的离子导电性及热性能进行了研究. 结果表明, PEO 臂分子量为 1000 的星形聚合物电解质具有最高的离子电导率. 星形结构可以在一定程度上抑制结晶的形成, 星形聚合物电解质的室温电导率明显高于相应线形聚合物电解质的室温电导率. 当  $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 40$  时, 制备的聚合物电解质 HBPS-PEO1000/LiTFSI 具有最高的离子电导率, 30 °C 时为  $6.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , 40 °C 时为  $1.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . TGA 结果表明, 所有合成的多臂星形聚合物的初始分解温度 ( $T_{\text{onset}}$ ) 都高于 360 °C, 表现出良好的热稳定性.

## REFERENCES

- Ren Y J, Zhang Z C, Fang S B, Yang M Z, Cai S M. Sol Energ Mat Sol C, 2002, 71 (2) : 253 ~ 259
- Smitha B, Sridhar S, Khan A A. J Membrane Sci, 2005, 259 (1-2) : 10 ~ 26
- Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. Electrochim Acta, 2000, 45 (8-9) : 1501 ~ 1508
- Tarascon J M, Armand M. Nature, 2001, 414 : 359 ~ 367
- Scrosati B, Garche J. J Power Sources, 2010, 195 (9) : 2419 ~ 2430
- Ueda J, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 1998, 31 (20) : 6762 ~ 6768
- Moschogianni P, Pispas S, Hadjichristidis N. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39 (5) : 650 ~ 655
- Klok H A, Becker S, Schuch F, Pakula T, Müllen K. Macromol Chem Phys, 2002, 203 (8) : 1106 ~ 1113
- Altintas O, Vogt A P, Barner-Kowollik C, Tunca U. Polym Chem, 2012, 3 (1) : 34 ~ 45
- Yang X H, Sun X Y, Shao J J, Liu Y H, Wang X L. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42 (22) : 4195 ~ 4198
- Marzantowicz M, Dygas J R, Krok F, Tomaszewska A, Florjańczyk Z, Zygadło-Monikowska E, Lapienis G. J Power Sources, 2009, 194 (1) : 51 ~ 57
- Peng Y, Liu H W, Zhang X Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47 (3) : 949 ~ 958
- He D, Cho S Y, Kim D W, Lee C, Kang Y. Macromolecules, 2012, 45 (19) : 7931 ~ 7938
- Hawker C J, Fréchet J M J, Grubbs R B, Dao J. J Am Chem Soc, 1995, 117 (43) : 10763 ~ 10764
- Surapati M, Seino M, Hayakawa T, Kakimoto M. Eur Polym J, 2010, 46 (2) : 217 ~ 225

- 16 Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(11): 2004 ~ 2021
- 17 Qin A, Lam J W Y, Tang B Z. *Macromolecules*, 2010, 43(21): 8693 ~ 8702
- 18 Binder W H, Sachsenhofer R. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(1): 16 ~ 54
- 19 Gao H F, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39(15): 4960 ~ 4965
- 20 Li Y, Zhang B, Hoskins J N, Grayson S M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(6): 1086 ~ 1101
- 21 Liu Zhilei(刘志雷), Sun Jianping(孙建平), Hu Jiwen(胡继文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 705 ~ 713
- 22 Zhang C H, Li J G, Zhang J, Zhang L Y, Li H Y. *Polym Adv Technol*, 2010, 21(10): 710 ~ 719

## SYNTHESIS OF HBPS-PEO MULTI-ARM STAR POLYMER ELECTROLYTES AND THEIR IONIC CONDUCTIVITY

Shi-tong Ren<sup>1</sup>, He-fei Chang<sup>1</sup>, Tao Zheng<sup>1</sup>, Xiao-fei Dang<sup>2</sup>, Liao-yun Zhang<sup>1</sup>, Hua-yi Li<sup>2</sup>, Yuan Lin<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

(<sup>2</sup> *Beijing National Laboratory for Molecular Science, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

(<sup>3</sup> *Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

**Abstract** In order to obtain polymer electrolytes with high ionic conductivity at room temperature, multi-arm star polymers (HBPS-PEO) containing polyoxyethylene arms of different molecular weights (PEO750, PEO1000 and PEO1900) were successfully synthesized by click chemistry of hyperbranched polystyrene with azide groups (HBPS-N<sub>3</sub>) and polyoxyethylene with an alkynyl group (ay-PEO). The structures of the obtained star polymers were characterized by ATR-FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC, respectively. Ionic conductivities of polymer electrolytes composed of HBPS-PEO and lithium trifluoromethane-sulfonimide (LiTFSI) were investigated via electrochemical impedance spectroscopy. The influences of the arm length of the prepared star polymer, the content of lithium salt in polymer electrolyte and the structure of the polymer matrix on ionic conductivity were also studied. The results showed that star polymer electrolyte with arms of PEO1000 exhibited the highest ionic conductivity, while star polymer electrolyte with arms of PEO1900 had the lowest ionic conductivity, indicating the star polymer with shorter PEO arms possessing lower crystallinity was benefit for the transport of ions. The content of lithium salt also affected the ionic conductivity. The result suggested that ionic conductivity first increased and then decreased gradually with the change of the content of lithium salt. The maximum was achieved when  $n(\text{EO})/n(\text{Li}) = 40$ . Besides, DSC results showed that the star-shaped structure of the polymer could inhibit the formation of crystals. Lower degree of crystallinity of star polymer and star polymer electrolyte than corresponding linear PEO was observed, and higher ionic conductivity at low temperatures was found for electrolyte based on star polymer than that of corresponding linear PEO electrolyte. The conductivity of the star polymer electrolyte was  $6.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  at 30 °C, and could reach  $1.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  at 40 °C. TGA results showed that all of the prepared star polymers exhibited good thermal stability with  $T_{\text{onset}}$  above 360 °C. It is concluded that star-branched structure can inhibit the formation of crystals, which facilitates the improvement of ionic conductivity at low temperatures, and proper length of PEO chains is necessary to achieve high ionic conductivity.

**Keywords** Click reaction, Multi-arm star polymer, Polymer electrolyte, Ionic conductivity