

· 研究简报 ·

主链玻璃化转变区在室温附近的 梳形聚合物电解质*

齐 力 林云青 夏永姚 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 梳状高分子, 固体电解质, 离子导电性, 玻璃化转变, 分子运动

高分子固体电解质是 70 年代末发展起来的离子导电材料, 在高比能锂电池、电致变色器件、电化学传感器、大容量电容器等方面有着广泛的应用前景, 因此近 15 年来该领域的理论和应用的研究十分活跃^[1]. 本实验室的林云青等首次将马来酸酐交替共聚物经两步酯化, 制得了可溶性的, 可制成双离子导体的聚合物基体^[2]. 本文作者通过动态力学测定^[3]发现交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯衍生物(CBP)-LiClO₄络合物的 α 转变温度区约在 19 ~ 55 °C, 同时也发现盐浓度与电导率的关系也与前人观察的结果不同. 为了对 CBP 体系做进一步的研究, 我们又用交流复阻抗谱仪对该衍生物的 CF₃SO₃Li 复合物的离子导电性进行了研究, 并用动态粘弹谱仪与之配合再度探讨了电导率与盐浓度、主侧链玻璃化转变温度的依赖关系, 得到了与 LiClO₄ 复合物相似的结论, 肯定了常温时主链分子运动对电导的影响.

1 合成和复合物膜的制备

梳状聚合物的合成见文献[3]. 复合物膜的制备是按一定 Li/EO 比(摩尔比)在 CBP 中加入 CF₃SO₃Li 制成溶液, 在红外灯和真空烘箱中 60 °C 先后干燥, 制得厚为 0.1 ~ 0.3mm 的薄膜, 并将薄膜双面喷金.

2 测试

样品的动态力学测试用 DDV-II EA 型动态粘弹谱仪进行, 温度范围在 173 ~ 373K, 频率为 11Hz, 升温速率 1K/min. 复阻抗谱用 IBM/XT 计算机控制的 5208 锁相分析仪和 PAR273 恒电位仪联合进行测试, 测试频率范围在 0.1 ~ 10⁵Hz, 温度范围 298 ~ 373K. 测定时将双面喷金的 1cm² 面积的薄膜夹在不锈钢电极(SS)间, 构成 SS/复合物/SS 阻塞电极, 然后接到测试电路上.

3 聚合物基体及其盐复合物的多重转变

CBP-CF₃SO₃Li 样品的动态力学测定结果如图 1 所示, 从图上可以看出存在着两个明显的转变, 一个是 α 转变(主链玻璃化转变); 另一个是转变温度低于零下 30 °C 的 β 转变. α 转变和 β 转变的归属见文献[3]. 表 1 列出了实验测得的各种 CF₃SO₃Li 浓度下 α 转变温度和 β 转变温度数据. 从表 1 可知 β 转变温度随盐含量的增大而上升, 如与

* 1994-10-30 收稿; 1995-12-10 修稿

LiClO_4 复合物相比表 2, 很明显添加同样量的 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 使侧链玻璃化温度 (T_g) 上升的效应要小得多。这是此盐与聚醚短侧链相互作用或络合程度差的反映。 α -起始转变温度随盐含量的变化而变化并有一定规律。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 盐复合物的主链玻璃化转变温度约在 38°C 左右, 视盐含量而定, 玻璃化转变起始温度在 $14 \sim 22^\circ\text{C}$ 。因此可以看出 $T_g(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li})$ 比 $T_g(\text{LiClO}_4)$ 低, 可以预见 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 盐复合物的主链分子活性较 LiClO_4 复合物大, 故电导率将比 LiClO_4 盐复合物的电导率高。另外这种复合物的 α 转变起始温度都低于 25°C , 显然在室温下主链的分子

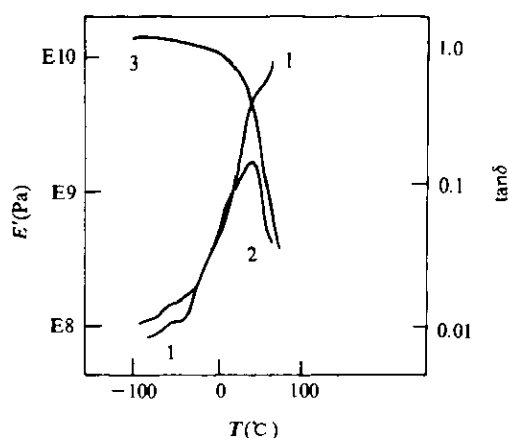


Fig.1 Dynamic mechanical spectrum
for $\text{Li}/\text{EO}=0.028$ complexes
1 $\tan\delta$ 2 E'' 3 E'

Tab.1 The relation between the transition temperature of
 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ complexes and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ concentrations

Li/EO (Molar ratio)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_{si} ($^\circ\text{C}$)	T Secondary transition ($^\circ\text{C}$)	Li/EO (Molar ratio)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_{si} ($^\circ\text{C}$)	T Secondary transition ($^\circ\text{C}$)
0	-78.4	12.9	-1.2	0.028	-57.2	18.5	-0.3
0.007	-74.9	22.8	-3.2	0.036	-57.2	14.8	-3.2
0.014	-71.4	20.7	-3.1	0.042	-49.2	18.7	-5.2
0.021	-63.9	16.7	-3.2				

Tab.2 The relation between the transition temperature of
 LiClO_4 complexes and LiClO_4 concentration

Li/EO (Molar ratio)	T_g (K) ($^\circ\text{C}$)	T_{si} (K) ($^\circ\text{C}$)	T Secondary transition (K) ($^\circ\text{C}$)	Li/EO (Molar ratio)	T_g (K) ($^\circ\text{C}$)	T_{si} (K) ($^\circ\text{C}$)	T Secondary transition (K) ($^\circ\text{C}$)
0	194.7 -78.4	286.0 12.9	271.9 -1.2	.028	242.1 -31.0	301.1 28.0	288.1 15.0
.007	206.2 -66.9	297.2 24.1		.036	258.3 -14.8	296.4 23.3	
.014	224.7 -48.4	298.5 25.4		.042	272.6 -0.5	292.6 19.5	
.021	236.1 -37.0	299.8 26.7					

可按某种方式运动, 这一点十分重要, 因为聚醚短侧链是连在主链上的, 主链的运动必然牵动并加速侧链的运动。从离子迁移与大分子链段的活动性协调或同步的观点来看, 链段活动性的提高意味着电导率提高(这一点将在下节讨论)。并且其动态力学谱在 α 转变和 β 转变之间 CBP 有一明显的次级转变, 加 LiClO_4 后一般次级转变消失, 只是在

Li / EO = 0.028 时有弱次级转变; 而 CBP 在加入 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 后都有一明显的次级转变, 与没加盐的 CBP 的动态力学谱相似. 这是 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 与 CBP 的络合能力弱, 对该聚合物大分子主链运动影响小的缘故.

4 盐浓度对电导率的影响

图 2 表示了离子电导率 σ 与盐浓度的依赖性. 通常电导率与盐浓度的关系呈现一个极大值. 本体系电导率与盐含量的关系却存在着两个峰. 其一在 Li / EO 小于 0.021 的区域, 此峰较易解释; 另一位于 Li / EO = 0.035 左右的高盐浓度区, 第二峰产生的原因应与本聚合物独特的结构以及它与盐之间相互作用有关. 仔细观察表 1 中主侧链玻璃化转变温度的数据, 得知随盐含量增大, 侧链越发僵硬, 这导致电导率随盐含量增加而下降. 因而从 T_g 数据不能解释第二峰的产生. 但本体系的大分子链在常温下尚有其他方式的运动 (即 α 转变表征的分子运动). 其转变区与盐含量关系很特殊, 在 Li / EO = 0.021 时, 起始转变温度为 16.7°C 比其左右相邻的盐含量的起始转变温度都低, 而在 Li / EO = 0.035 时, 其起始转变温度也较其左右相邻的盐含量的起始转变温度低, 并且比实验温度 25°C 低 11°C . 所以使电导率增加较快, 显示峰值. 以上结果与前一工作^[3] 的结论相一致, 两者都表明 α 起始转变温度对电导率有很大影响, 表明主链的分子运动与电导率之间存在着一定的关系. 另一方面, 我们又注意到本体系 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 复合物的室温电导率一般均比 LiClO_4 复合物高得多, 显然这是由于在所添加盐含量范围内, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 复合物的 α 转变起始温度均低于 25°C 之故.

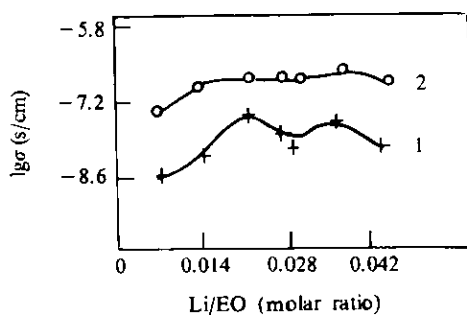


Fig.2 Ionic conductivity as a Function of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ concentration for the complexes

1. 288K; 2. 313K

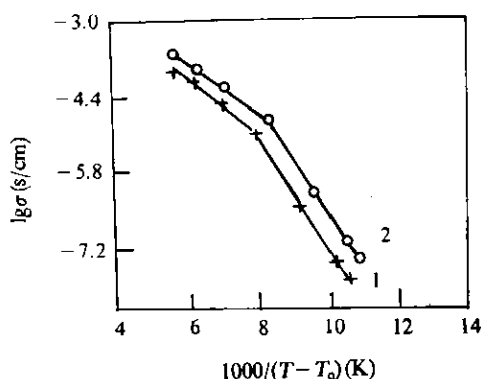


Fig.3 Ionic conductivity of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ complexes plotted against $T - T_0$, where T_0 is T_g (T_g : glass transition of side chain)

1. Li / EO = 0.014; 2. Li / EO = 0.021

5 复合物电导率与温度的关系

交流复阻抗谱测定表明, 聚合物 — $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 复合物的离子电导率 (σ) 随温度的上升而增加, 但不能用 Arrhenius 公式来描述. 对无定形高分子固体电解质, 电导率与温度的关系一般遵循 VTF 方程, 即:

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

式中 A 为常数, T_0 为参考温度, Eb 为表观活化能. 若选 T_g 为 T_0 以 $\lg \sigma$ 对 $1 / (T - T_0)$

作图, 不能得到线性关系, 但如选 T_β 作 T_0 以 $\lg\sigma$ 对 $1/(T-T_0)$ 作图, 则得如图 3 所示的有规律的结果. 这表明盐的解离及载流子的传输主要是 PEO 侧链的贡献. 另外图 3 为两条直线相交的折线, 故是一典型的双 VTF 行为. 由动态力学测定可知, 主链的 α 转变点在 307K 附近, 并且从转变开始到终了包括较宽的温度范围(287K 到 328K). 表明在测试温度范围内, 本体系出现双 VTF 行为是由于在此温度区间聚合物主链发生 α 转变所致. 这与该聚合物 LiClO_4 盐复合物体系的结果一致^[3], 也表明本体系主链的分子运动对电导率有很大影响. 另一方面, 从图 3 还可观察到, 在不同的盐浓度下的折线彼此不相互平行. 换句话说转折点上下的直线的斜率与添加盐浓度有一定的关系. 另一方面, 转折点上下两条直线斜率不同意味着载流子迁移所需活化能不同. 在室温聚合物基体上的链段运动对离子迁移起着决定性的作用, 随着温度升高到电解质主链玻璃化转变温度以上时, 主链和侧链运动皆有贡献, 因此转变点上下有两种活化能.

参 考 文 献

- [1] Shiji Takeoka, Hiroyuki Ohno, Eishun Tsuchida. *Polymer for Advanced Technologies*, 1993, 4(2&3): 53
- [2] 丁黎明, 林云青, 齐 力等. 应用化学, 1994, 12(6): 41
- [3] 齐 力, 林云青, 王佛松. 高分子学报, 1995, (4): 459

COMBLIKE POLYMER ELECTROLYTE WITH MAIN CHAIN GLASS TRANSITION NEAR ROOM TEMPERATURE

QI Li, LIN Yunqing, XIA Yongyao, WANG Fosong

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

Abstract There were two obvious transitions on the dynamic mechanical spectrum for the comblike polymer based on methylvinyl ether /maleic anhydride alternating copolymer backbone and on polyethylene oxide side chains (CBP) and its $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ complex. α -transition was assigned to main chain glass transition. The initial α -glass transition temperatures were dependent upon salt content and all below 25 $^\circ\text{C}$. the β -transition was assigned to glass transition of polyethylene oxide short side chain. And the β -glass transition temperature (T_β) increased with the increasing of salt content. The relation between the conductivity (σ) and salt content (or Li /EO ratio) showed two peaks, which were corresponding to the minimums of T_α . The relation between σ and temperature followed the VTF equation. Turn of the linear relationship was believed that the α -glass transition was responsible for it.

Key words Comblike polymer, Solid electrolytes, Ionic conductivity, Glass transform temperature, Molecular movement