

## 梳状聚合物电解质的力学松弛时间\*

齐力 张永杰 林云青 景遐斌

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

**摘 要** 以苯乙烯/马来酸酐共聚物为骨架,聚乙二醇单甲醚为侧链合成了3种不同侧链长度的梳状高分子聚合物,制成了锂盐络合物薄膜.动态力学性能研究结果表明,本体系是主链刚性、侧链较柔软的梳状接枝聚合物.应用时间温度等效原理,选择  $T_0$  作为参考温度,建立了主曲线,得到了移动因子图和等自由体积图. Williams-Landel 和 Ferry(WLF)经验方程的两个参数  $C_1$ 、 $C_2$  随着盐浓度增加而增大.若  $T_0 = 50^\circ\text{C}$  作为参考温度,平均松弛时间  $\lg \tau_a$  与锂盐浓度  $C$  呈线性关系.随着侧链分子量增加,主曲线向高频率移动;平均松弛时间  $\lg \tau_a$  与侧链分子量的关系也是线性的;另外随着盐的不同,主曲线也会产生移动,表明盐种类对松弛时间产生影响.

**关键词** 聚合物固体电解质,梳状聚合物,WLF方程,松弛时间,动态力学性能

制备具有短聚氧化乙烯侧链的梳状聚合物容易得到无定形的聚合物基体,给出高的离子电导.因此近年来国外合成的梳状接枝共聚物有以聚硅氧烷<sup>[1]</sup>、聚磷腈<sup>[2]</sup>等柔性链骨架为基的梳状聚合物,也有主链较僵硬的以聚甲基丙烯酸酯为基的梳状聚合物.我们曾合成了乙烯/马来酸酐多缩乙二醇酯的梳状聚合物体系<sup>[3-5]</sup>,这种新型的梳状聚合物的动态力学谱含有两个以上的转变,并可观察到主侧链分子运动对离子导电性的影响.

众所周知,聚合物中自由体积的大小对聚合物的物理性质有很大影响<sup>[6-8]</sup>,因而研究体积松弛现象有很重要的意义.因松弛时间的倒数代表了聚合物的分子运动,所以有必要在很宽的时间尺度范围内进行实验.但实验时间过短(例如  $10^{-10}$  h)或过长(4 h 以上)都是不现实的.但可以用动态力学方法,在较宽的实验温度范围内进行测试,利用时温等效原理,将测试结果作适当的时间尺度位移,得到在选定温度下的时间尺度很宽的主曲线.本文以苯乙烯/马来酸酐共聚物为骨架,聚乙二醇单甲醚为侧链合成了梳状聚合物及其盐络合物,并研究了盐浓度、侧链分子量、盐种类对松弛时间的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及处理方法

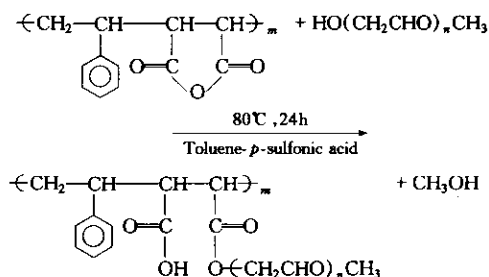
聚乙二醇单甲醚 ( $M_w = 350, 550, 750$ ) 和苯

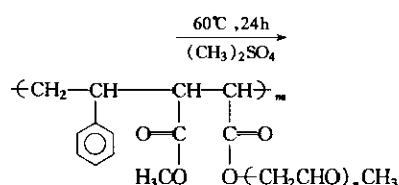
乙烯/马来酸酐共聚物(共聚比 = 1:1,  $M_w = 350000$ , Aldrich Chemical Company, Inc. USA), 直接使用. 甲醇、丁酮、丙酮(A R, 北京化工厂)、对甲苯磺酸(C R, 中国上海试剂二厂), 干燥处理. 硫酸二甲酯(C R, 上海金山化工厂), 直接使用.

高氯酸锂(上海试剂二厂)、四氟硼酸锂、氟代甲磺酸锂(A R, Aldrich Chemical Company, Inc.),  $150^\circ\text{C}$  真空处理 24 h. 硫氰酸锂(A R, Aldrich Chemical Company, Inc.),  $50^\circ\text{C}$  真空处理 24 h.

### 1.2 梳状聚合物的合成

以摩尔比 2:1 称取聚乙二醇单甲醚和苯乙烯/马来酸酐共聚物,放入丁酮中,并加入少量对甲苯磺酸,在  $80^\circ\text{C}$  下搅拌回流反应 24 h,反应完毕后减压抽除丁酮,再加入 200 倍过量的甲醇和少许  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . 在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌回流反应 24 h,即得粗产物.抽除甲醇后将粗产物以丙酮为溶剂、加氢汽油为沉淀剂进行 3 次重沉淀,得纯净样品.其反应式如下





将侧链分子量为 350、550 和 750 的 3 种产物分别称为 PS33、PS53 和 PS73。

### 1.3 聚合物电解质膜的制备

在已称重的用聚乙烯膜支撑的玻璃环中按比例加入一定重量的锂盐,注射一定浓度的梳状聚合物丙酮溶液 18 mL,置于真空烘箱中调好水平的玻璃板上,放置 2 天,令溶剂自然挥发成膜。成膜后切成长 4~5 cm,宽 0.5 cm,厚 0.03 cm 左右的条形薄膜(用游标卡尺测量),在干燥器内抽干。

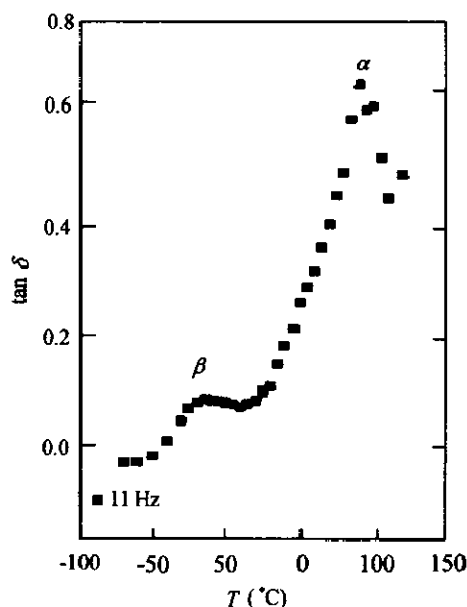
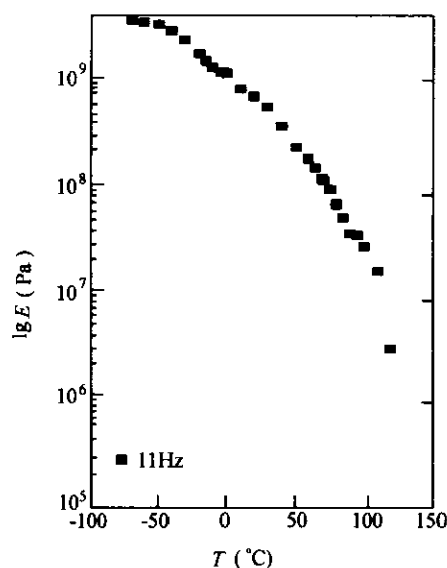


Fig. 1 Dynamic mechanical plot of PS53-LiBF<sub>4</sub> at Li/EO = 1.604 mol/kg polymer

增加。因此,将之归属为聚氧化乙烯短侧链的转变温度(表 1)。由上可知苯乙烯/马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯衍生物是主链僵硬侧链柔软的高分子聚合物。

### 2.2 主曲线的建立

根据时间温度等效原理,在不同温度下将样品的储存模量  $E'$  叠合起来建立主曲线。首先选择 11 Hz 时损耗角正切值的温度峰值作为每个样品的参考温度(即转变温度  $T_g$ ),然后选择  $T_g$  时的储存模量等温线作为参考,在对数坐标轴上水平移动使其它温度下的模量等温线接到参考等温线上,制得的曲线应尽可能光滑。尽管没有进行垂直

### 1.4 仪器测试

动态力学的测试用法国 METRAVZB 公司生产的 MAK-04 型粘弹分析仪,频率是 8 Hz、11 Hz、16.7 Hz、24.2 Hz 和 35 Hz,温度范围为  $-70^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ,升温速率为 3 K/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粘弹性

动态力学测试表明(图 1)在  $-70^\circ\text{C}$  到  $120^\circ\text{C}$  范围内转变较明显的一个是  $\alpha$  转变(主转变),另一个是  $\beta$  转变。其中主转变区模量达 3 个数量级,而本体系是非晶的<sup>[9]</sup>,因此可将  $\alpha$  转变归属于主链的玻璃化转变。另一个转变在室温以下,与侧链 PEO 的玻璃化温度相近,并随着盐浓度的增加而

Table 1 Transition temperatures of comblike polymers and their Li-salt complexes

|                                        | Li/EO(mol/kg polymer) | $T_g(^\circ\text{C})$ | $T_g(^\circ\text{C})$ |
|----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| PS53-LiBF <sub>4</sub>                 | 0.401                 | 90                    | -10                   |
|                                        | 0.535                 | 95                    | -10                   |
|                                        | 1.069                 | 95                    | -10                   |
|                                        | 1.604                 | 90                    | -10                   |
|                                        | 2.005                 | 90                    | -5                    |
| PS53-LiClO <sub>4</sub>                | 1.069                 | 95                    | -5                    |
| PS53-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | 1.069                 | 90                    | -10                   |
| PS53-LiSCN                             | 1.069                 | 90                    | -10                   |
| PS33                                   |                       | 70                    | -10                   |
| PS53                                   |                       | 70                    | -10                   |
| PS73                                   |                       | 70                    | -10                   |

移动校正,但从主曲线形状判断这样的叠合很成功(图2).这条主曲线显示了三个特征区,频率较高时  $E'$  为  $10^9$  Pa 是玻璃态,转变区是以储存模量陡降为特征区,低频区对应的  $E'$  为  $10^6$  Pa,是特征的橡胶态.移动量被定义为  $\lg a_T$ ,这里  $a_T$  值等于温度  $T$  时的力学松弛时间与  $T_g$  下的力学松弛

时间之比<sup>[10]</sup>.  
以  $\lg a_T-1/T$  和  $\lg a_T-(T-T_g)$  作图可以分别得到移动因子的 Arrhenius 图(图3)和等自由体积图(图4),Arrhenius 图是非线性的,同时在等自由体积图中,低温时数据点出现分散现象,这种分散现象可能是由于图解法建立主曲线时引起的移动因子的误差聚积所致.尽管数据点分散,但上述结论仍能清楚显示样品的转变类型是符合 WLF 方程.

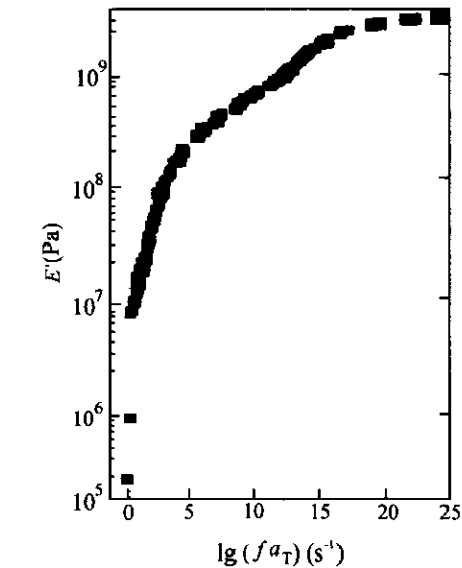


Fig.2 Master curve constructed at  $T_g = 95^{\circ}\text{C}$  for PS53-LiBF<sub>4</sub>  
Li/EO = 1.069 mol/kg polymer

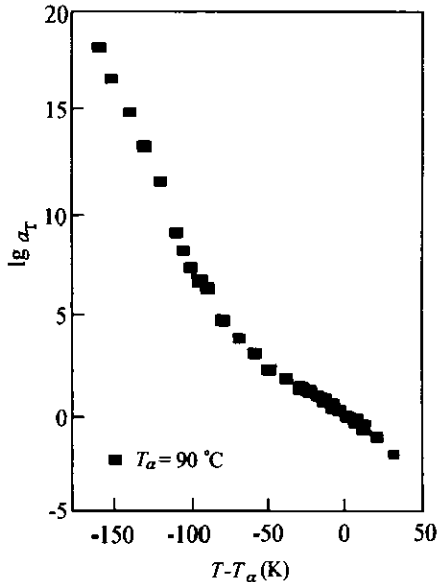


Fig.4 Iso-free-volume plot for PS53-LiBF<sub>4</sub>  
Li/EO = 1.604 mol/kg polymer

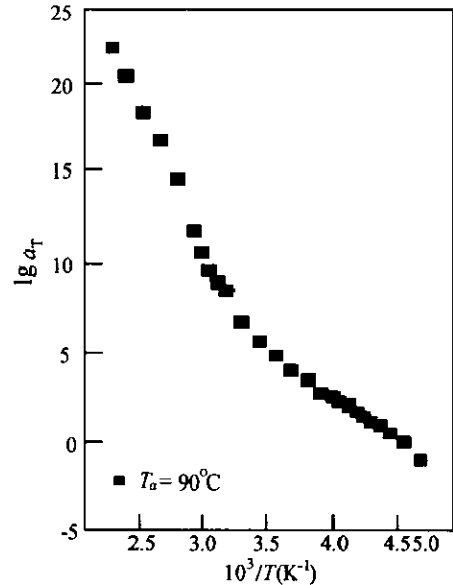


Fig.3 Arrhenius plot of minus shift factor against  $1/T$  for PS53-LiBF<sub>4</sub>  
Li/EO = 1.069 mol/kg polymer

为了计算样品的松弛时间,又采用了另一种建立主曲线的方法(双叠合方法),即不选择  $T_g$  作为参考温度,而是选择了一个普通的温度  $T_0$  为参考温度.用这个温度的模量等温线进行叠合时得到的曲线,应与  $T_g$  作为参考温度时得到的曲线有较大的变化(即按照 WLF 方程,移动因子与温度和参考温度有关,选择不同的温度作为参考温度,WLF 方程的形式不变,但移动因子不同了,所以以  $T_0$  作为参考温度得到的曲线与以  $T_g$  作为参考温度得到的曲线不同<sup>[6]</sup>).图5是样品以  $T_0 = 50^{\circ}\text{C}$  为参考温度建立的主曲线.对于每一条曲线都有三个可区别的三个特征区;众所周知在曲线的转折点处(即陡降区中点),角频率  $\omega$  与松弛时间  $\tau$  之间存在以下关系<sup>[10]</sup>:

$$\tau = 1/\omega$$

(1)

这样就可以计算出该样品的平均松弛时间.

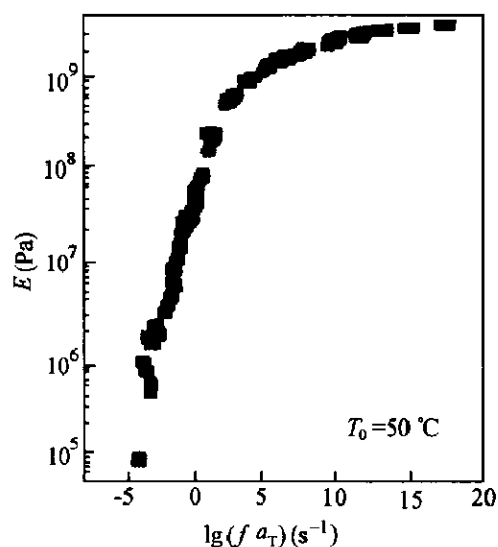


Fig. 5 Storage modulus master curve constructed by frequency-temperature superposition for PS53 at  $T_0 = 50^\circ\text{C}$

### 2.3 盐浓度的影响

根据 WLF 方程 ( $\lg a_T = \frac{-C_1(T - T_S)}{C_2 + T - T_S}$ ) ( $C_1$  是与玻璃态高聚物的自由体积分数有关的经验常数,  $C_2$  是与玻璃态高聚物的自由体积分数和膨胀系数差有关的经验常数,  $T_S$  是与玻璃化温度有关的参考温度<sup>[6]</sup>), 对样品数据进行处理, 作  $-1/\lg a_T - 1/(T - T_S)$  图. 当  $T_S = T_a$  时, WLF 方程的两个参数  $C_1$ 、 $C_2$  的数值在一定程度上依赖盐的浓度, 正如 Eissenberg 在研究含有离子固态聚合物的压力松弛中所获得的结论一样, 它们的值会随着盐浓度增加而增大<sup>[11]</sup> (图 6).

采用以上提到的方法和等式 (1) 获得的平均松弛时间 (用  $\tau_c$  表示), 作  $\lg \tau_c - C$  ( $C$  为盐浓度, mol/kg polymer) 图 (图 7), 呈线性, 通过拟合直线可得:

$$\lg \tau_c = -1.003 + 0.983C \quad (2)$$

相关因子  $r = 0.990$ .

在研究本体系的动态力学性能时, 已经采用了以  $T_0$  作为一般参考温度, 不同盐浓度的主曲线的频率和浓度叠合的方法, 而且发现了移动因子  $\lg a_c$  与盐浓度的关系是线性的. 在此, 也采用了这种叠合方法, 图 8 得到的叠合曲线是非常成功的.

正如图 8 所示, 较高的盐浓度所对应玻璃  $E'$  较高, 而对应橡胶态的  $E'$  则较低. 这样建立的双叠合曲线就表示出损耗模量对双重降低的频率

(在  $50^\circ\text{C}$  时  $f^* = f \cdot a_t \cdot a_c$ ) 的依赖. 通过  $\lg a_c - C$  图, 可以看出它们的关系也是线性的 (图 7), 通过拟合可得:

$$\lg a_c = -1.801 + 0.983C \quad (3)$$

( $r = 0.990$ ), 这里  $C$  是盐的浓度 (mol/kg polymer).

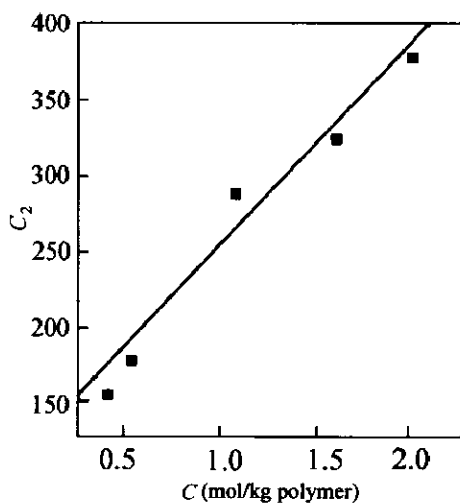
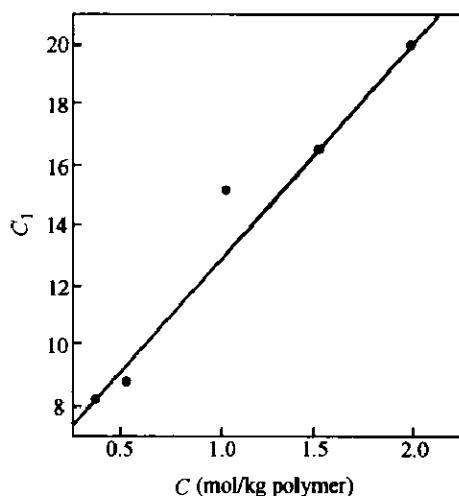


Fig. 6 The WLF parameters  $C_1$  and  $C_2$  as a function of salt content for PS53-LiBF<sub>4</sub> by choosing  $T_a$  as a reference temperature

比较由等式 (2) 和 (3) 作出的两条曲线, 发现它们彼此之间是完全平行的, 二者之差为 0.798.

因此, 等式 (2) 和等式 (3) 是等价的, 但是直接使用松弛时间来验证盐浓度或其它因素对体系力学松弛的影响更简单.

应该强调的是盐浓度对松弛时间的影响是很大的, 从上面的等式很明显地得到  $d \lg \tau_c / dC = 0.983$ . 盐浓度每增加 1%, 松弛时间就会增大 9.6 倍. 因此, 增加盐的浓度有利于提供更多的离

子载体和增加离子导电性. 增加松弛时间或是阻碍链段运动这种反作用在盐浓度过量情况下也许会导致导电性能的降低.

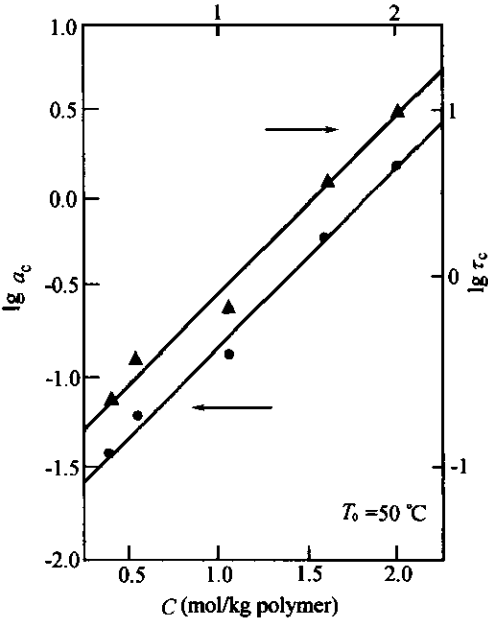


Fig. 7 The relation between relaxation time and salt content for PS53-LiBF<sub>4</sub>

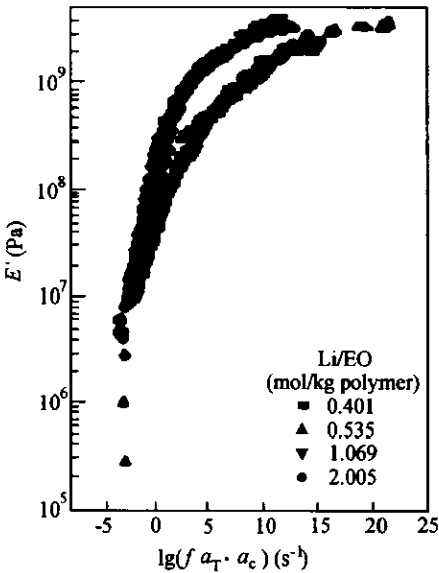


Fig. 8 The double superposed ( frequency-temperature and frequency-concentration ) master curves for PS53-LiBF<sub>4</sub> at T<sub>0</sub> = 50 °C

2.4 侧链分子量的影响

通过选择 T<sub>a</sub> 作为参考温度同样也建立了不同侧链长度样品的主曲线, 它们的参数 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> 所

在范围分别是 17 和 178, 而且与侧链分子量无关. 为了调查侧链分子量是否对松弛时间有影响, 因为上面同样的原因选择 T<sub>0</sub> = 50 °C 作为参考温度, 图 9 表示了不同分子量的侧链样品的主曲线, 随着侧链分子量增加, 主曲线就会向高频率移动. 计算转变过程中的平均松弛时间 τ<sub>n</sub>, 再以 lg τ<sub>n</sub> 为纵坐标, 不同侧链分子量为横坐标作图 (图 10), 二者之间的关系也是线性的, 通过拟合可得:

$$\lg \tau_n = 3.408 - 5.450 \times 10^{-3} (M_{w, side\ chain})$$

(4)

r = 0.998.

图 9 表示了在不同侧链分子量时样品的双叠合主曲线, 移动因子 lg a<sub>n</sub> 和不同侧链分子量之间的关系也是线性的, 如图 10 所示.

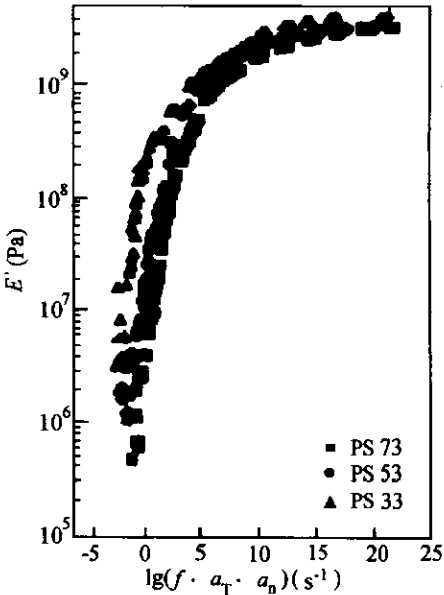


Fig. 9 The double superposed ( frequency-temperature and frequency-side chain length ) master curves for PS33, PS53 and PS73 at T<sub>0</sub> = 50 °C

从等式(4)明显看出提高侧链分子量与提高盐浓度对松弛时间的影响是相反的. 这是因为侧链分子量决定着链的长度. 很显然, 链愈长则所受的约束力减少. 链的活动性就愈强. 较长 PEO 链段的这种特性导致了自由体积分数的增加, 平均松弛时间的减小, 因此, 加大侧链分子量对本体系的导电性而言是有益的.

如侧链的链长到足以使链结晶, 那么离子导电性就会大幅度降低, 此外, 提高侧链分子量也会带来其它不良影响, 比如说会使玻璃化转变温度升高等, 也将使体系电导率降低.

## 2.5 盐种类的影响

实验结果表明体系中含有不同盐时对应的  $T_g$  都在  $90^{\circ}\text{C}$  左右,  $T_g$  为  $-10^{\circ}\text{C}$  左右. 如果选择了  $T_0 = 50^{\circ}\text{C}$  作为参考温度. 随着盐的不同, 主曲线会产生移动. 计算每个样品在转变过程中的平均松弛时间  $\tau_p$  如表 2 所示. 可见随着盐的不同,  $\tau_p$  的值产生显著的差别.

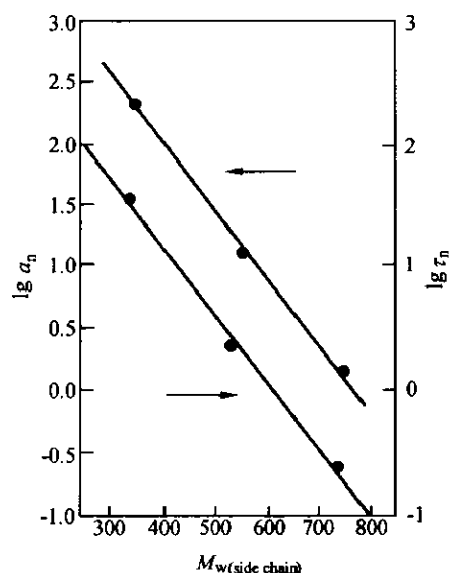


Fig. 10 Effect of side chain length on relaxation time

Table 2 Average relaxation times of different salt kinds

|                                        | Average relaxation time ( $\lg \tau_p$ ) |
|----------------------------------------|------------------------------------------|
| PS53-LiClO <sub>4</sub>                | 1.8102                                   |
| PS53-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> | -0.7009                                  |
| PS53-LiSCN                             | 0.3546                                   |
| PS53-LiBF <sub>4</sub>                 | 0.7226                                   |

总之考虑到体系的电导率, 选择适当的盐种类是非常重要的.

实验结果显示上述三种因素盐浓度、侧链分子量、不同盐种类对平均松弛时间都有着很大

的影响, 随之就会影响该体系导电性. 增加盐浓度和选用盐种类加固了链网络, 这样就延长了松弛时间. 侧链分子量的增加起到类似增塑剂的作用, 因而就有了相反的影响.

综上所述, 在玻璃化转变温度时的松弛时间与样品的组成和结构无关. 即如果选择样品的  $T_g$  作为参考温度而不选择  $T_0$ , 只能得到一条普通主曲线 ( $\lg E' - \lg f$ ), 这条曲线与盐浓度、侧链分子量和盐种类无关, 这是因为已将自由体积的变化考虑在内. 换句话说就是样品在玻璃转化时是处于等松弛时间状态 (可以从 Boyer 和 Spercer 提出的以玻璃化转变为特征的所谓“自由粘性状态”理论推论出来<sup>[12]</sup>), 即  $-\lg a_T$  实际上是链段流动性的另一种表达方式. 在等自由体积状态所有样品的松弛时间相同意味着所有样品都有着相同的链段活性. 所以  $T_g$  较低的聚合物在高于  $T_g$  的任意温度下都有着较高的链段活性, 较高的离子导电性. 同时侧链分子量对高聚物导电性的影响与高聚物的导电机理有关. 当分子量的变化使高聚物内部自由体积增加时, 离子迁移率增加, 导电率将增加.

聚合物电解质的离子导电是由离子载体的数目和它们的流动性来控制是众所周知的, 而后者与聚合物的链段运动又有着密切的关系, 即然松弛时间的倒数可以表征聚合物骨架的运动, 那么盐浓度、侧链长度以及不同盐对松弛时间的影响也就不可避免地影响电导率. 并且要得到一个有效的固体聚合物电解质, 机械强度也必须适当.

根据自由体积理论和时间温度等效原理, 用动态力学方法来研究聚合物电解质的分子运动是一种有效的手段. 从而将分子运动与聚合物电解质的力学松弛联系在一起, 进而与电导率相联系. 这就为我们制备性能优良的聚合物电解质材料提供了重要的理论依据和实验方法.

## REFERENCES

- 1 Strock L. W. Z Phys Chem, 1935, B31: 132~136
- 2 Takahashi T, Yamamoto O, Yamada S, Hayashi S. J Electrochem Sci, 1979, 126: 1954~1958
- 3 Qi Li (齐力), Lin Yunqing (林云青), Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1995, (4): 459~462
- 4 Qi Li (齐力), Lin Yunqing (林云青), Wang Fosong (王佛松). Comblike polymer electrolyte with main chain glass transition near room temperature. In: Department of Physics, Nation University and Asian Society for Solid State Ionics. 10th International Conference on Solid State Ionics. Singapore: 1995. 5
- 5 Lin Yunqing, Qi Li, Chen Donglin, Wang Fosong. Solid State Ionics, 1996, (90): 307~313
- 6 He Manjun (何曼君), Chen Weixiao (陈维孝), Dong Xixia (董西侠). Polymer Physics (高分子物理). Shanghai: Fudan University Press (复旦

大学出版社),1991.233~237,343~367

- 7 Jenkins A D. Polymer Science — A material Science Handbook, London: North-Holland Publishing Co, 1972. 1:35~79
- 8 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1970. Chapter 1
- 9 Qi Li(齐力), Yang Lifa(杨立发), Lin Yunqing(林云青). Synthesis of multiethylene glycol poly(styrene-co-maleic anhydride)ate with poly(ethylene glycol)methyl ether(MW550) as side chain. In: Proceeding of the 9th Symposium on Solid State Ionics. Xin Xiang: the 9th Symposium on Solid State Ionics, 1998. 210~213
- 10 Ward I M. Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley-Interscience, 1971. 148~256
- 11 Eissenberg A. Pure and Appl Chem, 1976, 46:171~182
- 12 Boyer R F, Spencer R S. J Appl Phys, 1945, 16:594~176

## MECHANICAL RELAXATION TIME OF COMBLIKE POLYMER ELECTROLYTE

QI Li, ZHANG Yongjie, LIN Yunqing, JING Xiabin

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** Using poly(styrene-co-maleic anhydride) as the backbone and poly(ethylene glycol) methyl ether as side chains, three kinds of comblike polymers of different side chain length were synthesized. The Li-salt complexes and their films were prepared. The dynamic mechanical properties were investigated. It was found that the main chain was rigid and the side chain was flexible in this comblike polymer system. Based on the time-temperature equivalence principle, a master curve was constructed. By selecting  $T_g$  as reference temperature, Arrhenius plots of shift factor and iso-free-volume plots were attained. The values of WLF parameters  $C_1$  and  $C_2$  increase with increasing salt concentration. By reference to  $T_0 = 50^\circ\text{C}$ , the relation between the average relaxation time  $\lg\tau_c$  and Li-salt concentration  $C$  is linear. The master curves are displaced progressively to higher frequencies as the  $M_w$  of side chains is increased. The relation between the average relaxation time  $\lg\tau_n$  and  $M_w$  of side chains is also linear. And the master curves are movable with the change of salts. It shows the effect of different kinds of salt on relaxation time.

**Key words** Polymer solid electrolyte, Comblike polymer, WLF equation, Relaxation time, Dynamic mechanical properties