

聚醚-无机盐复合物导电性的研究进展

翟晓文

(北京化工大学(西区)化工系,北京,100081)

武荣瑞

(北京服装学院高分子材料研究所,北京,100029)

提要 叙述了聚醚-无机盐复合物的导电性的研究状况,分析了复合物导电性的影响因素,阐述了提高聚醚-无机盐复合物导电性的方法。

关键词 复合物,离子迁移

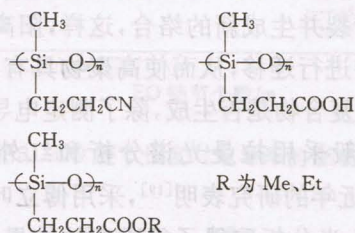
引言

人们已认识,极性大的有机溶剂能溶解金属离子盐,在电场的作用下依赖被解离的金属离子的迁移进行离子的传导。在高聚物与无机盐的复合物中,由于无机盐离子的迁移可使高聚物具有导电性,因此可用于制备高分子固体电解质,也可以考虑用于制备导电和抗静电高分子材料。

在高聚物-无机盐复合物中对聚醚-无机盐复合物研究的最多,Wright^[1,2]研究了PEO(聚氧化乙烯)和碱金属异硫氰酸盐络合物的结构,报道了此高聚物和碱金属盐的复合物的离子传导性。首次测定了PEO-碱金属盐的电导率。发现在一定温度下可达 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ (S/cm)。Armand等^[3]对聚醚和碱金属盐形成的一系列复合物进行了研究,提出了固体二次电池的设想。Wright^[4]还综述了采用不同分子量的PEO、不同种类无机盐所形成的无定形或结晶复合物的研究工作;当PEO同二价阳离子复合时,通常这些复合物比一价阳离子盐复合物的离子电导率要低,另外,PPO(聚氧化丙烯)和金属盐的复合物要比PEO和金属盐复合物的导电性要高,胡春圆^[5]研究了分子量较高的PEO和LiClO₄等碱金属盐形成的复合物,所得复合物的室温电导率达 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ S/cm。文献^[6,7]还报道了

混合碱金属盐和PPO复合物的研究工作,所用金属盐为NaSCN和KSCN,结果指出Na⁺和K⁺的比例对复合物的玻璃化温度 T_g 和电导率均有影响。Torell和Schants等较系统地研究了聚醚-无机盐复合物的电导率和松弛时间等问题^[8~10]。

另外,聚有机硅氧烷也具备和金属无机盐生成复合物的条件,以下为带各种极性基团的聚有机硅氧烷衍生物的分子式:



聚有机硅氧烷具有玻璃化温度低、链柔性好的特点,再配合上极性基团是一种较为理想的高分子基材。此聚有机硅氧烷与锂离子的复合物膜在室温的离子传导率可达 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ (S/cm)。另外,二甲基硅氧烷与环氧乙烷的共聚物



翟晓文 辽宁铁岭人,1989年毕业于昆明工学院精细化工专业,1993年在北京服装学院获高分子材料专业硕士学位。今在北京化工大学(西区)从事教学和科研工作。

与 LiClO_4 生成的复合物在 25°C 下, 其电导率达 $10^{-3} \sim 10^{-4} (\text{S/cm})^{[11]}$ 。

高聚物-无机盐复合物的生成是依赖于无机盐离子和高聚物链中极性基团的配位络合, 因此对于高聚物而言, 首要条件是其链中含有极性基团。研究表明, 含有醚^[12,3]、酯^[13]、硅氧^[11]等基团的高聚物均可用作制备复合物。另一个不可缺少的条件是高聚物的大分子链要柔顺, 可为离子迁移创造条件, 聚醚^[12,3](聚环氧乙烯 PEO、聚环氧丙烯 PPO), 脂肪族聚酯^[13]、聚硅氧烷^[11]等都可用于制备无机盐复合物。用于和高聚物进行复合的无机盐必须具有相对低的晶格能, 一般应小于 $700\text{J/mol}^{[14]}$, 具有较大体积的阴离子(如 I^- 、 ClO_4^- 、 Cl_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 SCN^- 等)的碱金属盐晶格能较低, 和高聚物生成复合物的倾向较大^[13], 这是由于络合配位导致盐的解离, 因此盐的晶格能愈低, 愈易生成复合物。

吴健、沈之荃^[15]以及 Papke 等^[16]对导电机制进行了清楚的分析。一般认为是金属阳离子和极性基团(大多数为氧原子)进行络合, 络合后又可产生断裂并生成新的络合, 这样, 阳离子在大分子链中进行迁移, 从而使高聚物具有导电性。为了表征复合物是否生成, 除了测定电导率的变化外, 一般采用拉曼光谱分析和红外光谱分析^[17,18]。近年的研究表明^[19], 采用傅立叶红外光谱配合 X 光分析取得了很满意的结果。作者研究了 $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、PEO, 发现当 M 为 Pb 时, 在实验中采用的所有盐浓度条件下, 均能与 PEO 进行络合配位; 而 M 为 Ni 和 Zn 时, 在较低盐浓度条件下, 不能和 PEO 进行络合配位。

1 聚醚-无机盐复合物导电性的影响因素

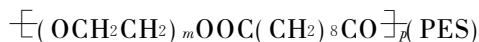
1.1 结晶结构和无定形结构的影响

人们对 PEO 同金属盐复合物的结构进行了大量的研究, 发现其有结晶和无定形两种结构。

英国的 Bruce 等人详细地研究了 PEO/ LiCF_3SO_3 复合物的结晶结构^[20]。如图 1、图 2 分别为沿 b 轴和 c 轴 PEO/ LiCF_3SO_3 复合物的螺旋式结构示意图。由两图中可以看出, PEO 链呈螺旋形排列, Li^+ 在螺旋内部空腔与分子链上的三个醚氧原子和来自每两个阴离子基团 CF_3SO_3^- 中的一个氧原子络合, 三个醚氧原子近似共平面, 络合体在 Li^+ 周围形成一个三角双棱锥结构。在较早期的工作中^[26], 作者通过 X 光衍射实验发现, PEO 同碱金属的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 盐形成结晶性复合物, 而与 Rb^+ 、 Cs^+ 盐形成无定形复合物^[4]。复合物是结晶的还是无定形的, 和其链结构有很大的关系。结合 Bruce 的研究结果^[26], 结晶性复合物 PEO 链呈螺旋形, 氧原子在螺旋内侧, 金属离子在螺旋的内部通道与其络合。既然金属阳离子在通道中, 其半径和通道半径就会影响复合物的结晶性。表 1 为一些离子的半径及按螺旋构象计算得到的通道半径。由此表可以看出, 通道只能容纳 Na^+ 、 K^+ , 但不能容纳 Cs^+ 、 Rb^+ , 所以 PEO 与 Cs^+ 、 Rb^+ 盐不能形成结晶性复合物。

脂肪族聚酯和无机盐也能生成复合物, 例如乙二醇和丁二酸的缩聚物^[13]和 $\text{Li}[\text{BF}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{CF}_3\text{CO}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$ 等生成的复合物在 40°C 时电导率可达 $10^{-7} (\text{S/cm})$ 。

近来, 有文献^[21]报道了由对癸二酰氯和不同分子量的聚乙二醇(PEG)聚合而成的一系列的脂肪族的聚酯(PES)与 LiClO_4 的复合物的研究工作。其分子式如下:



发现重复单元中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (EO) 链节的数量 (m) 对离子电导率有很大的影响。如图 3 所示, 当 m 较小时, 离子电导率随 EO 链节数目的增加而增加, 当 EO 链节的长度达一定值时, EO 链节的增加对导电性的改善便不产生作用, 甚至有变差的倾向。由于在研究的体系中盐的浓度是相同的, 但是含有 EO 链节较多的复合物由于具有较高密度的极性基团, 因而有助于盐的解离。结果, 在高聚物的重复单元中 EO

链节越长则存在的载荷离子数越多,当 EO 链节长度超过一定值时,又使复合物容易结晶而导电性不再增加。

表1 离子半径与通道半径	
	阳离子半径/nm
Na ⁺	0.099
K ⁺	0.137
Rb ⁺	0.152
Cs ⁺	0.167
通道半径/nm	0.13~0.15

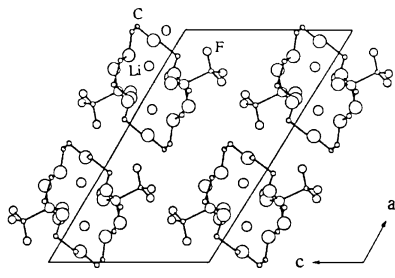


图1 沿 b 轴 PEO/LiCF₃SO₃ 的螺旋结构

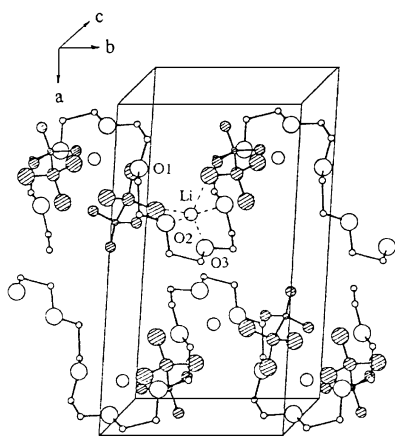


图2 沿 c 轴 PEO/LiCF₃SO₃ 的螺旋结构
(阴影部分为 CF₃SO₄)

有文献指出^[22],在相同的温度下,无定形结构复合物的电导率比结晶结构复合物的电导率要高^{10³}数量级。在由对癸二酰氯和不同分子量的聚乙二醇合成的脂肪族聚酯(PES)与 LiClO₄ 的复合物的研究中指出^[21],PES 同相应

的 PEG 均聚物相比较,结晶度有明显的降低,导电性也增加,这是由于在 PES 分子中有 8 个亚甲基基团的交替嵌段所致。

法国的 Cheradame 等^[4]研究了多异氰酸酯交联的聚氧化丙烯(PPO)离子导体的离子传导率 σ 与高分子链段运动的松弛时间 α 之间的相互关系时,发现两者具有良好的线性关系,指出复合物中离子的迁移行为与高分子的链段运动行为相吻合^[11]。图 4 为复合物中离子的传导示意。

可以认为,离子的传递应在无定形区,它们可能随聚合物链段的微布朗运动进行。使用无定形结构的高分子材料在高于玻璃化温度时,完全可以借助高分子链段运动产生的自由体积来传递离子的迁移。因此,选择玻璃化温度低的无定形高分子材料可以获得高的离子传导率。

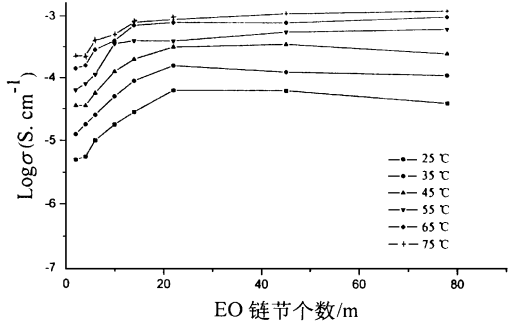


图3 EO 链节长度对电导率的影响

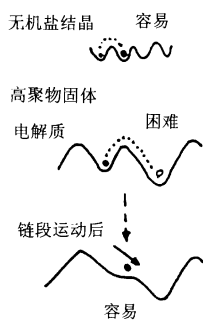


图4 高聚物中离子的传导示意图

1.2 其它因素的影响

最近,有文献报道了对含有碳酸丙烯酯与

Y丁内酯添加剂的接枝聚酯网络的离子导电性与盐类浓度关系的研究^[23],发现其离子导电性随无机盐浓度的下降而达到最大值。先前的研究者对某些 PEO-碱金属盐体系的研究也得到了类似的结果^[24]。离子电导率随盐浓度降低而上升,这可能是由于降低了体系中无机盐的聚积程度;然而,随盐浓度的进一步下降,电导率也随之降低,则是由于体系中载荷离子浓度的降低所致。

另外,人们通过对脂肪族聚酯与 LiClO_4 复合物的研究发现^[21],导电性随盐浓度的变化是具有温度依赖性的,当温度高于 35°C 时,离子导电性随盐浓度增加而增加;在 35°C 以下时,则通过一极大值。在较高的温度时,微粘性的下降导致载荷离子扩散的容易即载荷离子的流动性增加。结果高温时,导电性随温度增加而增加。

2 提高聚醚-无机盐复合物的导电性的方法

如前所述,载荷离子的运动与无定形的链段运动密切相关,结晶相的存在又对无定形区链段的运动进行牵制,因此,为了获得高的导电性就要阻止结晶,并降低玻璃化温度 T_g 。

2.1 添加 PEG 齐聚物

一系列报道^[25~29]采用了 PEO 中增加齐聚醚组分的作法,取得了很好的效果。一般 $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ 复合物的玻璃化温度接近室温,而在室温条件下,该聚合物很容易结晶,当增加 PEO 400 后,其复合物的玻璃化温度 T_g 可降到 -64°C ^[25]。将 PEO 400(数字表示分子量)和二氯甲烷反应,得到了重复单元为 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_2$ 的 PEO 衍生物,后者和 LiClO_4 所生成的复合物($\text{O}/\text{Li} \sim 24$, 盐浓度 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的玻璃化温度 T_g 可达 -44°C , 在 27°C 时电导率达 $6 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[29]

2.2 添加增塑剂

研究发现,添加增塑剂,将增加高聚物中无定形区的比例,改变无定形区的动力学性质,提

高高聚物主体的自旋-自旋松弛时间。其作用原理是通过增塑剂与高聚物分子链之间的相互作用,阻碍其链段的规整排列,抑制其结晶的生成,从而达到提高电导率的目的。增塑剂除降低高聚物的结晶度外,还有效地降低高聚物的玻璃化温度 T_g ,增加了聚合物链段的活动能力。因此,增塑被认为是改进复合物电导率的最直接的方法。最先使用的增塑剂有碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、Y丁内酯(YBL)、低分子量的聚氧化乙烯(PEO)等。最近,增塑体系已从单组分增塑剂发展到更有效的双组分增塑剂。例如,室温下,PC/EC 复合增塑的 PEO-LiClO_4 复合物,其离子电导率高于 $10^{-3} (\text{S}/\text{cm})$ ^[30]。文献^[4]还指出包含强极性基因的亚胺盐 $[\text{Li}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 可以与 PEO 形成均相复合物,在复合物内,亚胺盐除提供载荷离子外还起到增塑剂的作用。因此,该复合物的电导率($\sigma = 5 \times 10^{-5} \text{S}/\text{cm}$, 25°C) 成为迄今为止报道的单纯 PEO-LiX 体系的最高值^[30]。近年来文献^[31,32]还报道了在制备 $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ 复合物的同时添加 LiAlO_2 ,后者可看作一种惰性“填料”,可提高机械强度和导电性。用聚醚的衍生物添加到 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{PEO}$ 复合物中^[33],可起增塑作用,无定形区部分增加,玻璃化温度下降,电导率提高。当然,增塑剂的加入会相应的引起聚合物的机械强度的降低。

2.3 梳形结构

把分子量较低的齐聚醚接枝于柔性高分子主链上形成梳形结构,也可得到预期的结果。常采用的高分子主链有聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸酯等^[4]。在室温条件下以上梳形聚醚碱金属的盐离子的电导率可达 $10^{-5} \sim 10^{-4} (\text{S}/\text{cm})$ 。另外,如果齐聚醚侧链过长,会形成部分结晶,这时在这些分子结构内部引入强极性基团如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 等,极性基团可以破坏因齐聚醚侧链过长而引起的结晶,且复合物的机械性能和导电性同时得到改善^[30]。

2.4 网状结构

为了合成具有良好机械强度和室温电导率

的高聚物-无机盐复合物,交联网络结构也引起了人们的注意。交联手段包括化学交联、辐射交联、热交联和等离子交联。按交联反应类别可以把化学交联分为缩合交联和自由基交联。缩合交联如三(二)元醇型 PEO/甲苯二(三)异氰酸酯缩聚体系和多缩乙二醇/PCl₃缩合体系,自由基交联有梳形聚醚单体/苯二乙烯(或甲基丙烯酸齐聚氯化乙烯二酯)交联共聚、线性聚醚(由马来酸酐和多缩乙二醇缩合而成的酯类化合物)的引发剂引发交联等。室温下交联体系的聚醚碱金属盐复合物的离子电导率达 10^{-5} (S/cm) 以上,且机械性能较好^[30]。因而近年来交联体系的研究逐渐活跃起来。

Payne 和 Wright 报道了^[34]两端带羟基的分子量为600的聚氧化乙烯(PEO 600)与顺丁烯二酸酐缩聚的聚酯,用过氧化物交联后的凝胶(其中含有 LiBF₄),具有较高的导电性,室温电导率为 3×10^{-5} (S/cm),但这类轻度交联的聚酯网络的机械强度较差。为了改进这类聚酯网络的机械强度,近来又合成了含 LiClO₄的 PEO 400/顺丁二烯酸酐/邻苯二甲酸酐聚酯网络,这类完全无定型的聚酯网络有较好的机械强度,但是室温电导率下降了一个数量级^[35]。最近,又有文献报道^[23]在这类聚酯网络中添加碳酸丙烯酸酯(添加量为5%)与 γ 丁内酯(添加量为10%)极性添加剂形成接枝网络,再引入环氧树脂网络,形成接枝聚合物网络,则成膜后的机械强度有进一步的提高,同时具有优良的室温导电性,298K 时,其电导率为 2.4×10^{-5} (S/cm)。

3 参考文献

- 1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V · Polymer, 1973, 14, 589
- 2 Wright P V · Br Polym J, 1975, 7, 319
- 3 Armand M B · Solid State Ionics, 1983, 9/10, 745
- 4 Wright P V · I Macromol Sci chem, 1989, 26, 519
- 5 胡春圃 · 高分子通报, 1992, 1, 9
- 6 Teeters D · Norton J C · Solid State Ionics, 1990, 40/41, 648

- 7 Teeters D · Wong M, Straub C L · Solid State Ionics, 1992, 53~56, 1083
- 8 Torell L M · Angell C A · Br Polym J, 1988, 20, 173
- 9 Kakihaua M, Schantz S, Torell L M · J Chem Phys, 1990, 92, 6271
- 10 Schants S · J Chem Phys, 1991, 94, 6296
- 11 曾汉民 · 高新技术材料要览 · 北京: 科学技术出版社, 1993, 448
- 12 Fenton D E, Parker J M, Wright P V · Polymer, 1973, 14, 589
- 13 Shriver D F, Pake B L, Ratner M A, et al · Solid State Ionics, 1981, 5, 83
- 14 Papke D L, Ratner M A, Shriver D F · J Electrochem Soc, 1986, 129, 1694
- 15 吴健, 沈之荃 · 材料科学与工程, 1986, 4, 13
- 16 Papke B L, Ratner M A, Shriver D F · J Phy Chem Solids, 1981, 42, 493
- 17 Bruce P G · Vincent C A · Faraday Discuss Chem Soc, 1989, 88, 43
- 18 Kakihana M, Schantz S, Torell L M · J Chem Phys, 1990, 92, 6271
- 19 Wendsjo A, Lindgren J, Thomas J O · Solid State Ionics, 1992, 53~56, 1077
- 20 Bruce P G, Campbell S A, Lightfoot P · Solid State Ionics, 1995, 78, 191
- 21 KIM Dong-Won, Park Jung-Ki · J Polym Sci, 1995, 33, 1323
- 22 Stainer M, Hardy L C, Whitmore D H, Shriver D F · J Elec Soc Elec Sci and Tech, 1984, 784
- 23 李丹, 胡春圃等 · 高分子学报, 1994, 6, 680
- 24 Nagae Shin-Ichi, mehdi H, Nekoomanesh Colin Booth · Solid State Ionics, 1992, 53~56, 1118
- 25 Lenest J F, Gandini A, Cheradame H · Brit Polym J, 1988, 20, 253
- 26 Camerron G C, Ingram M D, Sorrie G A · J Chem Soc Faraday Trans, 1987, 183, 3345
- 27 MacCallum J R, Tomlin A S, Vincent C A · Eur Polym J, 1986, 22, 787
- 28 Watanabe M · Ikeda J · Shinobaral · Polymer J, 1983, 15, 65
- 29 Nagae S · Nekoomanesh H M · Booth C · Solid State Ionics, 1992, 53~56, 1118
- 30 刘庆国 · 高分子通报, 1993, 2, 77
- 31 Capuano F, Croce F, Serosati B · J Electrochem Soc, 1991, 138, 1918
- 32 Wang Gang, Roos J, Brinkmann D, et al · Solid State Ionics, 1992, 53~56, 1102
- 33 Wang Conghua, Liu Qingguom, Cao Qijuan · Solid State Ionics, 1992, 53~56, 1106
- 34 Payne D R, Wright P V · Polymer, 1982, 23, 690
- 35 Hu C P, Wright P V · Br Polymer J, 1989, 21, 423

(下转第40页)

Advanced in Studying of Polymer Complexes of Schiff Base

(1) Synthesis and Evaluation of Polymer Bound Schiff Base Complexes

Wang Rongmin, Wang Yunpu

(*Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070*)

Li Shuben

(*OSSO Key State Laboratory, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000*)

Summary The topic of this review concentrates on polymer bound Schiff base complexes during the last decade with 38 references. The synthetic procedures so far adopted include: (a) Polymerization of ligand or metal complexed monomer moieties; (b) Anchoring of small molecules ligand or metal complexes on preformed polymers. Binding of dioxygen and catalytic activity are the promising properties.

Key words Schiff base complex, Polymer bound complex, Synthesis, Catalytic oxidation, Adsorbed oxygen

(上接第58页)

Fluorescence of Polymers Containing Rare Earth Metals

Ling Qidan, Zhang Wengong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teacher's University, Fuzhou 350007*)

Summary In this paper, the studies over the decades on polymers containing rare earth metal are reviewed on the basis of spectroscopy. The discussion focuses on how to improve fluorescence property of this kind of polymer. So the relationship between the fluorescent intensity and preparing method, structure of polymer is investigated in details.

Key words Rare earth, Fluorescence, Polymer

(上接第83页)

Development of Conductivity of the Polyether-Inorganic Salt Complex

Zhai Xiaowen

(*Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Engineering, Beijing 100081*)

Wu Rongrui

(*Research and Development Department of High Polymer Materials, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029*)

Summary Study on polyether-Inorganic salt complex has been presented. The effect of salt concentration and structure on conductivity of polyether-salt complex is described. Methods to improve the conductivity of polyether-salt complex are also reviewed.

Key Words Complex, Ion transportation