

聚丁二酸丁二酯与高氯酸锂络合物的 结构与离子导电性*

黄发荣 王雪秋 李世曙

(华东化工学院高分子科学与工程系, 上海, 邮政编码 200237)

摘 要

本文从丁二酸二甲酯和丁二醇合成了聚丁二酸丁二酯, 并以高氯酸锂为掺杂剂制备了固体电解质。FT-IR、NMR、XPS 测试发现酯基上的氧原子参与络合。WAXD、DSC 等测试分析结果表明: 络合物和聚酯的晶体相同; LiClO_4 主要溶解在无定形区; 盐的溶解降低聚酯的熔点、结晶度和结晶速度, 而提高玻璃化温度; 在低盐浓度区络合物熔点与盐浓度关系符合 Flory-Huggins 理论。络合物的电导率随盐浓度变化出现极大值, 在低盐浓度区电导率与浓度的对数成线性关系。电解质的导电行为不能简单地用 Arrhenius 和 WLF 方程所解释。从扩散角度推导了导电方程, 并描述了离子导电过程。

关键词 聚酯, 聚酯络合物, 固体电解质, 快离子导体, 高分子导体

无机固体电解质的发展经三个重大转折: ①氧化锆的发现; ②碘化银的开拓; ③ β -氧化铝的开发, 如今已深受科学家们的重视。然而, 高分子固体电解质的发展是近十几年的事。1973年 Wright 等人^[1]首先报道了聚环氧乙烷 (PEO) 与碱金属盐络合物的离子导电性。高分子固体电解质具有易加工、良好的力学性能和在高能电池中获得应用的潜在可能性^[2], 激起了各国学者们极大的兴趣, 他们先后对聚合物固体电解质进行了大量的研究工作^[3-7]。到目前为止, 研究工作最为细致而深入的聚合物电解质是聚醚或者改性的聚醚^[8], 而聚酯电解质的工作开展得较少^[9-10]。聚酯电解质合成方便、工艺成熟、吸湿性优于聚醚类, 本文就聚酯固体电解质的结构与性能作了较全面的研究。

实 验 部 分

1. 聚丁二酸丁二酯 (PTS-4,4) 的合成

以三氧化二锑 (0.03—0.07% 酯重量) 和无水乙酸钙 (0.15—0.30%) 为催化剂, 将刚蒸馏的丁二酸二甲酯和过量的丁二醇在氮气气氛中进行反应。反应分三步进行: 首先在 180℃ 下反应 3 小时; 然后把温度升高至 240℃ 左右, 蒸出过量的醇; 最后在真空下 (5—6 torr) 缩聚 4 小时。聚合物经氯仿溶解, 在甲醇中沉淀出, 干燥后再经重沉淀处理。聚酯粘度 η_{inh} : 0.361 dl/g (CHCl_3 , 25℃)。

* 1989年11月2日收到。

2. 无机盐的脱水处理

高氯酸锂 ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 在真空下 $150-160^\circ\text{C}$ 干燥 8 小时以上。

3. 固体电解质的制备

聚酯 PTS-4,4 和高氯酸锂按一定比例混合之后, 在充满惰性气体的干燥箱中将混合物熔化, 并使盐充分地溶解于聚合物中。这一过程通过熔化→搅拌→冷却→捣碎→熔化几个循环来完成, 直至熔体成均一透明。

4. 固体电解质电导率测定

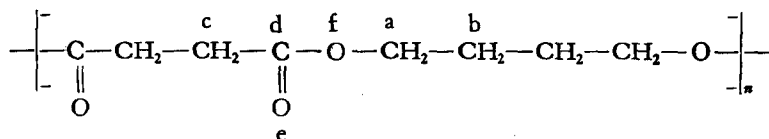
固体电解质在压机上压制成直径为 1.3 cm, 厚度为 1—2 mm 的小圆片。用 TR-10T 介电损耗测定仪 (Ando 公司) 测定聚酯电解质的电导率, 测定频率定为 3 kHz。

结果与讨论

1. 聚酯的结构

PTS-4,4 的元素分析: 实测值 (%). C 55.78, H 7.09, O 37.13; 理论值 (%): C 55.81, H 6.98, O 37.21. 理论与实测相符。

以氘代氯仿为溶剂, 在 Varian FT-80A 型核磁共振仪上测定的 PTS-4,4 氢谱如图 1 所示。图上出现三种不同化学环境的同等量的氢质子峰, 其中两个峰由于耦合而发生了裂分, 形成三重和五重峰, 这就证实了聚酯 PTS-4,4 结构:



2. 聚酯电解质中的络合作用

(1) 红外光谱分析

在 5 DX 型富里哀红外光谱仪上测得聚酯及其电解质的图谱如图 2。与聚合物比较, 电解质在 1720 cm^{-1} ($\text{V}_{>\text{C}=\text{O}}$)、

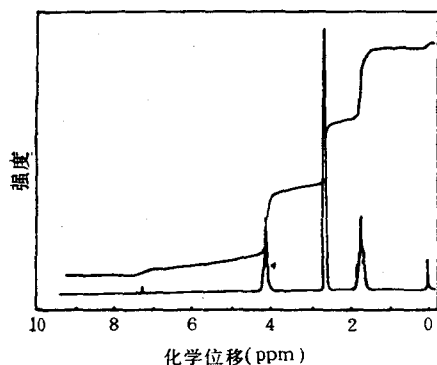


图 1 聚酯 PTS-4,4 核磁共振氢谱

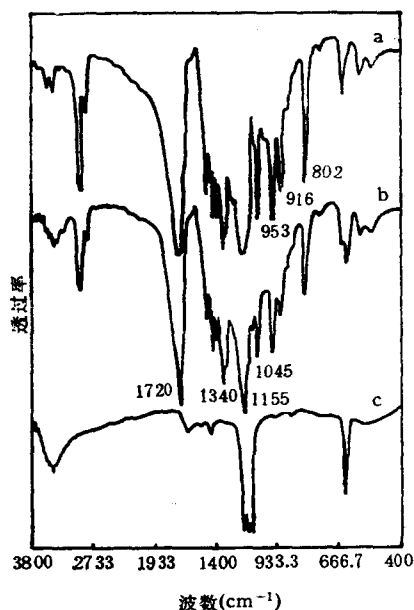


图 2 红外光谱图

a) PTS-4,4; b) PTS-4,4-LiClO₄; c) LiClO₄

1340 cm^{-1} ($V-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-$)、 1155 cm^{-1} ($V-\text{O}-\text{CH}_2-$ 或 $V_{\text{as}}(\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}-)$) 及 1045 cm^{-1} ($V_{\text{s}}(\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}-)$) 处的峰发生变化, 1720 、 1155 cm^{-1} 处峰变得尖而窄, 1340 、 1045 cm^{-1} 峰的相对强度变弱, 而 1155 cm^{-1} 峰加强。此外, 802 、 916 、 953 cm^{-1} 处峰的相对强度也发生了变化。显然这些变化和电解质中金属离子与高分子链上酯基的氧发生作用有关。

(2) 核磁共振剖析

通过核磁共振分析电解质的络合作用, 结果列于表 1。数据表明在电解质中三种不同化学环境的氢质子的化学位移均提高, 亦就是向低场移动, 这是电子云密度降低所致。其中 c 处氢质子受影响最大, b 处最小。由此可见, 金属离子确实与聚酯链上氧原子发生了络合作用。

表 1 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物 ¹H-NMR 分析

位 置	(Hz)	
	PTS-4,4	PTS-4,4-LiClO ₄
a	327.65	327.75
b	135.79	135.86
c	208.55	208.76

(3) XPS 能谱分析

在 XSAM-800 Kratos 多功能表面分析仪上, 以 Al K_α 作激发源, 功率 12 kV/15 mA, 狭缝为 5 mm, 在真空压力为 10^{-8} Torr 下, 对 PTS-4,4-LiClO₄ 固体电解质作了能谱分析, 其结果列于表 2 中。从表中可看到 C 原子的电子轨道结合能没有变化或变化很小, 而 O 原子、Cl 原子均发生变化。与聚合物相比较, 电解质中氧原子的电子轨道结合能降低。金属离子与高分子链上氧原子发生作用, 使碳氧键上电子云偏向氧原子 (与 ¹H-NMR 谱分析一致), 使其电子云密度有所提高。表中数据还表明两种环境的氧原子都能与锂离子发生络合作用。高氯酸锂在聚酯中发生电离, 成为离子或离子对, 离子的半径减少, 电子更易进入原子的内层轨道, 结果氯元素的结合能亦降低。随盐浓度提高, 其络合逐渐趋于饱和, 盐以分子或聚集体形式存在的成份增多, 电子结合能有回升的趋势。

表 2 电解质 PTS-4,4-LiClO₄ 各种元素的电子轨道结合能 (eV)*

[LiClO ₄] [unit]	C _{1s}			O _{1s}		Cl _{2p}
	a	b&c	d	e	f	
0	285.20	283.70	287.60	532.50	531.10	
1/24	285.15	283.70	287.40	531.80	530.05	
1/10	285.20	283.70	287.65	532.05	530.75	206.50
1/4	285.15	283.70	287.60	532.10	530.25	207.25
LiClO ₄				532.35		207.60

* 以污 C 值 283.70 eV 作为基准。

3. PTS-4,4-LiClO₄ 的结构与性能

(1) 高氯酸锂在固体聚酯中的溶解性

高氯酸锂在固体聚酯中的溶解度是有限的。在低浓度区, 盐能很好地溶解于聚合物中; 当浓度达一定程度, 盐不为聚酯所溶解, 而以晶体形式出现, 在偏光显微镜下能明显地看到盐晶体 (图 3)。

(2) PTS-4, 4-LiClO₄ 络合物的 WAXD 分析

在 Siemens D 500 型全自动 X-衍射仪上测得的电解质图谱如图 4 所示。图 4 表明电解质的 X-衍射图谱类似于聚合物, 这一事实说明

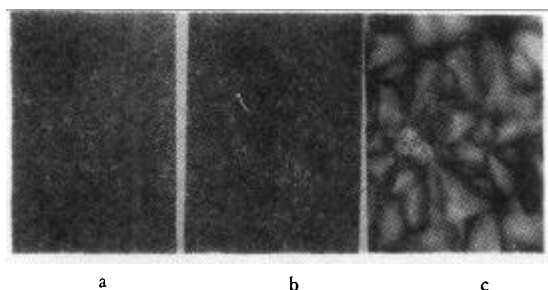


图 3 聚酯电解质 PTS-4, 4-LiClO₄ 的偏光显微照片 (×400)

$$(a) \frac{[\text{LiClO}_4]}{[\text{链节单元}]} = \frac{1}{24}; (b) \frac{1}{4}; (c) \frac{1}{1}.$$

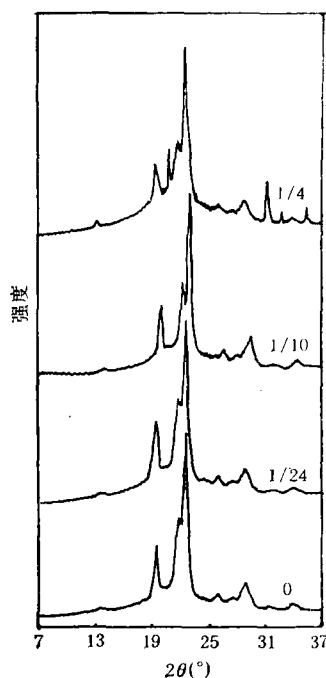


图 4 具有不同摩尔浓度 $[\text{LiClO}_4]/[\text{链节单元}]$ 的 PTS-4, 4-LiClO₄ 络合物的 X-衍射图谱

盐并未进入聚酯的晶格, 盐溶解于聚酯的无定形区域。当高氯酸锂浓度达 $\frac{1}{4}([\text{LiClO}_4]/[\text{链节单元}] \text{ 摩尔比})$ 时, 出现了 LiClO₄ 晶体的衍射峰, 表明盐以单独的晶相存在于固体中。

采用计算面积的方法来估算聚合物的结晶度前人已有许多工作^[11-13]。聚合物的衍射峰是由结晶部分衍射和非晶部分衍射的加和而成, 各自的贡献成比例于各自衍射曲线下的面积, 这样结晶度的计算公式可表示为:

$$X_c = \frac{A_{\text{cryst}}}{A_{\text{cryst}} + A_{\text{amorp}}} \quad (1)$$

式中 A_{cryst} 、 A_{amorp} 分别为晶体、非晶体衍射峰面积。关键是获得晶体或非晶体的衍射峰。最简单的方法就是把衍射峰的低谷点联成一曲线, 曲线下的衍射作为非晶部分的贡献^[14]。按此法估计的电解质的结晶度如表 3 所示。盐的溶解使聚酯的结晶度降低; 在低浓度区, 结晶度变化不大, 但接近饱和状态时, 电解质的结晶度迅速降低。这说明高氯酸锂最初主要溶解于聚合物的无定形区, 对 PTS-4, 4 的结晶度影响不大, 当无定形区达到饱和之后, 离子的络合将严重影响聚酯的结晶, 使其结晶度发生显著变化。

(3) PTS-4, 4-LiClO₄ 络合物的热行为

在 Dupont 1090 型热分析仪上测定了各种浓度的 PTS-4, 4-LiClO₄ 络合物的图谱 (图 5、6), 分析结果列于表 4、5。图 5 为第一次升温得到 DSC 跟踪曲线, 图 6 为试样从

表 3 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的估计结晶度

$\frac{[\text{LiClO}_4]}{[\text{unit}]}$	0	1/24	1/10	1/4
结晶度(%)	56.4	53.8	54.1	44.9

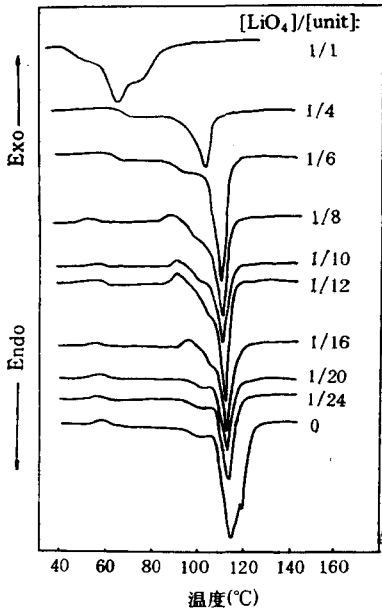


图 5 不同浓度 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的 DSC 曲线
升温速度 15°C/min

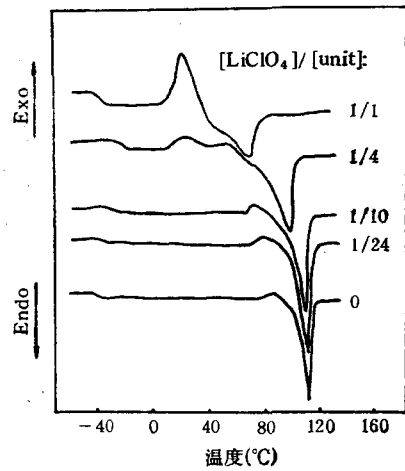


图 6 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的 DSC 曲线
试样从 160°C 经液氮淬火,升温速度 15°C/min

160°C 经液氮淬火后第二次升温获得的 DSC 图谱。实验结果表明高氯酸锂浓度的提高,电解质的熔点降低,无机盐的加入,聚酯的纯度降低,晶体的缺陷更易生成,熔点显然下降。假定在低盐浓度区,PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的密度变化甚小,按 Flory-Huggins 理论^[15]可以得到下式:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RX' \cdot d_e \cdot M}{\Delta h_u \cdot d_i} \cdot C \tag{2}$$

式中 d_e 、 d_i 分别为固体电解质、盐的密度, M 盐的分子量, Δh_u 熔化热, X' 为聚合物重复单元与稀释剂的偏摩尔体积之比, R 气体常数, T_m 、 T_m^0 分别为电解质的熔点、纯聚合物的熔点, C 盐的浓度 (mol/g)。电解质 PTS-4,4-LiClO₄ 的熔点 T_m 与浓度 C 关系如图 7 所示。 $1/T_m$ 与 C 具有较好的线性关系,当盐浓度较高时,实验点偏离直线,可能由盐不完全溶解及 Flory-Huggins 公式的条件所决定。从图 7 中还可以看到淬火试样的熔点比未淬火试样的熔点低,这由结晶未达完全所致。直线外推得到聚合物的熔点 T_m^0 , 淬火与未淬火直线分别为 114.4、115.3°C,与实际测定值很好一致(表 4,5)。

图 5 中在主吸热峰之前出现肩峰,这是多晶所致^[16]。在中等浓度区, DSC 曲线上有小的吸热峰,可能与某晶体发生转变有关。盐浓度进一步提高,吸热主峰与肩峰分开,两

表 4 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的 DSC 分析结果(升温速度: 15℃/min)

$\frac{[\text{LiClO}_4]}{[\text{链节单元}]}$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
0			102.5	114.9	64.8
1/24			102.7	112.9	60.5
1/20			101.8	112.8	62.7
1/16	94.9	5.48		112.4	57.9
1/12	95.1	4.67		111.7	55.4
1/10	89.5	6.91		110.1	59.1
1/8	87.1	4.67		110.4	59.2
1/6				109.4	55.2
1/4				101.9	44.7
1/1				62.5	
2/1				57.0	
3/1				52.4	

表 5 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的 DSC 分析结果*

$\frac{[\text{LiClO}_4]}{[\text{链节单元}]}$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{c1}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{c1}(\text{J/g})$	$T_{c2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{c2}(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
0	-34.0			85.8	8.07	113.5	64.3
1/24	-31.7			79.9	11.4	112.2	64.1
1/20				80.0	9.44	112.2	
1/16	-24.5			79.2	9.14	112.0	68.5
1/12	-24.8			76.5	9.07	111.0	68.3
1/10	-23.4			73.6	9.53	109.5	61.0
1/8	-16.3			71.6	8.67	108.9	
1/6	-16.2			67.1	5.86	107.7	66.6
1/4	-18.3	23.9	10.3	53.5	3.01	98.7	53.7
1/1	-37.8	25.0	51.5			71.6	
3/1	-15.3						

* 试样从 160℃经液氮淬火 (升温速度: 15℃/min)。

种晶体的熔点差值增加。当盐浓度较高时,淬火试样在升温过程中可以发生结晶,在 DSC 图(图 6)上呈现放热峰,这说明聚酯结晶变得困难。

表 5 中数据表明 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的玻璃化转变温度随 LiClO₄ 浓度的提高而上升,高分子链络合了离子,其柔顺性变差,链段运动温度提高。表 4,5 中 ΔH_m 值均随盐浓度升高而降低,这意味着聚酯的结晶度降低。在较低浓度区, ΔH_m 值变化不大,但到达一定浓度,其值变化显著,这与 X-衍射结果相符。

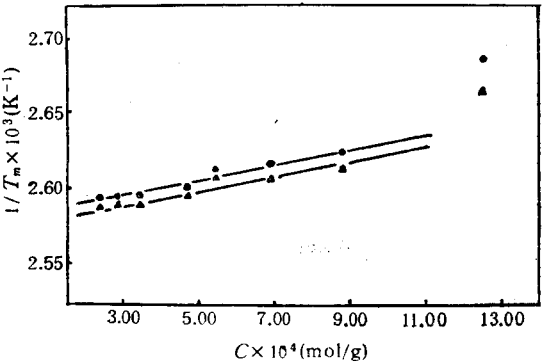


图 7 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的熔点与高氯酸锂浓度的关系。—▲—未淬火 —●—淬火

4. 聚酯电解质 PTS-4,4-LiClO₄ 离子导电性

(1) 浓度与导电性的关系

图 8 结果表明,随着高氯酸锂浓度提高, PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的电导率升高;盐

浓度进一步提高,电导率则下降;在 [LiClO₄]/[链节单元] 摩尔比为 0.25 左右,其电导率最高,此时电解质中盐浓度接近饱和状态.这与 Dupon 等^[17]的工作类似,聚丁二酸乙二酯与四氟硼酸锂的络合物的电导率达最大值所对应的浓度 [LiBF₄]/[链节单元] 摩尔比约 0.3. 聚酯体系与聚醚体系不同,PEO 呈半络合状态,其离子运动最佳. PEO 结晶络合物的配位数([O]/[M⁺])为 4^[1],而 [O]/[M⁺] 约等于

7 时,电解质的电导率最高^[17],即表明 PEO 不能完全与金属离子形成配位络合物,否则没有空位为离子传递. 聚酯 PTS-4,4 络合物配比 [O]/[M⁺] 达 16 左右可获得较高电导率,其原因可归结为络合作用不及 PEO 强. 聚酯中盐只溶解于无定形区,并不形成配位严格的结晶络合物.

无机盐在极性高分子的溶剂化作用下离解成离子,使其电解质的电导率提高几个数量级 (PTS-4,4 室温电导率为 10⁻¹¹ S/cm 数量级). 当盐浓度较小时,电导率随盐浓度升高而升高,在一定温度下, PTS-4,4-LiClO₄ 电解质的电导率与浓度存在着线性关系,其直线斜率约为 2 (图 9). Killis 等^[18]对聚氨酯-聚醚网络电解质研究表明类似的结果,但其直线斜率接近于 1,并认为盐在网络中完全离解成离子. 聚酯体系有所不同,离子处于非均相的无定形区,其中的盐分子也不能完全离解(聚酯的溶剂化能力不及聚醚).

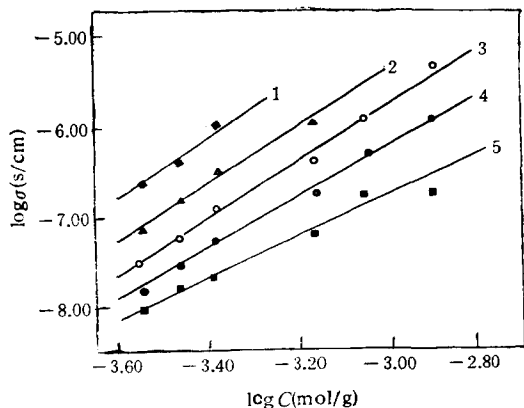


图 9 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的电导率与浓度之关系

$T-T_g$: (1) 120°C; (2) 110°C; (3) 100°C; (4) 90°C; (5) 70°C.

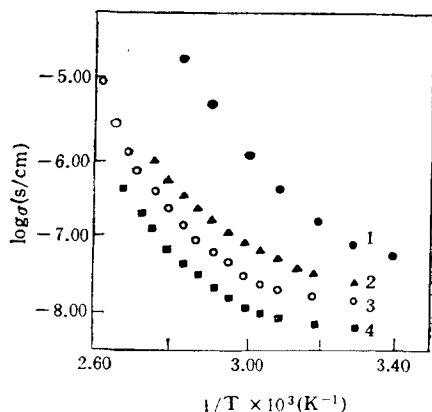


图 10 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的电导率与温度之关系

[LiClO₄]/[链节单元]: (1) 1/4; (2) 1/8; (3) 1/14; (4) 1/18.

进一步提高盐浓度, 电解质的电导率则下降。当离子浓度提高到一定程度, 电荷相反的离子接近到某一水平, 相互的静电作用加强, 形成离子缔合体, 显然缔合体在固体中的运动要比单独离子运动困难得多; 聚酯高分子对无机盐的溶剂化或溶解能力有限, 不可能将大量的盐都溶解并离解成离子。X-衍射分析及显微观察都已证实盐相的存在。业已证明盐分子聚集体形成可使载流子数目减少^[19,20]。此外浓度提高, 供离子运动的空穴减少, 使离子传递困难。

(2) 聚酯电解质的导电行为及机理

PTS-4,4-LiClO₄ 电解质的电导率的温度依赖性如图 10 所示。显然导电行为不符合 Arrhenius 公式。已知无机盐不进入聚酯的晶格, 而主要溶解于无定形区。据此, 导电行为应符合自由体积为理论的 WLF 方程:

$$\log \left(\frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} \right) = \frac{C_1(T-T_g)}{C_2 + (T-T_g)} \quad (3)$$

式中 $\sigma(T)$ 、 $\sigma(T_g)$ 分别为在 T 、 T_g 下电导率, C_1 、 C_2 为 WLF 方程参数。用 $\left[\log \left(\frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} \right) \right]^{-1}$ 对 $\frac{1}{(T-T_g)}$ 进行线性逼近, 其结果列于表 6。由于 WLF 方程逼近参数与高分子的通用参数 ($C_1 = 17.4$, $C_2 = 51.6$) 相差甚远, 说明电解质的导电行为偏离 WLF 方程。故聚酯电解质体系的导电行为也不能简单地用 WLF 方程来解释。

表 6 PTS-4,4-LiClO₄ 络合物的 WLF 方程参数

$\frac{[\text{LiClO}_4]}{[\text{链节单元}]}$	$\sigma(T_g)(\text{s/cm})$	C_1	$C_2(^{\circ}\text{C})$	估计误差
0	2.18×10^{-15}	9.19	76.0	2.12×10^{-3}
1/20	2.53×10^{-12}	8.08	83.5	5.89×10^{-3}
1/14	1.26×10^{-11}	8.58	108.1	5.44×10^{-3}
1/10	2.93×10^{-12}	10.1	88.6	2.83×10^{-3}
1/8	4.12×10^{-11}	6.94	79.5	4.05×10^{-3}
1/6	3.07×10^{-10}	5.88	79.1	6.17×10^{-3}
1/4	9.43×10^{-12}	9.51	66.3	5.92×10^{-3}
3/1	5.00×10^{-11}	6.83	88.5	8.45×10^{-3}

按扩散理论, 固体电解质的导电行为可以表示为^[21]:

$$\sigma = \sum_i n_i \cdot e_i^2 \cdot D_i / kT \quad (4)$$

式中 i 表示第 i 种粒子, n 表示粒子浓度, e 电荷, D 扩散系数。对于半晶态电解质, 其导电认为结晶和非晶部分的贡献, 这样 (4) 式可写成:

$$\sigma = \frac{e^2}{kT} (n_{\text{amorp}} \cdot D_{\text{amorp}} + n_{\text{cryst}} \cdot D_{\text{cryst}}) \quad (5)$$

下标 amorp, cryst 分别表示无定形、结晶。已知聚酯体系中的盐主要处于无定形区, 故可以忽略晶区的贡献。无定形区的扩散系数可以表达为:

$$D_{\text{amorp}} = D_0 \cdot \exp \left(- \frac{rV_i^*}{V_f} \right) \quad (6)$$

式中 V_i^* 系离子传递所需的临界体积, V_f 为高分子自由体积, γ 为常数。Barker 等^[22]曾导出了聚合物中单价盐的离子浓度与温度的关系式:

$$n = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{U}{2\epsilon kT}\right) \quad (7)$$

式中 U 系盐的晶格能, ϵ 聚合物的相对介电常数, N_0 系与盐初始浓度有关的常数。将(7)和(6)式代入(5)式,并考虑结晶度 X_c , 可得出下列式子:

$$\sigma = \frac{N_0 \cdot e^2 \cdot D_0}{kT} \cdot (1 - X_c) \cdot \exp\left(-\frac{\gamma \cdot V_i^*}{V_f} - \frac{U}{2\epsilon kT}\right) \quad (8)$$

由公式(8)可知聚合物结晶度、自由体积、介电常数和盐的晶格能、离子大小等因素均影响聚酯电解质的导电。聚合物结晶度降低、盐的晶格能小、离子小有利于电导率的提高。电导率随温度变化不能简单地考虑自由体积项 $\exp\left(-\frac{\gamma V_i^*}{V_f}\right)$, 还应考虑 $\exp\left(-\frac{U}{2\epsilon kT}\right)$ 项。

无机盐在聚酯作用下发生解离, 解离的离子与聚酯发生络合。在聚酯玻璃化转变温度以上, 链段不断地发生涨落运动, 络合离子也随其运动, 链段不时地重排, 离子也不断地发生络合和解络合过程, 络合过程中其位置可以发生变化。只要有电场作用, 离子就可以发生迁移, 也就产生了电流。这就是聚酯电解质的离子传导过程。

致谢 本文部分测试受到北京中关村地区联合分析测试中心的资助; 热分析由本埠万雨南先生协助测试, 在此一并致以谢意。

参 考 文 献

- [1] Fenton, D. E., Parker, J. M., Wright, P. V., *Polymer*, **1973**, 14, 589.
- [2] Armand, M. B., Chabagno, J. M., and Duclot, M., Extended Abstracts, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland: St. Andrews Univ. Press, **1978**, 651.
- [3] Wright, P. V., *Brit. Polym. J.*, **1975**, 7, 319.
- [4] Armand, M. B., Chabagno, J. M. and Duclot, M., In "Fast Ion Transport in Solids", Eds. Vashisha, P., Mundy, J. N. and Shenoy, G. K., North-Holland: Amsterdam, **1979**, 131.
- [5] 渡辺正義, 绪方直哉, 金属表面技術, **1986**, 37(5), 214.
- [6] Shriver, D. F., Papke, B. L., Ratner, M. A., Dupon, R., Wong, T., Brodwin, M., *Solid State Ionics*, **1981**, 5, 83.
- [7] 王超英、陈立泉、陈竹生、何元康, 物理学报, **1984**, 33(6), 854.
- [8] Wright, P. V., *J. Macromol. Sci.: Chem.*, **1989**, A26, 519.
- [9] Dupon, R., Papke, B. L., Ratner, M. A., and Shriver, D. F., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131(3), 586.
- [10] Watanabe, M., Rikukawa, M., Sanui, K., Ogata, N., Kato, H., Kobayashi, T. and Ohtaki, Z., *Macromolecules*, **1984**, 17, 2902.
- [11] Gouinlock, E. V., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1975**, 13, 961.
- [12] Wakelin, J. H., Virgin, H. S. and Crystal, E., *J. Appl. Phys.*, **1959**, 30, 1654.
- [13] Brady, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1976**, 20, 2541.
- [14] Rabek, J. F., Experimental Methods in Polymer Chemistry, John Wiley & Sons: New York, **1980**, 507.
- [15] Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Academic Press: New York, **1976**, (3).
- [16] Fuller, C. S. and Frosch, C. J., *J. Phys. Chem.*, **1939**, 43, 323.
- [17] Tada, H., Yano, Y. I., Fujino, K. and Kawahara, H., *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, **1987**, 25, 1745.
- [18] Killis, A., LeNest, J. F., Gandini, A., and Cheradame, H., *Macromolecules*, **1984**, 17, 63.
- [19] Moacanin, J. and Cuddihy, E. F., *J. Polym. Sci.*, **1966**, C14, 313.

- [20] Rigdahl, M. and Eisenberg, A., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 1641.
[21] 史美伦编著, 固体电解质, 科学技术出版社重庆分社, 1982.
[22] Barker, R. E. Jr. and Thomas, C. R., *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, 3203.

THE STRUCTURES AND IONIC CONDUCTIVITY OF COMPLEXES OF POLY (TETRAMETHYLENE SUCCINATE) AND LITHIUM PERCHLORATE

HUANG Farong, WANG Xueqiu and LI Shijin

(Department of Polymer Science & Engineering, East China University of
Chemical Technology, Shanghai Post code 200237)

ABSTRACT

Poly (tetramethylene succinate) (PTS-4,4) is synthesized from dimethyl succinate and butanediol and solid polymeric electrolytes are made by dissolving lithium perchlorate in the polyester. The complexation between ions and oxygens of ester groups is found with FT-IR, NMR, and XPS techniques. The analytical results of WAXD and DSC show that PTS-4,4-LiClO₄ complexes have the same crystallites as PTS-4, 4. LiClO₄ mainly dissolves in the amorphous region of the polymer. The dissolution of the salt depresses the melting temperature, the crystallization degree and rate, but raises the glass transition temperature of PTS-4, 4. The relation of the melting temperature and salt content of the electrolytes corresponds with Flory-Huggins theory within lower salt concentration. The ionic conductivity of PTS-4,4-LiClO₄ complexes varies with the salt concentration and there is a maximum. Particularly, the logarithm of conductivity is linear with that of salt concentration in the range of lower concentration. The conductive behavior of PTS-4, 4-LiClO₄ complexes could not simply be explained by Arrhenius or WLF equation. The conductive equation is inferred from diffusion theory and the process of ion migration in polyester is described in this article.

Key words Polyester, Polyester complex, Solid electrolyte, Fast ion conductor, Polymer conductor