

聚硅氧烷-聚醚接枝共聚物的合成及其碱金属盐络合物离子电导的研究*

倪建龙 林云青 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文采用环氧乙烷与环氧丙烷共聚合成了一系列低分子量的聚醚 (PEP), 并用 PEP 的单烯丙基醚借助氢化硅烷基化反应 (Hydrosilylation) 制备出一种新型聚硅氧烷接枝聚醚的高分子电解质主体材料 (PAEPS)。分别讨论了共聚物组成、盐的种类和浓度等因素对交联 PAEPS 与碱金属盐络合物电解质膜离子电导的影响。结果表明, PAEPS 与碱金属盐络合物的室温电导率较纯线型 PEO 提高两至三个数量级, 电导率随温度变化关系基本上符合 VTF 方程, 属于典型的非晶电解质行为。

关键词 接枝共聚物、聚硅氧烷、聚醚侧链、氢化硅烷基化反应、碱金属盐、电导率

聚合物固体电解质由于其重量轻、体积小、可制成薄膜等优点, 是全固态高能量密度锂电池中理想的电解质材料。自从 Wright^[1] 发现将碱金属盐溶入聚氧化乙烯(PEO)中可获得较高的离子电导率以来, 人们对以 PEO 为主体聚合物的一大类聚合物电解质进行了较为广泛深入的研究^[2,3]。PEO 与碱金属盐如 LiClO_4 络合后的高温电导率达 $2 \times 10^{-3} \text{ scm}^{-1}$, 但在室温下由于 PEO 的结晶抑制了离子的迁移, 使其室温电导率只有 10^{-7} — 10^{-8} scm^{-1} 。为此近年来人们正采用各种方法通过对主体聚合物改性以期获得既具有较高的室温电导率同时又保持其作为固体电解质材料所必需的力学性能和机械加工性能的高分子主体材料。由于高分子固体电解质的电导依赖于聚合物链段的局部热运动, 因此制备主链极柔顺的梳状和接枝聚合物是较为常用的改性方法, 其中尤以聚硅氧烷接枝聚氧化乙烯为代表^[4-6]。本文合成出一种新型的带有氧化乙烯结构侧链的聚硅氧烷接枝共聚物 PAEPS。交联后 PAEPS 与 LiClO_4 络合物的室温电导率接近 $5 \times 10^{-3} \text{ scm}^{-1}$ 。

实 验 部 分

① 原料

环氧丙烷: 上海试剂一厂, c.p. 级, 用前蒸馏; 环氧乙烷: 工业品, 于室温(20℃)下挥

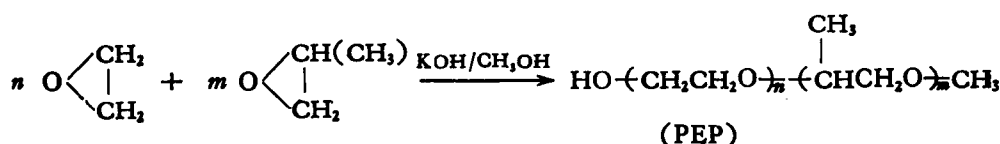
* 1991年1月18日收到; 国家自然科学基金资助课题

发两次待用;烯丙基氯:上海试剂一厂, c. p. 级, 使用前重蒸;八甲基环四硅氧烷(D4):吉林化学公司提供, 用前经 CaH_2 回流干燥, 重蒸, b. p. $174 \sim 176^\circ\text{C}$; 四甲基环四硅氧烷(D4H):系用一甲基二氯硅烷(吉林化学公司提供, 用前蒸馏)按文献[7]的方法制备, 以 0.5nm 分子筛干燥, 密封备用; 改性氯铂酸催化剂 (Black Pt): 系用氯铂酸(上海试剂一厂, A.R. 级)按文献[8]以正辛醇处理后的产物; 碱金属盐: 均在 150°C 高真空中处理 20 小时以上; 溶剂甲苯、乙腈、三氯甲烷和四氢呋喃均经过干燥和重蒸; 其余试剂均直接使用。

② 合成

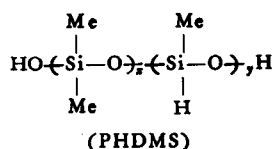
(1) α -羟基聚醚(PEP)的合成

将一定比例的环氧丙烷、环氧乙烷和催化剂 $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 依次加入用冰水冷却的已干燥抽空的聚合釜中。升温至 80°C 进行开环聚合, 釜内压力控制在 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 以下。当压力逐渐降至零后停止反应, 充氮出料。粗产物用二氯甲烷溶解, 依次用 0.1mol/L HCl 和去离子水各洗三遍, 无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸出溶剂, 于 50°C 真空干燥 24 小时备用。反应式如下:



(2) α, ω -羟基聚硅氧烷的合成^[9]

在反复抽空、烘烤和充氮处理过的聚合瓶中依次加入一定比例的 D4、D4H 和计算量的脱水粉状对甲苯磺酸。在搅拌下于恒温控制的油浴中反应一定时间。然后加入甲苯使聚合物完全溶解, 用 G2 玻璃砂漏斗除去固体催化剂, 再水洗、干燥、蒸出溶剂, 得到类生橡胶状产物。结构如下:



(3) α -烯丙基聚醚(AEP)的制备

将上面制得的聚醚 PEP 在 80°C 氮气保护下以稍过量的金属钠处理 2—3 小时, 使其完全转变为钠盐。然后降温至 40°C , 加入两倍过量的新蒸烯丙基氯和一定量的 THF 回流反应 8 小时。反应结束后, 离心过滤除掉大部分生成的 NaCl , 再蒸出过量的烯丙基氯和 THF。粗产物经氯仿溶解、水洗、干燥再蒸去溶剂后得到精制产品。其 IR 与 NMR 表征请参看文献[9]。

(4) 接枝共聚物 (PAEPS) 的合成

将上述制得的 α, ω -羟基聚硅氧烷 PHDMS 配成 20% 的甲苯溶液, 在氮气保护下同过量的 AEP 一起加到带有回流冷凝管的三颈瓶中, 以改性氯铂酸为催化剂, 其用量为 $1\text{Pt}/500\text{Si}-\text{H}$ 。在搅拌下 90°C 反应 15 小时, 然后用 0.1mol/L KOH 的甲醇溶液消除未

反应的 Si—H 键, 并以正乙烷反复沉淀除去未反应的烯丙基醚。将产物于 40℃ 真空干燥 48 小时备用。

③ 电解质膜的制备-共溶剂法^[10]

将大约 1.0 克接枝共聚物 PAEPS、一定量的交联剂正硅酸乙酯和交联催化剂二月桂酸二丁基锡(比例为 PAEPS:Si(OC₂H₅)₄:Sn(C₄H₉)₂(C₁₁H₂₃COO)₂ = 1:0.5:0.01) 分别用已干燥处理的丙酮溶解, 混匀后再加入计量的盐溶液一并浇入模具中, 待溶剂挥发后于室温下交联, 再于 80℃ 高真空处理得到电解质薄膜。

④ 测试

IR 测试用 KBr 盐板涂膜, 在 Perkin-Elmer 580B 红外光谱分析仪上进行。样品的 NMR 图谱用日本产 JNM FX-100 核磁共振光谱仪记录, 溶剂 CDCl₃, 聚醚样品用 TMS 作内标, 聚硅氧烷及接枝物样品不加内标, 以氘代溶剂信号为参考标准。热行为研究在 Perkin-Elmer DSC2C 示差扫描量热仪上进行, 升温速度 20℃/min。PEP 的数均分子量通过测定其端羟基含量而得, 采用乙酰化法^[11]。

采用 DCT-I 型电化学特性参数测试仪测量交联电解质膜的交流离子电导。测定频率为 1000Hz, 不锈钢电极。不同温度下聚合物电解质膜的电导测定在自制变温装置中进行, 用电阻丝加热, 控温装置为 WTD-702 型温度控制仪, 测温装置为 UJ-37 型便携式直流电位差计。在室温至 100℃ 之间测量。

结 果 与 讨 论

① PEP 的合成及结构表征

表 1 中列出了通过改变单体配比和催化剂用量等手段获得的 PEP 系列样品。表中的共聚物组成数值系通过比较其 ¹H-NMR 谱中 δ = 1.11 和 1.18 处甲基双峰和 δ = 3.64 处亚甲基峰的积分高度得出。

随着共聚物 PEP 中 po 单体含量的增加, 破坏了 EO 单元的有序排列, 导致 T_g 下降, 结晶度减小(见表 2)。我们还发现, 当固定 EO/PO 配比时, 随着催化剂用量的增大, 导致体系内活性中心增多, 使共聚物的数均分子量降低。

② PAEPS 的合成及其离子电导研究

在下面的讨论中我们用 PAEPS_ab 来表示所合成的 PHDMS_a-g-PEP_b。其中 a 代表聚硅氧烷 PHDMS 的样品编号(见文献[9]); b 代表 PEP 的样品编号(见表 1)。

表 1 PEP 系列样品的某些结构参数

样品编号	催化剂用量 (mol%)	共聚物组成 EO/PO(mol)	$\bar{M}_n$
PEP 1	1.0	58/42	2.4×10^3
PEP 2	1.0	66/34	3.0×10^3
PEP 3	1.0	78/22	1.9×10^3
PEP 4	1.0	84/16	1.8×10^3
PEP 5	2.0	82/18	1.2×10^3
PEP 6	3.0	81/19	1.1×10^3
PEP 7	1.0	92/8	1.4×10^3

表 2 接枝前后热参数的变化

样品	PEP1	PEP2	PEP3	PEP6	PEP7	样品	PAEPS31	PAEPS32	PAEPS33	PAEPS36	PAEPS37
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-74.0	-72.5	-71.0	-70.0	-66.0	$T_g(^{\circ}\text{C})$	-75.6	-73.0	-72.4	-71.7	-67.8
$\Delta H_m(\text{J/g})$	0	16.6	43.4	56.9	96.0	$\Delta H_m(\text{J/g})$	0	10.8	40.1	44.7	79.2

接枝反应进一步降低了聚醚链排列的规整性,并且由于高柔顺性聚硅氧烷主链的引入,使 PAEPS 的玻璃化温度 T_g 与相应的结晶度较原 PEP 均有一定程度的降低(见表 2)。

我们分别从以下几方面研究了交联 PAEPS 与碱金属盐络合物的电导行为:

(1) 共聚物组成

用同一种烯丙基醚 AEP 与 Si—H 含量不同的 PHDMS 合成的 PAEPS 与 LiClO_4 络合物的电导率随着 Si—H 含量的增加而增大(图 1)。这是由于 Si—H 含量越高,在相同的反应条件下接枝上的聚醚链就越多,造成体系内给电子基团密度的增大和溶剂化能力的增强。从图 1 中可见,对于每一种 PAEPS 来说,电导率随温度的升高而增加,我们将建立在自由体积理论上的 VTF 方程(1)

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

加以变形得到方程(2)

$$\lg(\sigma\sqrt{T}) = \lg A - \frac{B}{T - T_0} \quad (2)$$

其中 A 、 B 和 T_0 分别为与载流子浓度、活化能和玻璃化温度 T_g 有关的常数。根据(2)式我们以 $1/(T - T_0)$ 对 $\lg(\sigma\sqrt{T})$ 作图得到一条直线(图 2)。这表明交联 PAEPS- LiClO_4 体系呈现典型的非晶电解质行为。

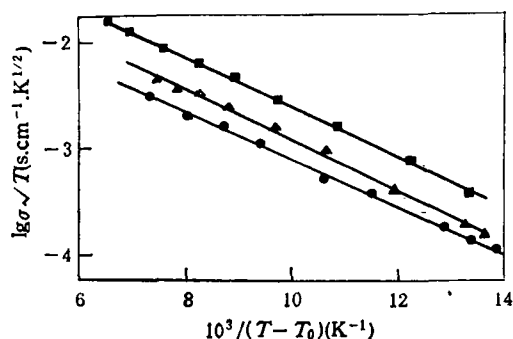


图 2 PAEPS_a2- LiClO_4 (O/Li = 20) 体系的 VTF 方程关系

● $a = 1$; ▲ $a = 2$; ■ $a = 3$

用同一种 PHDMS 与不同 EO/PO 配比的 AEP 合成的 PAEPS 与 LiClO_4 络合物的室温电导率随聚醚中 PO 含量的变化出现一极大值(图 3)。室温电导率的极大值出现在 PO 含量接近 20%(mol) 处。这一现象可以认为一方面是由于 PO 的引入降低了原聚醚的结晶度使体系非晶部分含量增加, 导电能力增强; 另一方面, 当 PO 含量较高时, 由于其溶剂化能力较 EO 差, 使导电性又有所下降, 二者的相互作用便导致了电导率极大值的出现。

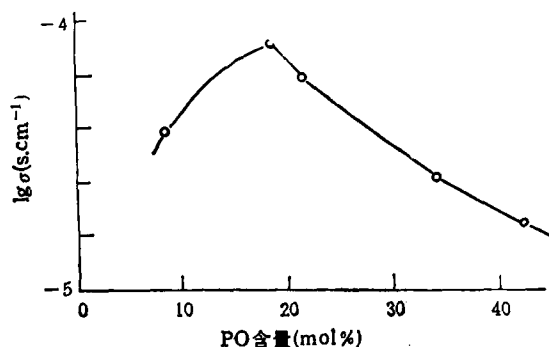


图 3 PO 含量对 PAEPS- LiClO_4 ($\text{O/Li} = 20$) 电导率的影响

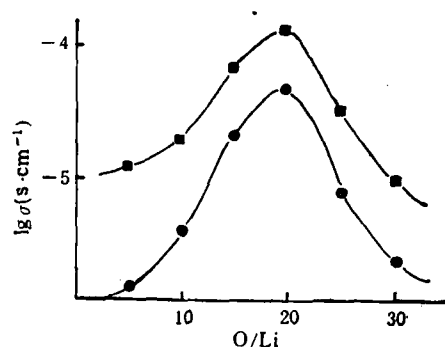


图 4 PAEPS36- LiClO_4 体系的 σ 随 O/Li 比变化的关系
■ 40°C; ● 25°C

表 3 不同盐含量的 PAEPS36- LiClO_4 络合物的 T_g 值

Li/O	0	0.033	0.040	0.050	0.061	0.100	0.200
T_g (°C)	-71.7	-59.0	-56.5	-54.7	-48.1	-33.6	-30.8

(2) 盐浓度

盐浓度(或称 O/Li 比)也是影响电导率的重要因素之一。我们制备了不同 LiClO_4 浓度的 PAEPS 络合物, 其电导率随盐浓度的变化关系如图 4 所示: 从图中可见, 电导率的极大值出现在 O/Li 约为 20 处。盐浓度过大和偏小都会引起电导率不同程度的降低。这是由于当增加体系中盐的含量时, 使载流子浓度增加, 导电性便会增强, σ 即呈上升趋势; 另一方面, 随着盐浓度的逐渐增大, 离子之间的缔合作用会降低体系内有效载流子浓度, 浓度过大也不利于盐的解离, 此外, 由表 3 可知, 盐浓度增加会引起体系内非晶相 T_g 的升高, 从而限制了链段的活动性, 这些因素便导致 σ 呈下降趋势。

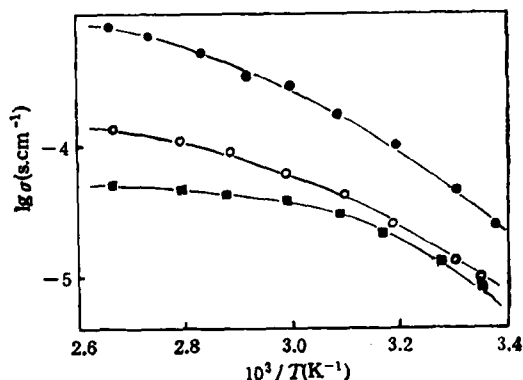


图 5 PAEPS- MClO_4 ($\text{O/M} = 20$) 体系的电导温度关系
● LiClO_4 ; ○ NaClO_4 ; ■ KClO_4

(3) 盐的种类

图 5 为三种碱金属高氯酸盐 (LiClO_4 、 NaClO_4 、 KClO_4) 与 PAEPS 络合物的电导率随温度变化曲线。在同一温度下有:

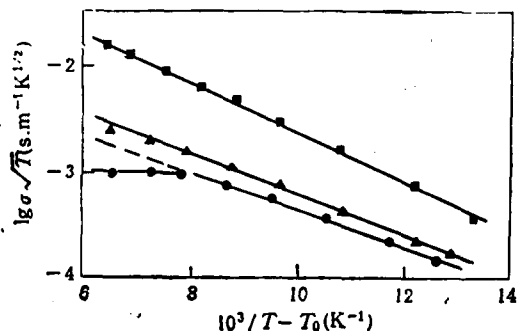


图 6 PAEPS- MClO_4 ($\text{O/M} = 20$) 体系的 VTF 方程关系

■ LiClO_4 ; ▲ NaClO_4 ; ● KClO_4

$$\sigma_{\text{LiClO}_4} > \sigma_{\text{NaClO}_4} > \sigma_{\text{KClO}_4}$$

这是由于离子半径越小 ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$), 就越容易迁移, 就相当于增加了体系中载流子的数目。这三种盐的

$$\lg(\sigma\sqrt{T})$$

对 $1/(T - T_0)$ 关系见图 6。其中 LiClO_4 、 NaClO_4 与 PAEPS 络合物体系均符合 VTF 方程, 但 KClO_4 体系在高温时与 VTF 方程发生偏离, 这一现象有待于进一步研究。

综上所述, 我们采用共聚、接枝等方法

合成了一种新型的含聚氧化乙烯结构侧链的硅氧烷接枝共聚物作为高分子固体电解质主体材料。并较为系统地研究了用正硅酸乙酯/二月桂酸二丁基锡交联后的 PAEPS 与碱金属盐形成的络合物的电导率随温度变化的关系。这一体系的 $\sigma \sim T$ 关系基本上符合 VTF 方程, 属于典型的非晶电解质。交联 PAEPS 与 LiClO_4 络合物当 $\text{O/Li} = 20$ 时其室温电导率均超过 10^{-5}scm^{-1} , 最大值接近 $5 \times 10^{-5} \text{scm}^{-1}$ (PAEPS36- LiClO_4)。

参 考 文 献

- [1] Fenton, D. E., Parker, J. M., Wright, P. V., *Polymer*, 1973, 14, 589
- [2] Armand, M. B., Chabagno, J. B., Duclot, M. J., "Fast Ion Transport in Solid", Vashishta, P., Mundy, J. M., Shenoy, D. K., Eds., Amsterdam, North Holland Publishing Co., 1979, p131
- [3] Ratner, M. A., Shriver, D. F., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 109
- [4] Fish, D., Khan, I. M., Wu, E., Smid, J., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 281
- [5] Spindler, R., Shriver, D. F., *Macromolecules*, 1988, 21, 648
- [6] FANG Shibi, LIU Li, LI Yongjun, JIANG Yingyan, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1989, 7, 3
- [7] Patnode, W., Wilcock, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 358
- [8] *U. S. Pat.*, 1985, 3, 220, 972
- [9] 倪建龙、林云青、王佛松, 应用化学, 1992, 9(3), 7.
- [10] 江英彦、林一、唐蓝生、盖太和, 高分子通讯, 1984, 6(5), 342
- [11] 志村幸雄, 有机合成化学协会志, 1971, 29(4), 526

SYNTHESIS OF POLYSILOXANES-G-POLYETHERS AND STUDIES ON THEIR IONIC-CONDUCTING COMPLEXES CONTAINING ALKALI SALTS

NI Jianlong, LIN Yunqing, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Graft copolymer(PAEPS) of polysiloxanes and polyethers were synthesized by hydrosilylation from poly(hydrogenmethyl/dimethyl)-siloxanes and allyl ethers of Poly(ethylene/propylene)oxides. Polymer electrolyte complexes were made from the crosslinked PAEPS and alkali salts by solvent-casting from acetone. The influences of the copolymer composition, the species and concentration of the salts on the ionic conductivity were discussed. It is shown that the room temperature conductivities of crosslinked PAEPS with alkali salts were two or three order of magnitude higher than those of linear FEO.

Key words Graft copolymer, Polysiloxane, Polyether side chain, Hydrosilylation. Alkali salt, Ionic conductivity