

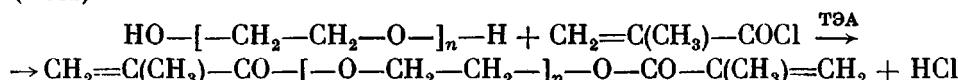
© 1991 г. В. В. Запольских, В. С. Колосницын, Г. В. Лепляинин

**СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТОВ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ**

Описан метод получения твердых полимерных электролитов на основе диметакрилата полиэтиленгликоля с $M=1500$. Установлено, что из изученных систем максимальной ионной проводимостью $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{см}$ обладают электролиты с мольным соотношением $Y=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{LiClO}_4 = 53$. Температурные зависимости проводимости подчиняются теории свободного объема.

В ряде работ [1, 2] сообщалось о методе получения и свойствах твердых полимерных электролитов на основе полиметакрилатов метоксиполиэтиленгликолов, обладающих на порядок более высокими значениями ионной проводимости $\delta=2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{см}$, чем широко известные комплексы солей лития с ПЭО [3]. С нашей точки зрения того же эффекта можно достичь при использовании в качестве матрицы полимерного электролита сшитого полидиметакрилата полиэтиленгликоля (ПДМПЭГ) с низкой частотой поперечных сшивок, синтез которого значительно проще. В настоящей работе описана методика получения полимерного электролита на основе ПДМПЭГ и определены его основные характеристики.

ДМПЭГ получали реакцией конденсации полиэтиленгликоля с $M=1500$ с хлорангидридом метакриловой кислоты в присутствии триэтиламина (ТЭА).



К осущенному и растворенному в бензоле гликолю добавляли ТЭА в количестве 2,4 моля на 1 моль ПЭГ. В полученный и охлажденный до 0° раствор медленно при перемешивании вводили 2,2 моля перегнанного хлорангидрида метакриловой кислоты.

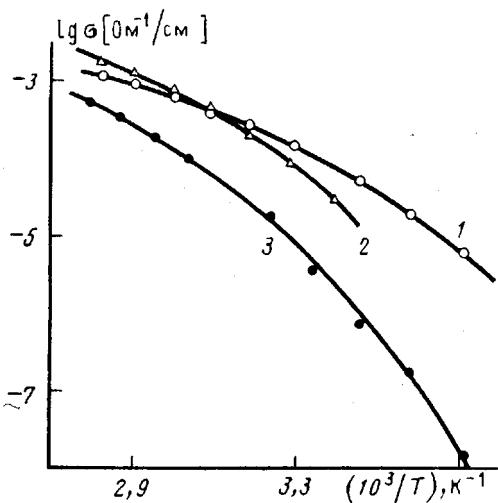
Для более полного осаждения солянокислого ТЭА к реакционной массе добавляли равное количество диэтилового эфира, осадок отфильтровывали. Летучие компоненты удаляли испарением при 50° и 30 мм рт. ст. Для полного удаления соли HCl ТЭА и хлорангидрида метакриловой кислоты выделенную массу пропускали через колонку, заполненную Al_2O_3 высотой 150 и диаметром 35 мм при элюировании смесью эфир : бензол = 10.

В спектре ЯМР продукта соотношение интегральных интенсивностей полос поглощения протонов этиленоксидного звена $-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$ ($\delta=-3,56$ м. д.) и метакрильной группы CH_3 ($\delta=1,85$ м. д.) равно 24 (по расчету 22). В ИК-спектрах продуктов по сравнению со спектрами исходных гликолов отсутствует широкая полоса поглощения $\nu(\text{O}-\text{H})=3450 \text{ см}^{-1}$. Это позволяет заключить, что степень превращения гидроксильных групп близка к 100%.

ПДМПЭГ получали радикальной полимеризацией мономера в вакууме 1 мм рт. ст. при $60-80^\circ$ в течение 48 ч. Высокая степень полимеризации, о которой свидетельствует полное исчезновение полосы поглощения колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})=640 \text{ см}^{-1}$, указывает на образование сшитой полимерной матрицы.

ПДМПЭГ представляет собой прозрачный эластичный нерастворимый материал, набухающий в ацетоне и ТГФ. Полимер является химически и термически стабильным и разлагается без плавления при 260° .

Поскольку ПДМПЭГ является нерастворимым, соль в электролитную систему вводили до полимеризации. Пленки электролита получали полимеризацией раствора соли в мономере на фотореакторной подложке. Ис-



Температурные зависимости ионной проводимости полимерных электролитов ПДМПЭГ-1500 – LiClO_4 при содержании соли $Y=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) : \text{LiClO}_4=53$ (1), 25 (2) и 16 (3)

следования показали, что введение соли не оказывает отрицательного влияния на скорость полимеризации мономера.

Полимерные электролиты представляли собой однородные прозрачные пленки. С увеличением содержания соли эластичность и электропроводность электролитных пленок уменьшается (рисунок). Максимальной электропроводностью $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{см}$ при 25° обладает система ПДМПЭГ – LiClO_4 с мольным соотношением $Y=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) : \text{LiClO}_4=53$.

Температурные зависимости проводимости систем в координатах $1/T - \lg \sigma$ в интервале 270–370 К нелинейны (рисунок). Как видно из таблицы, экспериментальные данные лучше описываются теорией свободного объема [4]

$$\sigma = A_0 / T^{0.5} \exp(-B/(R(T-T_0))), \quad (1)$$

где A_0 – константа; T_0 – абсолютная температура, при которой конфигурационная энтропия системы стремится к нулю; B – параметр, соответствующий по смыслу кажущейся энергии активации, чем классическим уравнением Аррениуса

$$\sigma = A \exp(-E_a/(RT)) \quad (2)$$

Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что лимитирующей стадией процесса проводимости является перераспределение свободного объема в полимерной матрице. Возрастание жесткости полимерных электролитов и рост параметров B и E_a с увеличением содержания соли (таблица), по-видимому, связаны с уменьшением подвижности цепей макромолекул, вызванным взаимодействием иона Li^+ с атомами

Параметры уравнений (1) и (2) процесса проводимости полимерных электролитов на основе ПДМПЭГ и LiClO_4 при различных соотношениях $Y=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) : \text{LiClO}_4$ и средние квадратические отклонения σ'

Y	Параметры уравнения (1)			σ'	Параметры уравнения (2)		σ'
	$\ln A_0$	$B, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T_0, \text{К}$		$\ln A$	$E_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	
53	1,96	8,1	181	0,009	4,19	47,2	0,225
25	3,2	8,7	203	0,061	6,07	58,7	0,167
16	4,24	11,5	199	0,041	10,6	93,9	0,602

кислорода полиэфирных цепей. Это приводит к снижению подвижности ионов и падению удельной электропроводности в изученной области концентраций при невысоких температурах (рисунок).

Проводимость полимерных электролитов на основе смешанного ПДМПЭГ и LiClO_4 не уступает проводимости электролитов на основе гребнеобразного полиметакрилата метоксиполиэтиленгликоля. Доступность исходных компонентов и простота синтеза обуславливают перспективность изученных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobayashi N., Uchiyama M., Shigebara K., Tshushida E. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 987.
2. Fish D., Xia D. W., Smid J. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 67. S. 761.
3. Armand M. // Solid State Ionics. 1983. № 9/10. P. 745.
4. Vogel H. // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.

Институт химии
Башкирского научного центра
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
27.08.90

УДК 541.64 : 532.58

© 1991 г. Х. С. Каримов, Х. М. Ахмедов, Т. М. Муинов,
Ш. М. Мавлонов

О НИЗКОЙ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА И УГЛЕВОЛОКОН

На основе ПАН-углеволокон и поли-Н-эпоксипропилкарбазола, содержащего 3 вес.% 2,4,7-тринитрофлуоренона, получены композиции, обладающие стабильностью сопротивления под действием механических напряжений. Продольный тензоэффект в композиции значительно ниже, чем в углеволокнах, что дает возможность разработать на их основе резистивные материалы, стабильно работающие в условиях механических напряжений.

Интерес к исследованию свойств композиций на основе органических полимерных материалов обусловлен возможностью их использования в электронике, в частности, в качестве тензорезисторов для датчиков деформаций, давлений, перемещений, что стимулирует развитие работ в области получения новых композиционных материалов и разработку приборов на их основе [1–4]. В этом отношении прикладное значение имеет разработка датчиков на основе углеволокон и их композиций [5–7]. Наряду с этим существенным представляется также получение резисторов, обладающих стабильностью работы под действием механических напряжений. С этой целью в настоящей работе на примере композиций углеволокон и поли-Н-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) изучено влияние механических напряжений на резистивные свойства полимерной смеси.

Основу использованных углеволокон представляет ПАН. Электрофизические свойства термообработанных при 1500° углеволокон на основе ПАН приведены в работах [6, 7]. Второй компонент композиции ПЭПК относится к классу органических фоточувствительных полимерных материалов, обладающих широким спектром физико-химических свойств [8].

Для приготовления образцов использовали ПЭПК с $M=1160$, электропроводностью $(1-8) \cdot 10^{-7}$ См/м [9] и акцептор электронов 2,4,7-тринитро-