

含有添加剂及 LiClO_4 的接枝聚酯网络的 离子导电性能研究*

李 丹 胡春圃 应圣康

(华东理工大学材料科学与工程研究所, 上海, 200237)

摘 要

研究了碳酸丙烯酯(添加量 5%)与 γ -丁内酯(添加量 10%)对由数均分子量为 800 的聚氧化乙烯(PEO 800)大单体交联不饱和聚酯(含 LiClO_4)形成的接枝聚酯网络的离子导电性能影响,发现其电导率主要取决于体系中的 LiClO_4 浓度. 当 $[\text{EO 链节}]/[\text{Li}^+] = 30$ 时, 室温电导率达最大值, $\sigma_{298\text{K}} = (4.0 - 4.5) \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$. 这类接枝聚酯网络的玻璃化转变温度(T_g)同样取决于盐类浓度, 而与网络的交联程度无关. 网络中的极性添加剂并不显著影响其交联程度与 T_g , 但较大幅度提高离子导电性能, 这可能与极性添加剂加速载荷离子在导电通道中的迁移性有关. 若在上述接枝网络中引入环氧树脂网络, 形成接枝聚合物互穿网络, 则成膜后的机械强度有进一步提高, 同时具有优良的室温电导率, $\sigma_{298\text{K}} = 2.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$.

关键词 网络聚合物、大单体、聚合物电解质、聚氧化乙烯、极性添加剂、高氯酸锂

为了制备能反复充放电的全固态高能密度电池, 人们正致力于合成具有良好机械强度与室温电导率的聚合物电解质, 其中聚合物网络快离子导体已引起广泛注意, 有关这方面的研究工作已有总结^[1].

Payne 和 Wright 首先报道两端带羟基的分子量为 600 的聚氧化乙烯(PEO 600)与顺丁烯二酸酐缩聚成的聚酯, 用过氧化物交联后的凝胶(其中含 LiBF_4), 具有较高的室温电导率($\sigma_{RT} = 3 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), 但这类轻度交联的聚酯网络的机械强度较差^[2]. 为了改进这类聚酯网络的机械强度, 胡春圃与 Wright 合成了含 LiClO_4 的 PEO 400/ 顺丁烯二酸酐/ 邻苯二甲酸酐聚酯网络(用苯乙烯作交联单体), 这类完全无定形的聚酯网络有较好的机械强度, 但室温电导率下降 1 个数量级^[3]. 最近, 方斌等^[4]用 PEO 400 大单体交联含 LiClO_4 的 PEO 600/ 顺丁烯二酸酐/ 邻苯二甲酸酐聚酯, 合成了一类新型的“接枝聚酯网络”快离子导体, 兼具良好的机械强度与室温电导率($\sigma_{RT} = 2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$). 本文研究了两种极性添加剂对这类接枝聚酯网络以及由后者与环氧树脂形成的接枝

* 1992 年 5 月 13 日收到; 国家自然科学基金资助项目

合物互穿网络的离子导电性能的影响, 发现它们具有更高的室温电导率 ($\sigma_{RT} = 4 - 4.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$), 以及良好的机械强度. 同时研究了这些聚合物电解质的离子导电性与温度的关系, 并与其玻璃化温度及网络结构相关联.

实 验 部 分

本文所用的原料除 E-51 环氧树脂为工业产品外, 其余均为化学纯. PEO 600 与 PEO 800 在使用前在 353K 下真空干燥 24 小时, 然后再用 0.4nm 分子筛干燥. 用等摩尔的 PEO 600 与顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐合成不饱和聚酯, 其数均分子量用 KANUER-11.00 蒸汽压渗透仪 (VPO) 测定, 为 1900. PEO 800 大单体由 PEO 800 与甲基丙烯酰氯反应制备, 其数均官能度由 ^1H -核磁共振仪 (Spectrospin WP-100 SY) 表征为 1.2. 上述不饱和聚酯用 PEO 800 大单体 (两者重量比为 60/40) 为交联剂, 在氧化-还原引发体系 (过氧化甲乙酮 / 环烷酸钴) 以及 LiClO_4 存在下合成接枝聚酯网络. 有关含 PEO 600 链节的不饱和聚酯, PEO 800 大单体, 以及接枝聚酯网络的制备及表征的方法, 前文已有报道^[3, 4].

将 PEO 800 大单体、含 PEO 600 链节的不饱和聚酯、E-51 环氧树脂、极性添加剂、10% LiClO_4 的乙腈溶液及氧化-还原引发体系 (过氧化甲乙酮 / 环烷酸钴) 混匀后, 注入硅橡胶模具, 在 353K 下反应 6 小时, 制成厚度 1mm 左右的接枝互穿聚合物网络 (IPN) 样品. 后者在真空下干燥 24 小时, 备用.

样品的玻璃化温度用 DuPont Instrument 1090 差示扫描量热仪 (DSC) 测定, 升温速率 20K min^{-1} . 电导率测定时将样品置于两个不锈钢电极之间, 用 Model YY2812 LCR 仪在 1KHz、真空及 P_2O_5 的存在条件下测定.

结 果 与 讨 论

1. 接枝聚酯网络

考察了两类极性添加剂对 PEO 大单体与含 PEO 600 链段的不饱和聚酯的共聚合反应, 发现随碳酸丙烯酯 (PC) 或 γ -丁内酯 (γ -BL) 的浓度提高, 共聚速率下降 (样品的成膜性变差). 为了在我们研究的 LiClO_4 的浓度范围内获得机械强度较好的接枝聚合物网络, 故选择 PC 添加 5%, γ -BL 添加 10% 的体系进行研究. 所有含 LiClO_4 的接枝网张以及同时添加 PC 及 γ -BL 的接枝网络, 经 DSC 测定及偏光显微镜观察, 均为无定形态. 表 1、2 列出通过 DSC 测定的这类聚合物电解质的玻璃化温度 (T_g) 以及在丙酮中的不溶部分 (在 329K 时用丙酮萃取 20 小时). 实验数据表明, 在含相同 LiClO_4 浓度的条件下, 添加 γ -BL 的网络的 T_g 有所下降, 而含 PC 的网络的 T_g 与不含添加剂的网络基本相同, 这或许是由于 PC 的添加量较少以及其粘度又较 γ -BL 要高 (313K 时, PC 为 $2.53 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{S}$, γ -BL 为 $1.75 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{S}$)^[5], 故 γ -BL 在接枝网络中显示出较明显的增塑效应; 此外, 在所有这些接枝网络中, 两类极性添加剂的加入, 并不显著影响接枝网络的交联程度 (丙酮中的不溶部分). 胡春圃等已报道^[3],

LiClO_4 对于这种大分子链中含 PEO 链段的不饱和聚酯与苯乙烯的共聚反应有某种阻聚作用, 故网络的交联密度与盐类浓度有关. 然而, 在我们所研究的含添加剂的体系中, 由于 PC 与 γBL 均为 LiClO_4 的良溶剂, 它们有可能对共聚反应的阻聚作用有所减弱, 故呈现出大致相同的交联密度. 表 1, 2 的数据同时表明, 这些接枝网络的 T_g 与网络的交联密度无关, 仅取决于盐类浓度. 这一现象显然是由于在这种较为疏松的网络结构中, 由于锂盐与 PEO 链段络合, 限制大分子链段的运动, 导致 T_g 上升所致.

Tab.1 Some physical parameters of ionic conducting graft polyester networks

[EO unit] [Li ⁺]	Insoluble fraction in acetone	T_g (K)	$\sigma_{298\text{K}}$ (Scm^{-1})
10	0.23	254	1.1×10^{-5}
20	0.34	240	1.2×10^{-5}
30	0.32	235	2.6×10^{-5}
40	0.36	229	2.3×10^{-5}

Tab.2 Some physical parameters of ionic conducting graft polyester networks containing polar additives^{a)}

[EO unit] [Li ⁺]	Insoluble fraction in acetone		T_g (K)		$\sigma_{298\text{K}}$ (Scm^{-1})	
	PC	γBL	PC	γBL	PC	γBL
10	0.31	0.29	250	239	9.7×10^{-5}	2.5×10^{-5}
20	0.39	0.33	240	236	2.4×10^{-6}	3.0×10^{-5}
30	0.36	0.32	233	232	4.0×10^{-5}	4.5×10^{-5}
40	0.35	/	231	/	2.2×10^{-5}	/

a) 10% γBL , 5% PC

图1、2与表2列出了这类含添加剂的接枝聚酯网络的离子导电性与盐类浓度以及温度的关系, 其离子导电性随盐类浓度下降而达最大值. 许多研究者已报道了类似的现象, 如聚氨酯/乙烯基酯树脂 IPN^[6], 某些 PEO-碱金属盐体系^[7]、接枝聚酯网络^[4], 以及含 PEO 侧链的接枝共聚物^[8]等. 离子导电率随盐浓度降低而上升, 可能是由于降低了体系中盐类的积聚程度^[9]; 然而, 随盐浓度进一步下降, (如 [EO 链节]/[Li⁺] (摩尔比)=40), 导电率也随之降低, 则与体系中电荷离子浓度的下降有关^[10]. 当 [EO 链节]/[Li⁺]=30 时, 其室温电导率最高, $\sigma_{298\text{K}}=4-4.5 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 而不含添加剂的对比网络在相同的盐类浓度下的室温电导率稍低 ($\sigma_{298\text{K}}=2.6 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$). 由此可见, 虽然添加 γBL 或 PC 的接枝网络的 T_g 与不含极性添加剂的网络体系相近 (232—235K), 但前者室温电导率却有较大幅度的提高, 这显然与极性添加剂增加了网络中电荷离子的迁移速度有关. 此外, 在接枝网络中的 $\gamma\text{-BL}$ 或 PC 除了可以带动离子迁移外, 还可以增强网络中 PEO 侧链的活动性, 使它们在离子导电通道中起更好的“桥梁作用”^[4], 故进一步增强了离子的导电性能. 前已述及, 与 PC 相比, γBL 对接枝网络表现出更为显著的增塑作用, 然而两种添加剂对于网络中离子导电性的贡献却大致相同, 这可能因为 PC 具有较高的介电常数的缘故 (298K 时, PC 为 64.4; γBL 为 39.1)^[5].

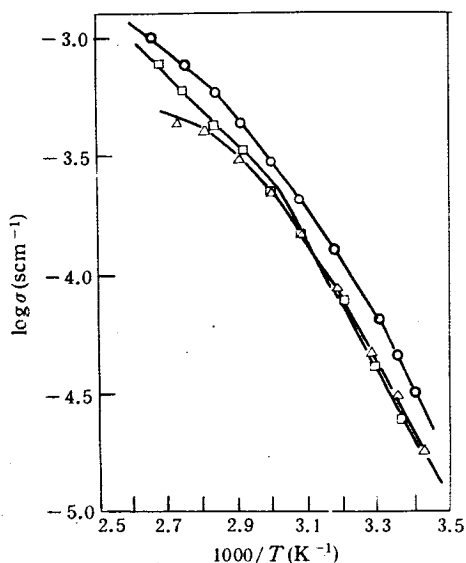


Fig.1 Ionic conductivity versus temperature for conducting graft polyester networks containing 10% (wt) γBL

$[\text{EO unit}]/[\text{Li}^+]$: 30 (○); 20 (△); 10 (□)

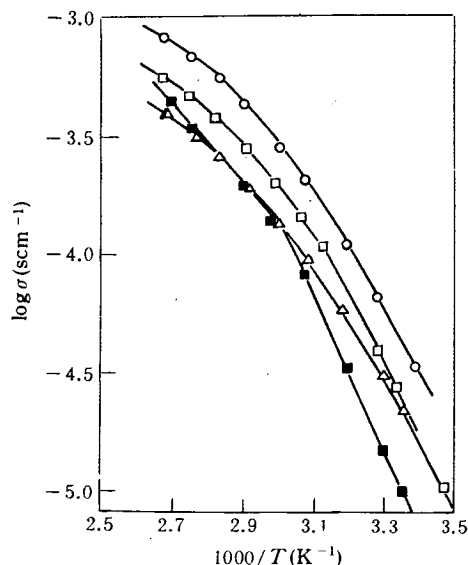


Fig.2 Ionic conductivity versus temperature for conducting graft polyester networks containing 5% (wt) PC

$[\text{EO unit}]/[\text{Li}^+]$: 40 (△); 30 (○); 20 (□); 10 (■)

图 1, 2 同时表明, 除盐浓度较高 ($[\text{EO 链节}]/[\text{Li}^+] = 10$) 的体系外, 所有添加 γBL 或 PC 的接枝聚酯网络均呈现出无定形聚合物电解质通常所表现出的曲线形式, 后者往往符合 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 方程式:

$$\sigma T^{1/2} = A \exp[E_b/(T - T_0)] \quad (1)$$

式中, T_0 是与电解质玻璃化温度有关的温度, E_b 为表观活化能。图 1, 2 中的曲线可按 VTF 式 (1) 进行处理 ($T_0 = T_g - 50\text{K}$)^[11], 得到较好的线性关系 (线性相关系数 > 0.99), 如图 3 所示。表 3 列出计算得到的表观活化能 E_b , 它们均在 8KJmol^{-1} 左右, 与添加剂类型及盐类浓度无关。虽然 VTF 方程式中的 E 的物理

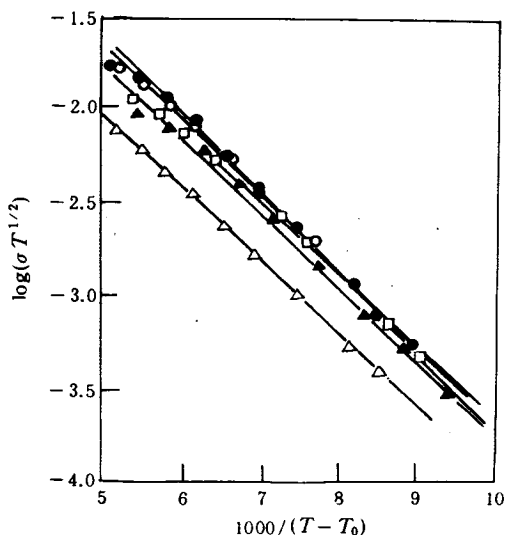


Fig.3 $\text{Lg}(\sigma T^{1/2})$ Versus $1/(T - T_0)$ for conducting graft polyester networks

$[\text{EO unit}]/[\text{Li}^+]$: 1) 10% γBL ; 30 (●); 20 (▲)
2) 5% PC ; 40 (△); 30 (○); 20 (□)

意义尚不清楚,但表 3 中的 E_b 值与胡春圃等^[3]报道的聚酯网络的测定结果十分接近,这或许同样表示载荷离子在这类聚酯网络中的导电通道中移动时,形成合适空间所需的能量。

按自由体积理论,无定形聚合物电解质的导电性应符合 William、Landel 与 Ferry (WLF) 方程式:

$$\lg(\sigma_T/\sigma_{T_g}) = C_1(T - T_g)/[C_2 + (T - T_g)] \quad (2)$$

由于样品在玻璃化温度时的电导率 σ_{T_g} 较难测定,故通过非线性最小二乘法,计算了 WLF 式 (2) 中的 C_1 与 C_2 值,列于表 3. 表 3 中的 C_1 值与胡春圃等^[3]研究聚酯网络, Watanabe 等^[12] 和 Lenest 等^[13] 研究聚氨酯网络时所得到的结果类似,但低于万能值 17.4; C_2 值较接近万能值 51.6^[14]. 有关实测 C_1 值与 C_1 万能值间较大偏差的原因,目前尚不十分清楚^[15],还有待进一步研究。

Tab.3 Apparent activation energies and WLF parameters for ionic conducting graft polyester networks including polar additives

Type and amount of polar additives	[EO unit] [Li ⁺]	E_b (KJ mol ⁻¹)	C_1	C_2 (K)
10% γ BL	30	7.7	7.8	50.0
10% γ BL	20	7.3	7.4	49.5
5% PC	40	7.5	7.6	48.3
5% PC	30	7.7	7.8	48.6
5% PC	20	7.3	7.5	48.7

然而,对于盐浓度较高的体系 ($[\text{EO 链节}]/[\text{Li}^+] = 10$), 电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程式:

$$\sigma = A \exp[-E_a/R_T] \quad (3)$$

但直线斜率在 333K 处出现转折 (图 1、2). 对于这种完全处于无定形态的聚合物电解质所呈现出的这种 Arrhenius 关系,目前较难解释,可能与盐类和网络中 PEO 链段形成的局部有序结构有关^[3, 17].

2. IPN

已有报道^[16, 17], 环氧树脂/PEO 400/LiClO₄ 形成的 IPN 具有较好的机械强度与室温电导性. 为了进一步提高接枝聚酯网络以及含极性添加剂的接枝聚酯网络的机械强度, 合成了含有环氧网络的接枝 IPN, 其实测的一些物理参数如表 4 所示. 表 4 的数据

Tab.4 Some physical parameters of ionic conducting IPNs

Amount of epoxy resin (%)	[EO unit] [Li ⁺]	Amount of γ BL (%)	Insoluble fraction in acetone	T_g (K)	σ_{298K} (S cm ⁻¹)
5	50	10	0.47	239	2.3×10^{-5}
15	50	0	0.44	236	2.4×10^{-5}
20	50	0	0.47	237	1.3×10^{-5}

显示出, 添加 15% 环氧树脂形成的接枝 IPN 仍呈现出较高的室温电导率, $\sigma_{298\text{K}} = 2.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, 但成膜后的机械强度有较大幅度的提高. 添加 10% 的 γBL 后, 对这种 IPN 体系的室温电导率, T_g 以及交联密度影响不大, 有关这方面的问题正在进一步研究.

参 考 文 献

- [1] 胡春圃, 高分子通报, 1992, (1), 9
- [2] Payne D. R., Wright P. V., *Polymer*, 1982, 23, 690
- [3] Hu C. P., Wright P. V., *Br. Polymer J.*, 1989, 21, 421
- [4] Fang B., Hu C. P., Xu H. B., Ying S. K., *Polymer Commu.*, 1991, 32, 382
- [5] MacCallum, J. R., Vincent, C. A. (Eds) "Polymr Electrolyte Reviews", Vol. 1, P. 144, Elsevier Applied Science, London, 1987
- [6] Shi J., Hu C. P., Chen R., Ying S. K., in "Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices" (Eds B. V. R. Chowder, Q. Liu and L. Chen), world scientific Pub. Co., Singapore, 1990, pp. 267-271
- [7] Robitaille C. D., Fautenx D. J., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 315
- [8] Cowei J. M. G., Martin A. C. S., Firth A. M., *Br. Polymer J.*, 1988, 20, 247
- [9] MacCallum J. R., Tomlin A. S., Vincent C. A., *Eur. Polymer J.*, 1986, 22, 787
- [10] Angell C. A., *Solid State Ionics*, 1983, 9/10, 3
- [11] Armand M. B., Chabagno J. M., Duclot M. J., in "Fast Ion Transport in Solids" (Eds J. Nashishta J., Mundy J. N., Shenoy G. K.), North-Holland, New York, 1979, Pp. 131-6
- [12] Watanabe M., Itoh M., Sanui K., Ogata N., *Macromolecules*, 1987, 20, 569
- [13] Lenest J. F., Ganddini A., Cheradame H., Cohn-Addad J. P., *Polymer Commu.*, 1987, 28, 302
- [14] Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3701
- [15] Xu K., Xu Q. and Wan G., *ISSI Lett.*, 1992, 3 (1), 3
- [16] 胡春圃, Wright P. V., 高分子材料科学与工程, 1990, 6 (3), 50
- [17] Chiang C. K., Bauer B. L., Briber R. M., Davis G. T., *Polymer Commu.*, 1987, 28, 34

THE EFFECT OF POLAR ADDITIVES ON IONIC CONDUCTIVITY OF GRAFT POLYESTER NETWORK CONTAINING LiClO_4

LI Dan, HU Chunpu, YING Shengkang

*(Institute of Material Science and Engineering, East China University
of Science and Technology, Shanghai 200237)*

ABSTRACT

The effects of propylene carbonate (PC, 5% by wt.) and γ -butylactone (γ BL, 10% by wt.) upon the ionic conductivity of graft polyester network formed by PEO 800 macromer and unsaturated polyester containing LiClO_4 were studied. The conductivity was found to be mainly determined by the concentration of LiClO_4 , with a maximum room temperature conductivity, $\sigma_{298\text{K}} = 4.0 - 4.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, at $[\text{Eo unit}]/[\text{Li}^+] = 30$. Little correlation was observed between glass transition temperature (T_g) and crosslinking degree for such polymer electrolytes, and the effect of LiClO_4 concentration on T_g was also observed. The introduction of polar additives into the network increased the ionic conductivity greatly, while exerting little influence on T_g and degree of crosslinking. Thus, these may be contributed to the increase of ion mobility in the conducting pathway.

The formation of graft IPN by using graft polyester and epoxy resin further improved the mechanical strength of the film sample, maintaining high conductivity at room temperature, $\sigma_{298\text{K}} = 2.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$.

Key words Network polymer, Macromer, Polymer electrolytes, Polyethylene oxide, Polar additives, Lithium perchlorate