

УДК 541(49+64)

© 1990 г. В. В. Запольских, В. С. Колосницын, А. В. Курочкин,  
Г. В. Леплянин

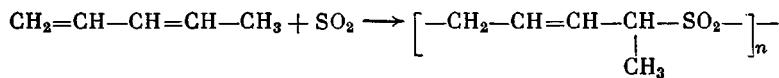
**ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС  $\text{LiClO}_4$   
НА ОСНОВЕ ПОЛИПИПЕРИЛЕНСУЛЬФОНА.  
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Описаны методы получения полипиperiленсульфона и электролитных комплексов на его основе. Методами гравиметрии, ИК-спектроскопии, микроскопии и кондуктометрии изучены свойства и предложена структура комплексов. Показана принципиальная возможность создания полимерного электролита на основе полипиperiленсульфона с электропроводностью при комнатной температуре порядка  $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Полимерные электролиты привлекают внимание исследователей [1] в связи с созданием на их основе различных электротехнических устройств — ионисторов, электрохромных дисплеев, электрохимических сенсоров, химических источников тока. Наиболее подробно изучены электролиты на основе полизифиров и их производных. В то же время полиэлектролиты могут быть получены с использованием других функциональных полимеров, способных взаимодействовать с солями металлов. К таким полимерам относятся, в частности, полисульфоны. Известно, что полисульфоны принадлежат к числу наиболее химически и термически стабильных полимеров [2], поэтому на их основе могут быть созданы полиелектролиты с повышенной стабильностью, что особенно важно при разработке устройств, предназначенных для эксплуатации в жестких условиях.

Объектом исследования служил полипиperiленсульфон (ППС), наличие двойной связи в котором позволяет модифицировать полимерную матрицу. В работе описаны методы получения ППС и электролитов на его основе, изучена их ионная проводимость. Поскольку электропроводность полимерного электролита определяется не только транспортными свойствами полимерной матрицы, но и строением координационного центра, большое внимание в работе уделено исследованием образующихся комплексов.

ППС синтезировали путем радикальной сополимеризации диоксида серы с 1,3-пентадиеном без инициатора и растворителя



Мольное соотношение реагентов ( $\text{SO}_2/1,3\text{-пентадиен}$ ) = 1,3, температура 45°, продолжительность реакции 10 ч. Полученный полимер очищали двукратным переосаждением из 5%-ного раствора в ДМФА, на первой стадии в воду, а на второй — в дихлорэтан, взятых в 15-кратном избытке. Высажденный полимер дважды промывали сухим эфирем, остаток осадителя удаляли под вакуумом при остаточном давлении 1 мм рт. ст. в течение 2 ч. Выход полимера > 85%.

Термостабильность ППС изучали на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрдей» в атмосфере аргона при скорости нагревания 5 К/мин.

Пленки полимерных электролитов с мольным отношением ( $\text{SO}_2/\text{LiClO}_4$ ) от 1,85 до 83,5 и толщиной 200–500 мкм отливали из 5%-ного раствора ППС в ДМФА, содержащего заданное количество соли, на полиэтиленовую подложку. Растворитель удаляли испарением на воздухе в течение 72 ч и над молекулярными ситами 4 Å под вакуумом при остаточном давлении 1 мм рт. ст. в течение 12 или 72 ч. Десорбцию ДМФА и сорбцию влаги изучали гравиметрически.

ИК-спектры полиелектролитов снимали на спектрофотометре «Specord IR-75»

при 25°. Образцы для исследований толщиной 20–40 мкм отливали на полиэтиленовую подложку толщиной 100 мкм. При съемке спектров в канал сравнения помещали полиэтиленовую пленку той же толщины.

Электропроводность измеряли мостовым методом на частоте 1000 Гц в ячейке с золотыми электродами.

ППС является альтернантным сополимером, элементарные звенья в котором строго чередуются, причем пипериленовое звено имеет транс-строение. Невысокая термостабильность полимера (температура начала разложения 90°) обусловлена цепным процессом радикальной деполимеризации с участием двойной связи пипериленового звена.

Качественные исследования показали, что ППС растворим в высокодонорных растворителях с дипольными моментами  $\mu > 3$ , набухает в растворителях с умеренными донорными свойствами и  $\mu = 2-3$ , и нерастворим в растворителях с  $\mu < 2$  (табл. 1); исключение составляет диоксан. Корреляции между диэлектрической проницаемостью и растворимостью не обнаружено. Полученные данные позволяют предположить, что растворимость ППС определяется интенсивностью диполь-дипольных и донорно-акцепторных взаимодействий.

ППС образует прочные и жесткие пленки. Введение перхлората лития снижает прочность, но увеличивает эластичность пленок. В процессе получения пленок не удается полностью освободиться от растворителя. Причем остаточное содержание ДМФА в пленках хорошо коррелирует с концентрацией соли и приблизительно соответствует мольному соотношению ДМФА : LiClO<sub>4</sub> = 1 : 1. Приведенная на рис. 1 зависимость описывается следующим линейным выражением:

$$\text{ДМФА/SO}_2 = 0,01467 + 1,1872 (\text{LiClO}_4/\text{SO}_2) \quad (1)$$

со среднеквадратичным отклонением  $\sigma = 0,018$ .

Пленки, содержащие соль лития гигроскопичны и при выдерживании в атмосфере неосущенного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  мм рт. ст.) сорбируют влагу. Гигроскопичность пленок также определяется содержанием соли (рис. 1). Зависимость остаточного содержания воды от концентрации соли, приведенная на рис. 1, описывается выражением

$$\text{H}_2\text{O/SO}_2 = 0,0592 + 0,9792 (\text{LiClO}_4/\text{SO}_2) \quad (2)$$

со среднеквадратичным отклонением  $\sigma = 0,0236$ .

Изотерма электропроводности полимерных пленок представляет собой экстремальную зависимость с максимумом при мольном соотношении сульфоновых групп и соли, близком к четырем (рис. 2). Максимальная электропроводность полученных полизелектролитов при комнатной температуре близка к  $10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Температурная зависимость электропроводности в диапазоне температур 293–333 К подчиняется уравнению Ар-

Таблица 1  
Сродство полимера к различным растворителям

Растворитель	Донорное число, кДж/моль	$\mu$ , Д	Растворяется Набухает Не растворяется	(1) (0) (-1)
Пиридин	33,0	2,2	1	
ДМСО	29,8	4,0	1	
ДМАА	27,8	3,8	1	
ДМФА	26,6	3,9	1	
Циклогексанон	25,0	2,7	0	
ТГФ	20,0	1,6	-1	
Диэтиловый эфир	19,2	1,1	-1	
Вода	18,0	1,8	-1	
Ацетон	17,0	2,9	0	
Диоксан	14,8	0	0	
Ацетонитрил	14,1	3,9	0	
Бензол	0,1	0	-1	

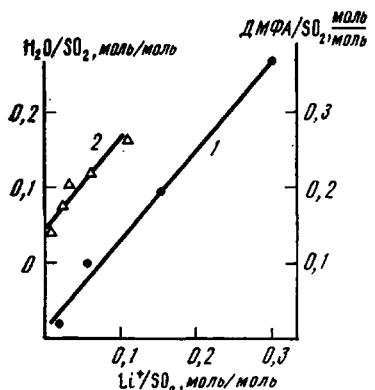


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость остаточного содержания ДМФА ( $\text{ДМФА}/\text{SO}_2$ ) (1) и сорбированной воды  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$  (2) в полимерном электролите от концентрации соли  $\text{Li}^+/\text{SO}_2$

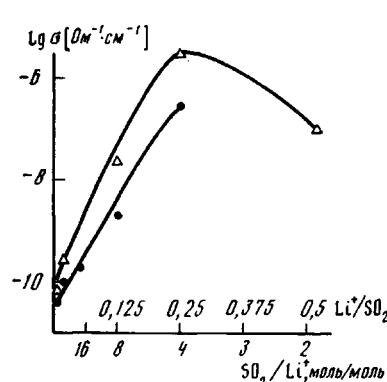


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности пленок  $\sigma$  от концентрации соли  $\text{SO}_2/\text{Li}^+$

рениуса с довольно высоким значением энергии активации, равным  $105 \pm 5$  кДж/моль, не зависящим от концентрации соли.

При микроскопическом исследовании пленок установлено, что после достижения мольного соотношения  $\text{SO}_2 : \text{LiClO}_4 < 4$  в прозрачных бесцветных и эластичных пленках образуется кристаллическая фаза, вызывающая резкое ухудшение их физико-механических свойств и изменение характера концентрационной зависимости электропроводности.

Для выявления строения координационного узла были изучены ИК-спектры полиэлектролитов и модельных систем: сульфолан — ДМФА, сульфолан — перхлорат лития, ДМФА — перхлорат лития и ППС — ДМФА. Результаты исследований суммированы в табл. 2—4.

В ИК-спектрах пленок ППС, содержащих ДМФА, и модельных смесей сульфолан — ДМФА обнаружен низкочастотный сдвиг полос валентных колебаний групп  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}$ , а также смещение полос деформационных колебаний  $\text{CNH}$  в низкочастотную область. Это указывает на то, что как в жидкых смесях, так и в полимерных матрицах наблюдается довольно интенсивное взаимодействие между карбонильным кислородом и серой сульфона [3]. Эти взаимодействия сохраняются и при введении в полимерную систему перхлората лития.

В ИК-спектрах полимерных электролитов по сравнению со спектрами пленок ППС, содержащих ДМФА, полосы, ответственные за взаимодействия с ионом лития, несколько смещаются. Единственная полоса поглощения перхлорат-аниона, наблюдаемая при  $620 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, относится к полосе деформационных колебаний  $v_4(\text{F}_2)$  [4]. В этом случае можно предположить, что ион  $\text{ClO}_4^-$  находится в свободном состоянии или входит в состав контактной ионной пары.

Выше было показано, что полимерные электролиты гигроскопичны и при выдерживании на воздухе достаточно энергично сорбируют влагу. В ИК-спектрах полиэлектролитов имеются две полосы валентных колебаний групп  $\text{OH}$  (табл. 5), смещенных по сравнению со спектрами ППС-пленок, не содержащих перхлората лития, в область низких частот. Причем в зависимости от продолжительности контакта с влагой воздуха происходит перераспределение интенсивностей этих полос.

Анализируя результаты спектральных исследований и зависимость содержания ДМФА от концентрации перхлората лития, можно предположить, что в полимерной матрице литий координирован тремя атомами кислорода сульфоновых групп и атомом азота ДМФА. Из данных ИК-спектроскопии следует, что перхлорат-анион слабо связан с ионом лития,

Таблица 2

**Положение полос поглощения сульфолана ( $\text{см}^{-1}$ ) и их изменение в растворах**

Тип колебаний	Сульфолан (СФ)	$(\text{СФ}/\text{ДМФА}) = 4,7$	$\text{СФ}/\text{LiClO}_4$ [4]
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1298	1287	1294
$\nu_c(\text{SO}_2)$	1147	1138	1147

Таблица 3

**Положение полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) функциональных групп полисульфона и их изменения в электролитных системах**

Тип колебаний	ППС	$(\text{ППС}/\text{ДМФА}) = 1,3$	$\text{ППС} : \text{ДМФА} : \text{LiClO}_4 = 4 : 1 : 1$
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1298	1283	1280
$\nu_c(\text{SO}_2)$	1147	1116	1114
$\delta(\text{HC=CH})$	970	970	970

Таблица 4

**Положение полос поглощения ДМФА ( $\text{см}^{-1}$ ) и их изменения в растворах и полимерных электролитах**

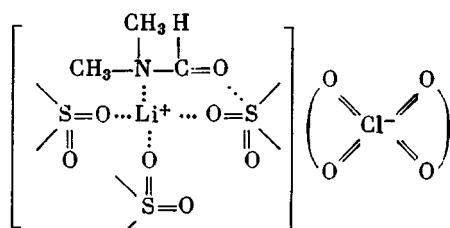
Тип колебаний	ДМФА	$(\text{СФ}/\text{ДМФА}) = 14,8$	ДМФА/ $\text{LiClO}_4$ [4]	$(\text{ППС}/\text{ДМФА}) = 1,3$	$\text{ППС} : \text{ДМФА} : \text{LiClO}_4 = 4 : 1 : 1$
$\nu(\text{CO})$	1680	1670	1670	1652	1652
$\nu(\text{CN})$	1388	—	1392	1388	1384
$\delta(\text{CNH})$	1093	1102	1106	—	—

Таблица 5

**Положение полос поглощения колебаний  $\gamma(\text{НОН})$  ( $\text{см}^{-1}$ ) сорбированной полимерным электролитом воды**

Время контакта с влагой воздуха, ч	$(\text{ППС}/\text{ДМФА}) = 1,3$	$\text{ППС} : \text{ДМФА} : \text{LiClO}_4 = 4 : 1 : 1$
2–48 100	3592 3592	3530 сл., 3587 3518–3532, 3577 сл.

т. е. вытеснен во внешнюю координационную сферу:



Это подтверждает и довольно высокая электропроводность полученных полиэлектролитов. При взаимодействии с влагой первоначально происходит координация воды во внешней координационной сфере иона лития. Затем, поскольку вода обладает более высокими донорными свойствами, чем сульфоны, и малыми размерами, в результате пересольватации вода перемещается во внутреннюю координационную сферу катиона.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на основе полисульфонов можно создать полимерные пленочные электролиты, обладающие довольно высокой электропроводностью при комнатной температуре и хорошими физико-механическими свойствами. В процессе получе-

ния электролитных пленок происходит достройка координационной сферы иона лития молекулой ДМФА, а в ряде случаев и воды. По-видимому, это связано с тем, что сульфоновые группы вследствие большого объема и невысокой донорной способности не столь эффективно сольватируют ионы лития.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Armand M. // Solid State Ionics. 1983. № 9/10. P. 745.
2. Holler N. V., Younemant E. A. // Pat. 3576791 USA. 1971.
3. Ruan R. R., Kubas G. L., Moody D. C., Eller P. G. // Inorganik Chemistry. N. Y. 1981. P. 48.
4. Крестов Г. А., Новоселов Н. П., Перельгин И. С., Колкер А. М., Сафонова Л. П., Овчинникова В. Д., Тростин В. Н. Ионная сольватация. М., 1987. 320 с.

Институт химии БНЦ УрО АН СССР

Поступила в редакцию  
05.04.89

V. V. Zapol'skikh, V. S. Kolosnitsyn, A. V. Kurochkin,  
G. V. Leplyanin

#### POLYELECTROLYTE COMPLEX OF LiClO<sub>4</sub> ON THE BASIS OF POLYPIPERYLENE SULFONE. PREPARATION AND PROPERTIES

##### Summary

Methods of synthesis of polypiperylene sulfone and electrolyte complexes on its basis are described. The properties of the complex have been studied by gravimetry, IR-spectroscopy, microscopy and conductometry methods, and the structure of the complex has been proposed. The principal possibility of preparation of the polyelectrolyte on the basis of polypiperylene sulfone having the electrical conductivity at room temperature  $\sim 10^{-6}$  Ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> is shown.