

导电聚合物聚醚聚氨酯的结构与导电性能 的正电子湮没研究*

王 波 彭治林 吴 弯 李世清 王少阶

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

刘 皓 谢洪泉

(华中理工大学化学系, 武汉 430074)

(1994年7月7日收到)

用正电子湮没方法研究了高分子固体电解质聚醚聚氨酯(PEU)在与 LiClO_4 络合前后的结构变化及导电性能. 实验结果表明, 当 PEU 与 LiClO_4 络合后, 正电子素($o\text{-Ps}$)的寿命及其强度均减少, 而中间寿命分量的湮没参数基本不变. 这表明 Li 杂质主要扩散在无序的非晶区. 掺杂前后样品的温度实验表明, 在玻璃化转变温度 T_g 之下, 络合前后的自由体积分数的变化很小, 这与自由体积理论预言的结果一致. 在 T_g 之上, 络合后的自由体积空洞的浓度和自由体积分数均减小. 此外, PEU- LiClO_4 络合物的电导率随温度和 Li 杂质浓度的变化可以用自由体积理论解释.

PACC: 7870B; 6470P; 6140K; 7215N

1 引 言

自从 Wright^[1], Armand^[2]等报道聚环氧乙烷(PEO)的碱金属盐络合物具有较好的离子导电性以来, 关于离子导电聚合物的研究一直是一个非常活跃的领域, 作为一种新的固体电解质材料, 引起物理、化学和材料科学研究人员的广泛关注. 一系列的研究表明, 离子的输运需要非晶相^[3], 其电导率与温度、盐的类型、盐的浓度及基质的性质有关^[4]. 一般认为, 载流子的扩散、迁移和电导率随温度的变化服从基于自由体积理论的 WLF 方程^[5], 即与自由体积相关. 但由于实验技术的限制(难于探测原子尺度的自由体积), 至今尚未见用实验测得的自由体积和电导率来验证离子导电聚合物的自由体积理论.

正电子湮没技术是探测聚合物中原子尺度的自由体积空洞的大小及数量的极灵敏的微探针^[6], 已被广泛地用来研究聚合物的各种物理、化学性能, 例如: 物理老化^[7]、玻璃化转变^[8]、形变^[9]、辐照效应^[10]等方面. 本文报道 Li 离子掺杂前后正电子湮没参数的变化, 并讨论了 Li 杂质对 PEU 的自由体积特性和电导率的影响.

* 国家自然科学基金及中国科学院化学研究所有机高分子开放研究实验室资助的课题.

2 实 验

基质 PEU 由聚乙二醇(PEO-1540), 甲苯二异氰酯(TDI)和三羟甲基丙烷(TMP), 按投料比 $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1.10$, $[\text{PEO}]/[\text{TMP}] = 3.50$ 溶于乙腈溶液中, 并加入催化剂二丁基二月桂酸锡在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 24 h 以上至溶剂挥发, 即可得到厚度约为 1.5 mm 的膜片, 再用水浸泡 24 h 以除去低聚物及未反应物.

将聚合物按其中 PEO 含量及所要求 $[\text{Li}]/[\text{EO}]$ 摩尔比, 浸入一定量的 LiClO_4 乙腈溶液中. 在室温下挥发溶剂, 然后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h 即得到 $\text{PEU}-\text{LiClO}_4$ 络合物. 在正电子湮没实验之前, 样品在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 2 h, 然后缓慢冷却至室温, 以保证弛豫过程充分进行.

正电子湮没寿命测量采用 ORTEC-583 快定时电路组成的快-快符合系统, 探头由 BaF_2 晶体和 XP2020Q 光电倍增管组成. 系统的时间分辨率为 250 ps(用 ^{60}Co 放射源的瞬发符合峰测得). 源强为 $20\text{ }\mu\text{Ci}$ ^{22}Na 正电子源置于两片相同的厚度约为 1.5 mm 的样品中间成夹心式. 不同 Li 杂质浓度(即 $[\text{Li}]/[\text{EO}]$ (PEO-800)摩尔比从 0.25 到 0.01)样品的正电子湮没寿命测量在室温下进行. PEU 基质样品和 $[\text{Li}]/[\text{EO}] = 0.05$ (PEO-1540)的 $\text{PEU}-\text{LiClO}_4$ 络合物的正电子湮没寿命测量在温度范围(120—350 K)内进行, 温度间隔约为 5 K, 其温度由控温仪自动控制, 精度为 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 样品室的真空度约为 10^{-3} Pa . 每个寿命谱的总积分计数为 10^6 .

导电率的测量使用 DDS-II A 型电导仪, 测试频率为 1100 Hz, 升温速度为 $2\text{--}3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 测量前的样品用 P_2O_5 干燥 48 h 以上, 电导率的测定在干燥剂 P_2O_5 存在的条件下测量.

3 结果与讨论

所有测量的寿命谱使用 PATFIT 程序^[11], 在源修正和扣除本底后, 作三寿命拟合. 短寿命成分的寿命 $\tau_1 \approx 120\text{--}170\text{ ps}$, 为 para-positronium(p-Ps)和自由正电子湮没. 中间寿命分量 $\tau_2 \approx 300\text{--}400\text{ ps}$, 主要来源于正电子在晶区缺陷中的湮没^[12]. 最长寿命分量为 ortho-positronium(o-Ps)在非晶区自由体积内的 pick-off 湮没^[6].

3.1 Li 杂质对 PEU 的结构及电导率的影响

图 1 至图 4 分别示出 o-Ps 的寿命 τ_3 及其相对强度 I_3 , 中间分量的寿命 τ_2 及其相对强度 I_2 随 Li 杂质浓度的变化. 从图 1 和图 2 可知, o-Ps 的寿命 τ_3 及其强度 I_3 均随杂质浓度的增加而减少, 但从图 3 和图 4 可见, τ_2 和 I_2 基本不变, 这表明 Li 杂质主要扩散在无序的非晶区, 这与 X 射线衍射的结果一致(参看文献[19]), 它导致了 o-Ps 形成概率的减少^[13]. 因为 o-Ps 的寿命 τ_3 及其强度 I_3 直接与自由体积空洞的大小和多少相关^[6], 所以 τ_3 和 I_3 的减少表明自由体积空洞的体积及数量的减少. 这与 Ravindrachary

等人研究碘杂质在 polyacrylonitrile(PAN)^[14] 和 poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene oxide)(PPO)^[13] 中扩散的结果一致.

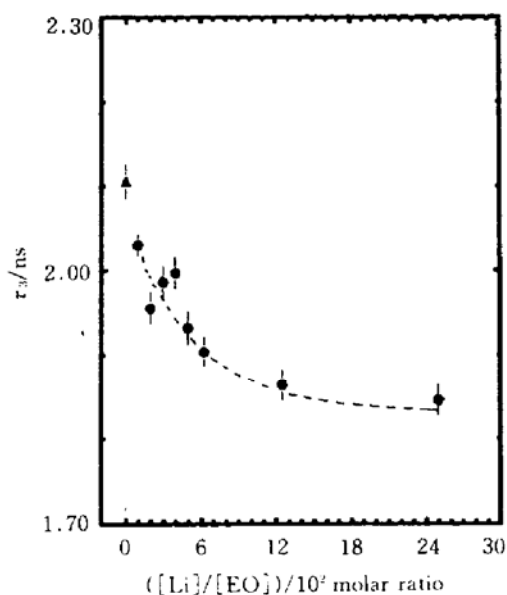


图 1 o-Ps 的寿命 τ_3 随 Li 杂质浓度的变化

▲ 为未掺杂; ● 为掺杂

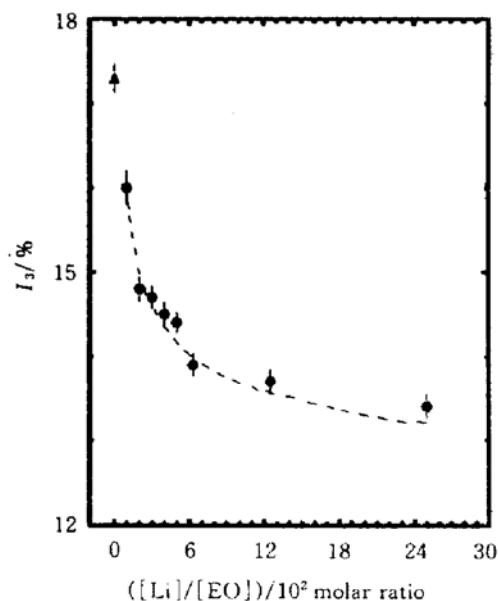


图 2 o-Ps 的强度 I_3 随 Li 杂质浓度的变化

图注同图 1

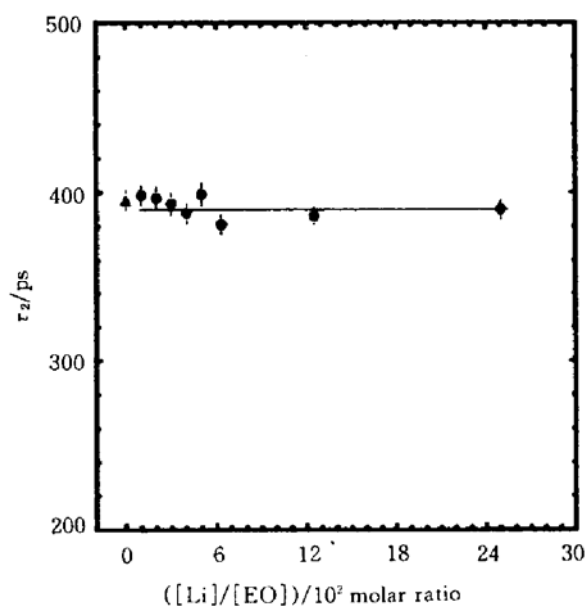


图 3 中间寿命分量的寿命 τ_2 随 Li 杂质浓度的变化 图注同图 1

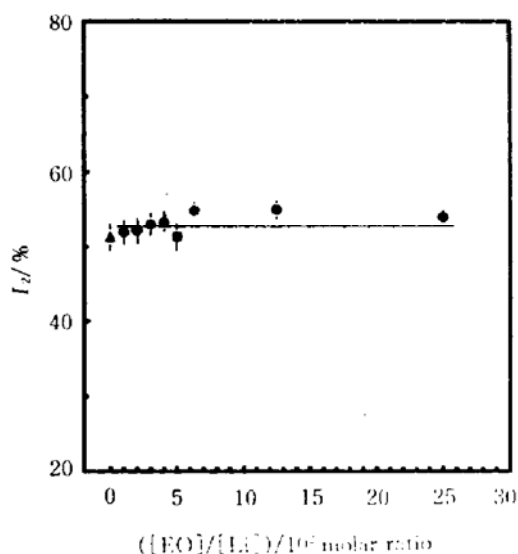


图 4 中间寿命分量的强度 I_2 随 Li 杂质浓度的变化 图注同图 1

图 5 示出 PEU-LiClO₄ 络合物的室温电导率随 Li 杂质浓度变化. 由图 5 可知, 电导率随 Li 杂质浓度的变化分为两个阶段. 在第一个阶段, 电导率随 Li 杂质浓度的增加而增加, 在 $[Li]/[EO] \approx 0.05-0.06$ 时, 电导率达到最大值. 在第二阶段, 电导率随 Li 杂质浓度的增加而减小. 对这一结果可作如下解释. 电导率在第一阶段的增加是由于载流子浓度随 Li 离子浓度的增加而增加, 即载流子浓度的增加对电导率的贡献是主要的, 而 Li 离子与基质链段的相互作用对链段运动的限制, 进而对离子迁移的限制是次要的. 但随着 Li

杂质浓度的进一步增加, Li 离子与基质链段的相互作用增强, 使得链段运动和离子的迁移受阻^[15], 从而引起电导率下降. 这一结果与可用自由体积理论解释. 根据自由体积分数^[16]

$$f_r = CV_f I_3,$$

式中 C 为常数,

$$V_f = \frac{4}{3}\pi R^3,$$

R 为球形自由体积空洞的半径(假定自由体积空洞为球形), 它与 o -Ps 寿命 τ_3 的关系由下式确定^[17]:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right]^{-1},$$

式中 $R_0 = R + \Delta R$, $\Delta R \approx 0.165$ nm, 为一半经验参数. 根据上述关系得到 f_r 与 Li 杂质的

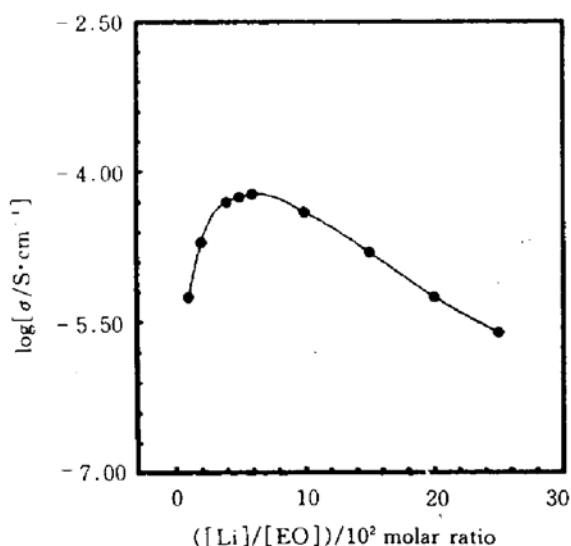


图5 PEU-LiClO₄ 络合物的室温电导率
随 Li 杂质浓度的变化

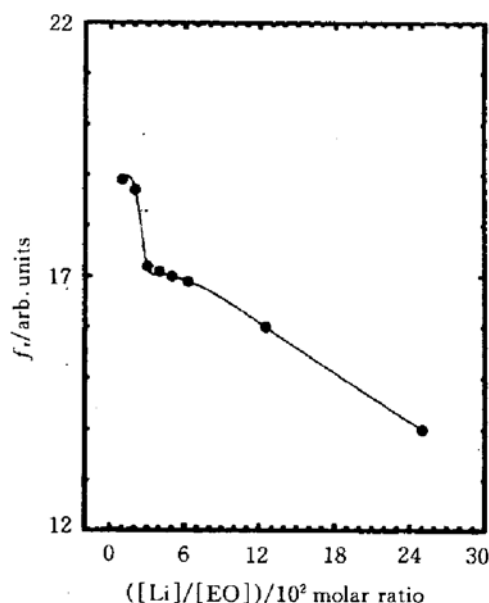


图6 相对自由体积分数 f_r 随 Li 杂质浓度的变化

关系曲线如图6所示. 从图6可知, 自由体积分数 f_r 随 Li 杂质浓度的增加而减小. 当 Li 杂质浓度较小时, 自由体积分数较大, 即聚合物链段运动的空间较大(自由体积大), 链段运动受到粘滞阻力小^[18], 故电导率随 Li 杂质浓度的增加而增加. 然而, 当 Li 杂质进一步增加时, 自由体积分数迅速减小, 粘滞性增强, 离子的迁移率减小(因为杂质与基质的相互作用限制了链段的运动)引起电导率下降.

3.2 温度对 PEU-LiClO₄ 络合物的结构及电导率的影响

图7和图8示出 PEU 在 Li 掺杂前后 o -Ps 的寿命 τ_3 及其相对强度 I_3 随温度的变化(温度范围从 120-350 K). 由图7可见, 对未 Li 掺杂的样品, 曲线在 237 和 305 K 处存在两个明显的转折点, 它们分别相应于玻璃化转变温度 T_g 和转变温度 T_e (excluding temperature). 当 $T < T_g$ 时, τ_3 随温度的变化很小. 这是因为在此温区, PEU 处于玻璃态,

分子和链段的运动被冻结. 当 $T_g < T < T_e$ 时, τ_3 随温度的增加而急剧地增加. 导致 τ_3 剧烈增加的原因是 PEU 处于橡胶态, 发生长链段和分子的协同运动, 即微布朗运动. 由于热激活, 使得自由体积空洞的膨胀加剧. 当 $T > T_e$ 后, τ_3 随温度的变化趋缓. 其可能的原因是 PEU 从高弹态变为流体, 并伴随有 Ps - bubble 形成 (o - Ps 主要被局域在其中), 从而使得 o - Ps 寿命对温度的依赖性大大地减小.

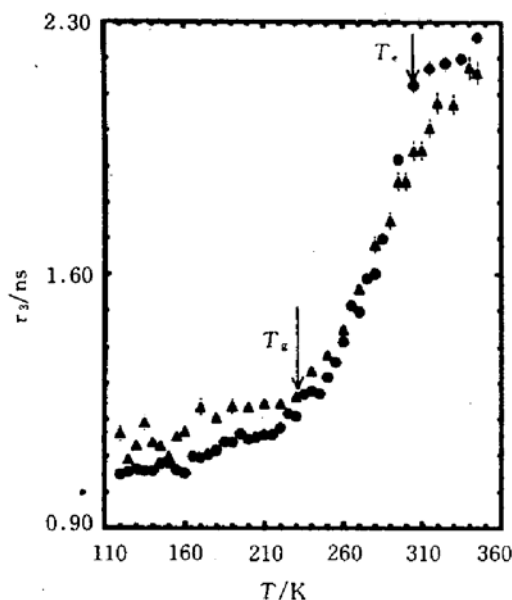


图 7 o - Ps 的寿命 τ_3 随温度 T 的变化

● 为未掺杂; ▲ 为掺杂

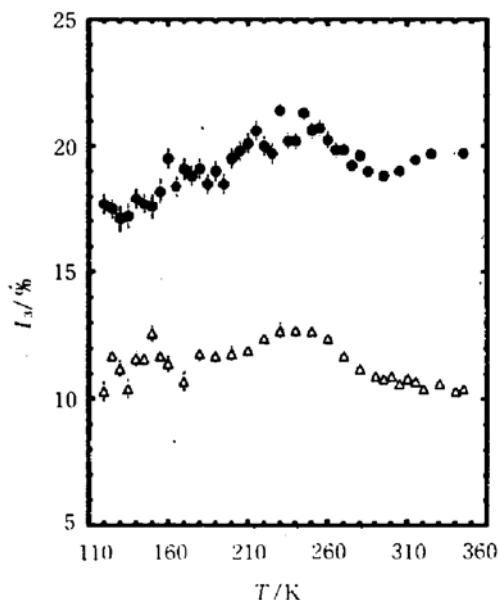


图 8 o - Ps 的强度 I_3 随温度 T 的变化

图注同图 7

从图 8 可知, 对未 Li 掺杂的 PEU 样品, T_g 和 T_e 可以清楚地被分辨. 当 $T < T_g$ 时, I_3 随温度的增加而增加, 这表示自由体积空洞密度增加. 当 $T_g < T < T_e$ 时, I_3 随温度增加而减小, 在文献[7]中也报道过类似的结果. 一种可能的解释是自由体积空洞发生连通, 因而使得 I_3 减小.

图 9 示出在 Li 掺杂前后, 自由体积分数 f_r 随温度的变化, 当 $T < T_g$ 时, f_r 的变化很小, 且掺杂前后两组样品的 f_r 的差别很小. 当 $T > T_g$ 后, 曲线的斜率迅速增大. 这与自由体积理论预言的结果一致.

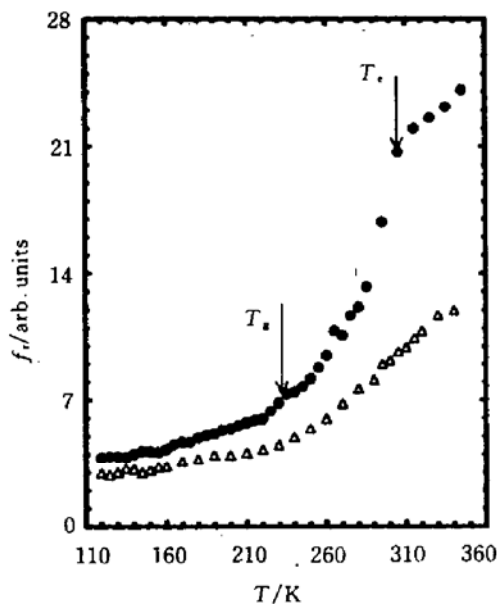
比较图 7 至图 9 可知, Li 杂质对 PEU 结构的影响主要表现在以下几方面. 第一、由于 Li 离子掺入, 限制了 PEU 链段运动的能力^[16], 使得掺杂后的样品的 I_3 和 f_r 相对未掺杂样品而言大大减小. 第二、掺杂样品的 T_e 在实验的温度范围内观察不到.

图 10 示出 PEU - LiClO₄ ([Ei]/[EO] = 0.05) 的电导率随温度的变化. 由图 10 可知, 电导率随温度的升高而升高, 这种变化可以用建立在自由体积理论基础之上的 WLF 方程来描述^[19], 即

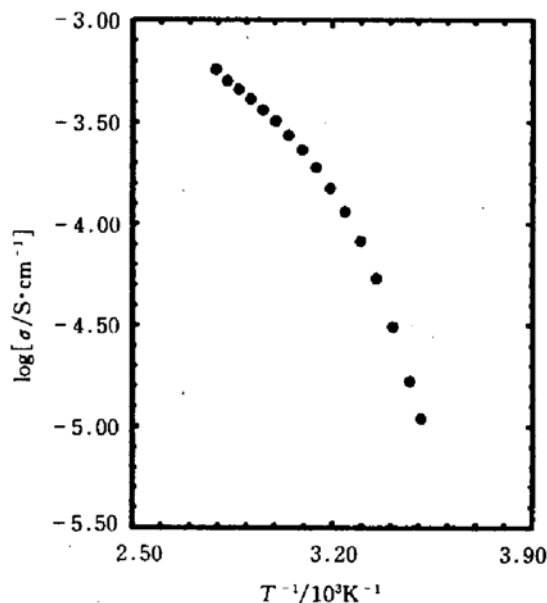
$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2(T - T_g)} \quad (1)$$

又因为

$$C_2 = \frac{f_g^{[13]}}{\alpha} \quad (2)$$

图9 相对自由体积分数 f_r 随温度 T 的变化

●为未掺杂; △为 Li 掺杂

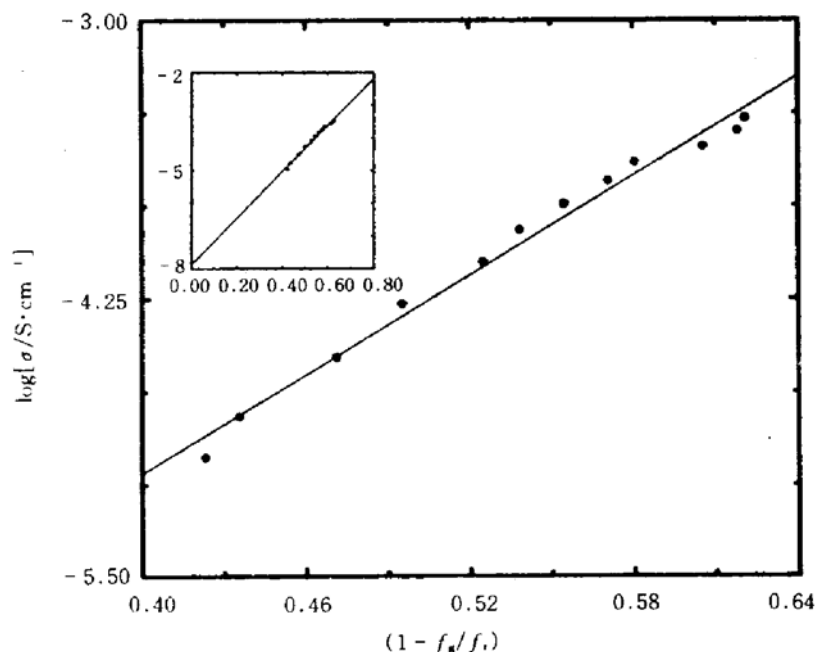
图10 PEU-LiClO₄ ([Li]/[EO]=0.05) 的电导率随温度 T 的变化

$$f = f_g + \alpha(T - T_g)^{[6]}. \quad (3)$$

在上述关系式中, C_1 和 C_2 为两个参数, α 为自由体积的膨胀系数. 联立(1)–(3)式, 可得到如下方程:

$$\log \sigma(T) = \log \sigma(T_g) + C_1 \left(1 - \frac{f_g}{f_r}\right). \quad (4)$$

用最小二乘法对实验数据进行线性拟合, 用 $\log \sigma(T)$ 对 $(1 - \frac{f_g}{f_r})$ 作图, 如图 11 所示, 由此可以得到参数 $C_1 \approx 7.12$, $C_2 = 57$ K, $\log \sigma(T_g) = -7.88$. 从图 11 可知, $\log \sigma(T)$ 随 $(1 - f_g/f_r)$ 的增加而线性增加, 这表明, 随着温度升高, 自由体积增加, 高分子链段运动的

图11 $\log \sigma$ 作为 $(1 - f_g/f_r)$ 的函数的关系曲线

能力增强, 进而使离子的迁移率增加, 导致电导率 σ 上升. 这充分说明, 离子的输运发生在无定形的非晶相.

4 结 论

正电子的湮没参数随 Li 杂质浓度的变化表明, Li 杂质主要扩散在无序的非晶区, Li 杂质与基质的相互作用降低了链段运动的能力, 使得掺杂样品的自由体积分数变小. PEU-LiClO₄ 络合物的电导率随 Li 杂质浓度和温度的变化揭示出电导率的温度依赖关系服从基于自由体积理论的 WLF 方程, 电导率随 Li 杂质浓度的变化可以用离子基质的相互作用及自由体积理论解释. 由此可见, 正电子湮没技术是研究高分子固体电解质的极灵敏的方法.

- [1] D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, **14**(1973), 589.
- [2] M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, in "Fast Ion Transport in Solids", eds. P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenov (North Holland, Amsterdam, 1979), p. 131.
- [3] M. Minier, C. Berthier and W. Gorecki, *J. Phys.*, **45**(1984), 739.
- [4] 雀部博之, 导电高分子材料, 曹镛、叶成、朱道本译(科学出版社, 北京, 1989), 第 27 页.
- [5] M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui and N. Ogate, *Macromolecules*, **20**(1987), 569.
- [6] Y. C. Jean, *Microchem J.*, **42**(1990), 72.
- [7] Y. Kobanyshi, W. Zheng, E. F. Meyer *et al.*, *Macromolecules*, **22**(1989), 2302.
- [8] D. Lin and S. J. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**(1992), 3331.
- [9] C. L. Wang, B. Wang, S. Q. Li and S. J. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**(1993), 7515.
- [10] T. Suzuki, Y. Oki, M. Numajiri *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **B30**(1992), 517.
- [11] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. Mogensen and N. Petersen, *Comput. Phys. Commun.*, **23**(1981), 307.
- [12] V. A. Goldanskii, V. A. Onishuk and V. P. Shantarovich, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **102**(1987), 559.
- [13] A. Chandrashekara, V. Sreeramalu, H. R. Sreepad *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **125**(1991), 509.
- [14] V. Ravindrachary, A. Chandrashekara, H. R. Sreepad *et al.*, *Phys. Lett.*, **A174**(1993), 428.
- [15] L. M. Torell and S. Schantz, *J. Non - Crystalline Solids*, **131**(1991), 981.
- [16] Y. Y. Wang, H. Nakanishi, Y. C. Jean, T. C. Sandreczki, *J. Polym. Sci.*, **B28**(1990), 1431.
- [17] H. Nakanishi, Y. C. Jean, in "Positron and Positronium Chemistry", eds. D. M. Schrader, Y. C. Jean (Elsevier: Amsterdam, 1988), chap. 5.
- [18] J. J. 阿克洛尼斯, W. J. 麦克奈特, 聚合物粘弹性引论, 吴立衡译(科学出版社, 北京, 1986), 第 55 页.
- [19] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, *J. Polym.*, **18**(11)(1986), 809.

INVESTIGATIONS OF THE STRUCTURAL AND CONDUCTIVE PROPERTIES OF CONDUCTING POLYMER PEU BY POSITRON ANNIHILATION

WANG BO PENG ZHI-LIN WU WAN LI SHI-QING WANG SHAO-JIE

(*Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072*)

LIU HAO XIE HONG-QUAN

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

(Received 7 July 1994)

ABSTRACT

Positron annihilation lifetime spectra have been measured for polymer electrolyte poly (ether urethane) (PEU). The variations of the positron annihilation parameters as a function of Li - dopant concentration show that the Li - dopants diffuse mostly into the amorphous regions. The temperature dependences of the o - Ps lifetime and its intensity give the information about the structural transition of PEU and PEU - LiClO₄. The relation between the conductivity of PEU - LiClO₄ and temperature can be explained by the theory of free volume.

PACC: 7870B; 6470P; 6140K; 7215N