

• 研究简报 •

聚合物介质中盐离解行为的温度依赖性研究*

许康 徐庆中 万国祥

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都, 邮政编码: 610015)

关键词 聚合物介质、盐离解行为、温度依赖性、高分子链段运动、Williams-Lander-Ferry 方程

近十年来尽管聚合物-盐复合物作为潜在的理想电解质材料已得到广泛研究, 人们对于在象聚合物这样的高粘度介质中盐的离解行为仍缺乏了解。特别是关于盐离解度的温度依赖性, 不同的作者对相似的体系曾得出截然相反的结论^[1-4]。最近, Angell 和许康等相继通过不同研究途径证实了在上述介质中盐离解产生的自由离子数 n_i 随温度上升而下降, 其趋势可由 Arrhenius 公式表示^[5,6]:

$$n_i = N_0 \cdot \exp\left(\frac{A}{k_B T}\right) \quad (1)$$

式中 N_0 、 k_B 分别为指前因子及 Boltzmann 常数, A 为表观能量因子, 约数十至数百毫电子伏特。本文拟从高分子链段运动概念出发, 对这种无定形介质中的反常温度依赖性作出唯象学 (phenomenology) 上的注释和表征。

电导率 σ 可定义为载流子数 n_i 、载流子淌度 μ_i 及其电量 q_i 的乘积:

$$\sigma = \sum n_i \mu_i q_i \quad (2)$$

在通常研究的聚合物-无机盐复合物中, 盐离解形式的多样性 (如阴离子簇、多离子聚集体等) 使式(2)复杂化。但在只有一种载流子存在的理想情形下, 对于一任选的参考温度 T_r , 则可由该式得出:

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_{T_r}} = \frac{n_T}{n_{T_r}} \cdot \frac{\mu_T}{\mu_{T_r}} \quad (3)$$

一般认为, 载流子在聚合物介质中的传输系通过对应于 T_g 转变的高分子链段运动配合而实现, 因而 Cohen 和 Turnbull 认为载流子扩散系数 D_i 的温度函数亦符合于表征介质粘度温度依赖性的 Williams-Lander-Ferry (WLF) 方程^[7]。因而式(3)在取 $T_r = T_g$ 并代入 Nernst-Einstein 关系式及 WLF 方程后成为

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_{T_g}} = \frac{n_T}{n_{T_g}} \cdot \frac{T_g}{T} \cdot 10^{\frac{C_1(D) \cdot (T - T_g)}{C_2(D) + (T - T_g)}} \quad (4a)$$

或:
$$\lg\left(\frac{n_T}{n_{T_g}}\right) = \lg\left(\frac{\sigma_T}{\sigma_{T_g}}\right) - \frac{C_1(D) \cdot (T - T_g)}{C_2(D) + (T - T_g)} + \lg\left(\frac{T}{T_g}\right) \quad (4b)$$

式中 $C_1(D)$ 、 $C_2(D)$ 均为扩散系数 D_i 温度依赖性的对应 WLF 参数。以描述聚合物链

段运动温度依赖性的“普适常数” $C_1(-17.4)$ 、 $C_2(-51.6)$ 分别取代 $C_1(D)$ 和 $C_2(D)$ ，我们用式(4)分析了其单(阳)离子传输性质已被证实的一系列共聚物聚(甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯-甲基丙烯酸锂)， $P(MEO_7-MALi)^{[3]}$ ，与聚(甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯-丙烯酰胺-甲基丙烯酸己基磺酸锂) $^{[9]}$ ， $P(MEO_{12}-AM-SHMLi)$ 。结果表明， $\lg(n_T/n_{T_g})$ 与 $1/T$ 的关系均为具良好线性的负斜率直线，与观察到的 $\lg n_i \sim 1/T$ 关系基本相吻合，图 1 示出二例。

很多研究者习惯于将观测到的聚合物离子电导率温度依赖性与 WLF 方程拟合，并试图从所得的 WLF 参数 $C_1(\sigma)$ 、 $C_2(\sigma)$ 与“普适常数” C_1 、 C_2 的吻合程度来证明离子传输过程对聚合物链段松弛过程的依赖。式(4)中 $\lg(\sigma_T/\sigma_{T_g})$ 被电导率的 WLF 表示式取代后该式成为：

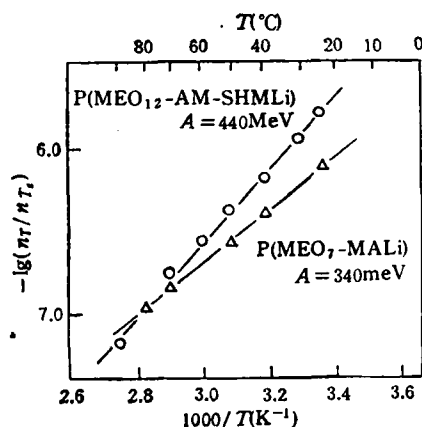


图 1 聚合物单(阳)离子导体 $P(MEO_7-MALi)$ 和 $P(MEO_{12}-AM-SHMLi)$ 中锂盐离解行为的温度依赖性 ($Li/EO = 0.042$; $AMmol\% = 43$)

$$\lg\left(\frac{n_T}{n_{T_g}}\right) = \frac{C_1(\sigma) \cdot (T - T_g)}{C_2(\sigma) + (T - T_g)} - \frac{C_1(D) \cdot (T - T_g)}{C_2(D) + (T - T_g)} + \lg\left(\frac{T}{T_g}\right) \quad (5)$$

从对该式的观察可知，第 3 项因子 $\lg \frac{T}{T_g}$ 的贡献可忽略，而头二项中 $C_1(\sigma)$ 和 $C_1(D)$

的相对大小则决定了 $\lg \frac{n_T}{n_{T_g}}$ 的符号。一个有趣的现象是，在迄今所报道的几乎所有聚合

物离子导体中，WLF 参数 $C_1(\sigma)$ 总是小于“普适值” $C_1 = 17.4$ ，而 $C_2(\sigma)$ 则对 $C_2 = 51.6$ 有正常的弥散。这一有意义的差别以前并未为研究者所注意，现在我们认为，这个现象有力地暗示了上述盐离解行为的反常温度依赖性在聚合物介质中可能是一普遍存在的性质。

以上的分析是在假设 $C_1(D) = C_1$ 的基础上进行的。实际上，根据 Cohen 和 Turnbull 的统计力学模型，与聚合物链段松弛紧密相关的因子应是传输离子的扩散系数 D_i 而非其淌度 μ_i 或电导率 σ_i ，即在 $C_1(D)$ 小于 C_1 的情形下，我们仍有理由肯定

$C_1(D) > C_1(\sigma)$ 。换言之, 上述的结论仍然成立。

参 考 文 献

- [1] Cheradame, H., in "IUPAC Macromolecules", eds. Benoit, H., and Rempp, R., Pergamon Press, New York, 1982, p251
- [2] Watanabe, M., Sanui, K., Ogata, N., Kobayashi, T., Ohtaki, Z., *J. Appl. Phys.*, 1985, 57(10), 123
- [3] Schantz, S., Kakihana, M., Proceedings of the 2nd Symposium on Polymer Electrolytes, Siena, Italy, June, 1989, p16
- [4] Kakihana, M., Schantz, S., Torell, L. M., *J. Chem. Phys.*, 1990, 92(10), 6271
- [5] McLin, M. G., Angell, C. A., *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9464
- [6] Xu, K., Wan, G. X., Tsuchida, E., *Polymers for Advanced Technologies*, 1992, 3
- [7] Cohen, M. H., Turnbull, D., *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1164
- [8] Tsuchida, E., Ohno, H., Kobayashi, N., *Macromolecules*, 1988, 21, 96
- [9] Zhang, S. S., Deng, Z. H., Wan, G. X., *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, 1992, A29(1), 77

TEMPERATURE-DEPENDENCE OF SALT DISSOCIATION IN POLYMER MEDIA

XU Kang, XU Qingzhong, WAN Guoxiang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica Chengdu, post code: 610015)

ABSTRACT

The concepts of polymeric segmental relaxation were employed to interpret phenomenologically the negative temperature-dependence of salt dissociation behavior in polymer media. The result predicts that the anomalous characteristic might be universal in all media of high viscosity.

Key words Polymer media, Salt dissociation, Temperature-dependence, Polymeric segmental relaxation, Williams-Lander-Ferry equation