

羧酸型聚乙二醇聚氨酯离聚物及其导电性能^{*}

徐海生 刘益军 杨昌正^{**} 程谔时

(南京大学化学化工学院 南京 210008)

摘 要 以聚环氧乙烷(PEO)为软段,与4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)预聚,以2,2'-二羟甲基丙酸(DMPA)扩链合成了含羧酸基团的聚氨酯,并经中和形成了含不同金属离子的离聚物。测定了样品的热分析数据和力学性能,利用交流阻抗分析仪测定了样品的阻抗谱,由此计算出样品的离子电导率。这类样品由于阴离子(COO^-)固定在聚合物分子链上,因此只有单一阳离子迁移。结果表明,羧酸型聚氨酯离聚物既有较高的单一离子电导率又具有优良的力学性能。讨论了不同软段分子量、硬段含量和金属抗衡离子对离子电导性能的影响。

关键词 羧酸型聚氨酯离聚物, 力学性能, 离子电导率, 单一离子迁移

高分子固体电解质具有优良的成膜性、稳定性、易加工等特点,在高比能全固态二次电池、电致变色器、传感器、分子电路等方面具有广阔的应用前景,已经成为一种令人瞩目的功能材料。

目前对高分子固体电解质研究较多的是以聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)等聚醚与小分子金属盐(如 LiClO_4)等的复合物。虽然这些固体电解质具有较高的离子电导率,但在电场作用下阴、阳离子将分别向阳极和阴极迁移。阴离子在阳极不能被氧化而且扩散对流又慢,这样就影响了阳离子的迁移。这类固体电解质用于全固态电池中会增加电池的极化电阻,显著降低电池的能量效率。因此,必须开发单一阳离子迁移的固体电解质以满足多种电化学器件的需要。对单一离子迁移的固态离子导体而言,直流电导率几乎不随时间而改变^[1,2],克服了双离子固体电解质由于阴离子迁移而带来的缺陷。在目前关于单一离子迁移的固体电解质报道中,主要研究的是离聚物和聚醚的共混物^[3,4]或聚环氧乙烷型大分子单体的共聚物^[5,6],存在着力学性能差或离子电导率低的缺陷。本文在研究聚氨酯及其离聚物的基础上^[7~11],合成了羧酸型聚氨酯离聚物这类单一阳离子迁移的固体电解质,研究了影响这类电解质离子电导性的因素,测试了材料的力学性能。

1 实 验

1.1 样品制备

准确称量PEG加少量N,N'-二甲基乙酰胺(DMA),在60~70℃的烘箱中使之熔融。稍冷后加入准确称量的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)固体,快速搅拌使MDI熔化,并注意散热。加0.15 wt%辛酸亚锡作催化剂,搅匀后再在烘箱中

^{*} 1993-08-24收稿;国家自然科学基金资助项目; ^{**} 通讯联系人

放置 15min. 加入化学计量的 2, 2'-二羟甲基丙酸(DMPA)的 DMA 浓溶液, 剧烈搅拌使均匀, 并使反应热散去, 放入 70℃ 烘箱中. 每隔 5min 搅拌一次, 反复数次后在烘箱中继续反应 4h 以上, 除 PEG-2000-1 中 4.33 和 3.33 的样品用甲苯沉淀洗涤外, 其他聚氨酯都用水沉淀洗涤. 样品先在烘箱中 70℃ 干燥, 再于 65℃ 真空干燥. 将上述充分干燥的聚氨酯溶于 DMA 中, 用已知浓度的标准 NaOH-EtOH 溶液测定各个样品的羧酸含量.

准确称取测定羧酸含量的聚氨酯溶于 DMA 中, 将化学计量的小分子金属碱或盐 (NaOH, KOH, LiOH, NiAc₂, ZnAc₂) 溶于极少量乙醇或水中配成溶液, 逐滴加到聚氨酯溶液中, 搅拌, 回流. 用甲苯沉淀, 洗涤, 充分干燥. 表 1 列出了样品的组成, 1000 和 2000 表示 PEG 的分子量, 其后的数字表示 PEG 和 MDI 以及 DMPA 的摩尔比, H, K, Na, Li 等表示不同的抗衡离子.

Tab.1 Composition of the synthesized materials

Sample designation	Hard segment (wt%)	CO ₂ ⁻ (mmol / g)		[EO] / [CO ₂ ⁻]
		Calcul.	Test	
1000-1:2:1-H	39	0.61	0.61	22.7
1000-1:2:1-K	39	0.61	0.61	22.7
1000-1:2:1-Na	39	0.61	0.61	22.7
1000-1:2:1-Li	39	0.61	0.61	22.7
1000-1:2:1-Zn	39	0.61	0.61	22.7
1000-1:2.7:1.7-Na	47	1.02	0.88	13.6
1000-1:4:3-Na	58	1.25	1.17	7.6
2000-1:4.3:3.3-Na	43	0.94	0.94	13.6

1.2 测试

示差扫描量热实验(DSC)是在带数据处理系统的 Perkin-Elmer DSC-2C 仪上进行. 测量温度区间 -120℃ ~ 250℃, 升温速率 20℃ / min. 取样品量 10 ~ 20mg.

应力应变实验在 WD-1 型电子万能试验机上进行. 样品用 DMA 溶解后在聚四氟乙烯盘中成膜, 经充分干燥. 试条为哑铃形, 厚 0.3 ~ 0.5mm, 长 5cm, 颈长 2cm, 颈宽 0.4cm. 测试温度 20℃, 量程 25 kg, 拉伸速度 50mm / min. 每个样品测三个以上数据取平均值.

阻抗谱的测定是在 EG & G Princeton Applied Resarch 生产的 378 Electrochemical Impedance System 上进行. 在充分干燥的样品膜两侧均匀涂上导电银浆作为银电极(直径约 1.0cm), 将镀银样品插入两个电极之间, 组装成 Ag 高分子固体电解质 Ag 电池. 在 10 ~ 100 kHz 频率范围内测定室温到 120℃ 左右的电导率. 升温速度为 1℃ / min, 每次测定前恒温 30min. 得到样品复数阻抗曲线后, 虚数部分 -Z'' 极小值处的 Z' 数值即视为样品的体积电阻 R_B^[12]. 利用下式可由 R_B 计算出样品的离子电导率

$$\sigma=(1/R_B) d/S \tag{1}$$

式中 d 为样品厚度， S 为镀银电极的面积。

2 结果与讨论

2.1 热分析数据

表 2 列出了样品的热分析数据。

Tab.2 DSC data of samples

Sample	T_g (℃)	Onset(℃)	End(℃)	ΔC_p 10^4 (J · g ⁻¹ · c ⁻¹)
1000-1:2:1-H	-15	-22	-6	7.28
1000-1:2:1-K	-5	-14	-6	6.40
1000-1:2:1-Na	-11	-22	-1	6.61
1000-1:2:1-Li	-13	-23	-3	6.28
1000-1:2:1-Zn	-18	-29	0	5.15
1000-1:2:1-Ni	-20	-32	-5	5.06
1000-1:2.7:1.7-Na	3	-8	14	6.90
1000-1:4:3-Na	23	13	35	4.60
2000-1:4.3:3.3-Na	-7	-19	7	7.36

由表 2 可以看出，引入单价金属离子(K⁺、Na⁺、Li⁺)后，材料的玻璃化转变温度有所提高， T_g 的顺序为 1000-1:2:1-Li<1000-1:2:1-Na<1000-1:2:1-K。说明单价离子的引入提高了软硬段之间的相溶性。而二价离子的引入，使玻璃化转变温度降低，这表明由于二价离子在硬段的交联作用，能使硬段聚集而提高软硬段之间的相分离。对于不同硬段和离子含量的样品，软段的 T_g 随硬段及金属离子含量的增加而升高，说明聚乙二醇软段和含 CO₂⁻ 基团的极性硬段有一定的相溶性，随硬段和离子含量的增加，软段中溶解的硬段有所增加。

2.2 力学性能分析

由图 1、图 2 和表 3 可以看出，不同金属离子对聚乙二醇嵌段聚氨酯离聚物的力学性能影响很大。一价离子离聚物的抗张强度次序为 1000-1:2:1-Li>1000-1:2:1-Na>1000-1:2:1-K，说明抗张强度与同价金属离子的离子半径有较大的关系。库仑力与电荷对之间的距离成反比，离子半径小的 Li⁺ 与 CO₂⁻ 离子偶极对之间相互作用力较大，因而

Tab.3 Tensile properties

Sample	Tensile stress (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)
1000-1:2:1-K	0.8	950	32.3
1000-1:2:1-Na	3.9	630	12.7
1000-1:2:1-Li	13.1	700	16.4
1000-1:2:1-Zn	38.5	440	24.5
1000-1:2:1-Ni	61.7	433	69.7

有较高的抗张强度。二价金属离子离聚物由于离子交联作用, 抗张强度比一价离子离聚物大得多。

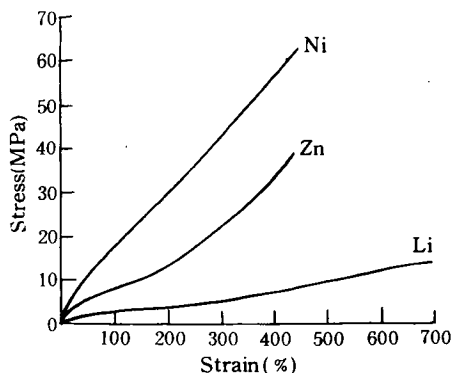


Fig.1 Uniaxial stress-strain data for ionomers containing bivalent cation

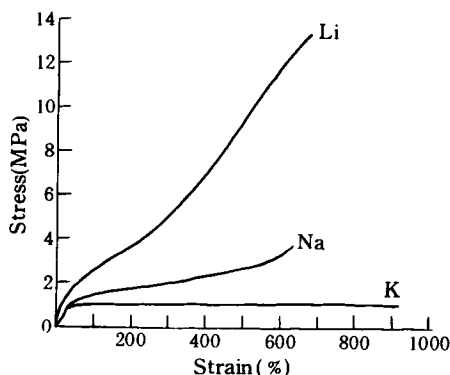


Fig.2 Uniaxial stress-strain data for ionomers containing univalent cation

2.3 离子电导率

2.3.1 硬段含量对离聚物导电性能的影响 图3是不同硬段含量的离聚物样品离子电导率的温度依赖性。对照样品的热分析数据, 不难发现: 随着硬段含量的降低, 样品软段的玻璃化转变温度降低, 相同温度下的离子电导率升高。

高分子固体电解质中金属离子的迁移, 主要是通过软段的运动实现的。软段的形态、性质对离子导电性能有很大的影响。Miyamoto^[13]等根据自由体积理论导出了高分子固体电解质离子电导率的一般方程

$$\sigma_i = (\sigma_i)_0 \exp \left[- \left(\frac{\gamma V_i^*}{f_g V_g} + \frac{E_j + W/2\epsilon}{kT} \right) \right], \quad (T < T_g) \quad (2)$$

$$\sigma_i = (\sigma_i)_0 \exp \left\{ - \left[\frac{\gamma V_i^*}{V(f_g + \Delta\alpha(T - T_g))} + \frac{E_j + W/2\epsilon}{kT} \right] \right\}, \quad (T > T_g) \quad (3)$$

式中, V 为温度 T 时的比容, V_g 则是玻璃化转变温度 T_g 时的比容, V_i^* 为离子的占有体积, f_g 是 T_g 时的自由体积分数, α 是自由体积 V_f 的热膨胀系数, γ 为自由体积相互重叠的校正项, k 为玻尔兹曼常数, w 为离子对的离解能, ϵ 为相对介电常数, E_j 是离子跃迁的能垒。

图4是不同温度下电导率随软段玻璃化转变温度的变化曲线。以样品 1000-1:2:1-Na, 1000-1:2:1-Li, 1000-1:2.7:1.7-Na 和 1000-1:4:3-Na 在不同温度下的电导率数据对这些样品的 T_g 作图即得该曲线。这四个样品具有相同的软段分子量, 金属离子相同或价数相同。随着硬段含量的增加, 能够提供离子迁移的无定形区域减少, 自由体积减小, 离子的迁移率下降, 因此, 电导率随 T_g 增加呈下降趋势。而且, 温度越高, 自由体积变化越明显, 随 T_g 增加电导率下降越多, 温度较低时(如 25℃), 随 T_g 增加电导率下降趋缓。

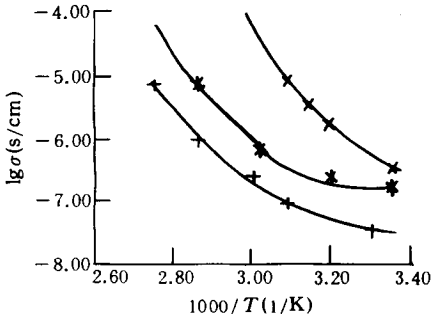


Fig.3 Temperature dependence of ionic conductivity of samples with different weight ratio of hard segment
× 1000-1:2:1-Na; * 1000-1:2.7:1.7-Na;
+ 1000-1:4.3:3.3-Na

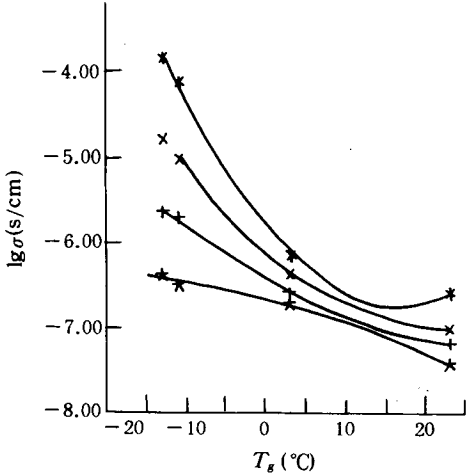


Fig.4 T_g dependence of ionic conductivity at different temperatures
☆ 25 °C + 40 °C × 50 °C * 60 °C

2.3.2 不同软段分子量对离子导电性能的影响 图 5 为离聚物中聚乙二醇的链节数与离子摩尔数比值相同(均为 13.6)时的两个样品的电导率随温度变化的曲线。PEG 分子量为 2000 的样品, T_g 比 PEG 分子量为 1000 的样品稍低, 离子电导率前者比后者高, 这是由于 PEG 分子量高的样品, 软段的柔顺性好, 自由体积大, 离子迁移率增加, 因此离子电导率提高。

2.3.3 不同金属离子对离聚物电导率的影响 图 6 表明, 在相同的温度下, 含 Li^+ 与含

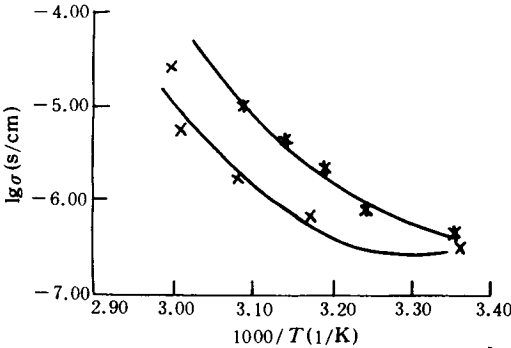


Fig.5 Temperature dependence of ionic conductivity of samples with different molecular weight of PEG
+ 1000-1:2.7:1.7-Na * 2000-1:4.3:3.3-Na

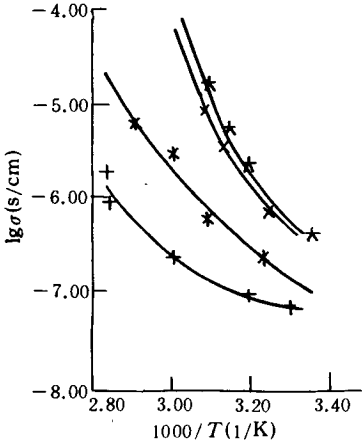


Fig.6 Comparison of the temperature dependence of ionic conductivity for samples containing different metal ions
× 1000-1:2:1-Na ☆ 1000-1:2:1-Li
* 1000-1:2:1-Zn + 1000-1:2:1-Ni

Na⁺ 的离聚物电导率相差不大,说明影响电导率的主要因素是材料软段相的形态和性能,金属离子半径大小的影响并不占主导作用。含二价离子样品软段的玻璃化转变温度虽比含一价离子的样品略低,但是,由于二价离子的物理交联作用较强,链段的运动变得不易,自由体积减小,离子的迁移率下降,因此,其离子电导率较低,而且只有在较高的温度下才能显示较高的离子导电性。

需要指出的是,本文中电导率的温度依赖性关系呈向下凸的曲线,通常这种形状的曲线只有在快离子导体的结晶熔融温度以下才出现,而热分析表明本文的样品并没有结晶相存在。一般认为,离子电导率不是由单一因素影响的,而是与载流子数量(n)和载流子迁移率(μ)的共同作用有关^[14]。

$$\sigma = q \cdot \mu(T) \cdot n(T) \quad (4)$$

我们认为,羧酸型聚氨酯离聚物为弱酸强碱型弱电解质,在一定温度范围内,随着温度的上升,可迁移的金属离子和离子迁移率都增大,离子电导率上升较快,因此电导率的温度依赖性关系呈向下凸的曲线。

参 考 文 献

- [1] 大野弘幸, 土田英俊. 高分子, 1987, 36: 790
- [2] Ohno H, Tsuchida E. *J Macromol Sci Chem*, 1989, A26: 551
- [3] Tsuchida E, K Shigehara. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1984, 106: 361
- [4] 邓正华, 徐庆中, 郑云贵等. 功能材料, 1991, 22(5): 267
- [5] Tsuchida E, Kobayashi N, Ohno H. *Macromolecules*, 1988, 21: 96
- [6] Bannister D J, Davies G R, Ward I M. *Polymer*, 1984, 25: 1291
- [7] Hwang K K S, Yang C Z, Cooper S L. *Polym Eng Sci*, 1981, 21: 1027
- [8] Yang C Z, Hwang K K S, Cooper S L. *Macromol Chem*, 1983, 184: 651
- [9] Miller J A, Hwang K K S, Yang C Z, et al. *J Elast Plast*, 1983, 15: 174
- [10] 翟红莲, 余学海, 杨昌正. 高等化学学报, 1990, (11): 743
- [11] Yang C Z, Grasel T G, Bell J L, et al. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 1991, 29: 581
- [12] 哈根穆勒 P 等著. 陈立泉等译. 固体电解质——一般原理、特征、材料和应用. 北京: 科学出版社, 1984, 134
- [13] Miyamoto T, Shibayama K. *J Appl Phys*, 1973, 44: 5372
- [14] Watanabe M, Sanui K, Ogata N, et al. *J Appl Phys*, 1985, 57: 123

CARBOXYLATED POLYETHYLENE OXIDE POLYURETHANE IONOMER AND ITS IONIC CONDUCTIVITY

XU Haisheng, LIU Yijun, YANG Changzheng, CHENG Rongshi

(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract Carboxylated polyether polyurethane ionomers based on poly (ethylene glycol) (PEG), 4, 4' -diphenylmethane diisocyanate and 2, 2' -bishydroxymethyl propionic acid were prepared. The ionomers were neutralized with different metal ions. Besides the measurement of DSC and stress-strain curves, the ionic conductivity was calculated on the base of alternating current impedance measurement. The results indicated that the poly (ethylene glycol) polyether polyurethane ionomers containing carboxy groups had both high ionic conductivity and good mechanical property. The effects of different molecular weight of soft segment, weight ratio of hard segment and different sort of metal counter ions on the ionic conductivity were discussed.

Key words Polyurethane ionomer, Mechanical property, Ionic conductivity, Single-ion transportation.