

تهیه الکترولیتهای پلیمری از نمکهای لیتیم - کوپلیمر (اتیلن اکسید - پروپیلن اکسید)

Preparation of Polymer Electrolytes Based on Copoly(ethylene oxide - propylene oxide)/Li Salt

مهدی نکومش حقیقی، کالین بوت

مرکز تحقیقات علوم و تکنولوژی پلیمر - بخش پلیمر، گروه شیمی، دانشگاه منچستر

واژه‌های کلیدی:

الکترولیت پلیمری، کوپلیمر (اتیلن اکسید - پروپیلن اکسید)، رسانایی یونی، طیف بینی مقاومت ظاهری، خواص گرمایی

چکیده

مجموعه‌ای از کوپلیمرهای (اتیلن اکسید - پروپیلن اکسید) با افزایش مقدار معینی از ۵۵٪ تا ۸۵٪ اتیلن اکسید، EO، به مخلوط مونومرهای مربوط تهیه گردید. کوپلیمرهای حاصل با نمک لیتیم دوپه شدند. رفتار گرمایی کوپلیمرهای خالص و کمپلکس‌های حاصل از دوپه شدن آنها به وسیله گرماسنجی پوشی دیفرانسیلی مطالعه شد. همچنین میزان رسانایی کمپلکسها توسط طیف بینی مقاومت ظاهری جریان متناوب اندازه‌گیری و مشخص گردید که کمپلکس حاصل از کوپلیمر دارای ۷۰٪ EO و با نسبت O/Li=۲۴ از همه رساناتر است. نمونه اخیر با درصد‌های وزنی مختلف پروپیلن کربنات مخلوط شد و رسانایی این ترکیبها نیز اندازه‌گیری شدند. این اندازه‌گیریها نشان می‌دهد که رسانندگی یکی از نمونه‌ها در دمای معمولی برابر $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ است که یکی از بالاترین مقادیر گزارش شده برای الکترولیتهای جامد پلیمری است.

تعیین جرم مولکولی، خواص گرمایی و رسانایی یونی کوپلیمر (اتیلن اکسید - پروپیلن اکسید) است و منظور اصلی بررسی امکان استفاده از آنها به عنوان الکترولیتهای پلیمری می‌باشد.

الکترولیت پلیمری

طبق تعریف الکترولیت پلیمری به مخلوطی از پلیمر و نمک گفته می‌شود که خاصیت رسانایی یونی را در فاز جامد داشته باشد. پلی اتیلن اکسید (PEO) نخستین پلیمری است که رسانندگی یونی قابل قبولی را در دمای بالا نشان داده است [2]. بعدها معلوم شد که PEO و کوپلیمرهای آن سیستمهای رسانای یونی بسیار مناسبی می‌باشند. عامل مهم در ایجاد این خاصیت برای پلی اتیلن اکسید انحلال پذیری بسیاری از نمکهای غیر آلی در این پلیمر است. اثرها به علت دارا بودن زوج الکترون تنها، الکترون دهنده‌های خوبی می‌باشند، از این رو حلالهای مناسبی برای کاتیونها به ویژه کاتیونهای فلزی محسوب می‌شوند. از سوی دیگر چون اثرها خاصیت الکترون پذیری ضعیفی دارند، نمکهای مورد نظر باید آنیونهای حجیم و قطبش پذیری مانند ClO_4^- و CF_3SO_3^- داشته باشند تا در آنها حل شوند.

پلی متیلن اکسید $(\text{CH}_2\text{O})_n$ و پلی اکستان $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ برخلاف پلی اتیلن اکسید، قابلیت حل کردن نمکها را ندارند [2]. علت آن است که در پلی اتیلن اکسید ناجور اتمها (اتمهای اکسیژن) فاصله بینهای یافته‌اند که این قابلیت را به آنها می‌دهد، حال آنکه در پلی متیلن اکسید و پلی اکستان این چنین نیست [6].
همرده‌های پلی اتیلن اکسید، مانند پلی اتیلن ایمین

مقدمه

بحران انرژی در دهه هفتاد و ضرورت یافتن ماده‌ای برای جایگزینی نفت، زمینه مساعدی را جهت مطالعه روی مولدهای دیگر انرژی به وجود آورد. با توجه به گزارشهایی که در همان زمان در مورد حل شدن نمکها در پلیمرها ارائه می‌شد [1]، در دومین نشست بین المللی الکترولیتهای جامد گزارشی در مورد امکان کاربرد این گونه پلیمرها به عنوان الکترولیت جامد مطرح شد [2].

مزایای پلیمرهای رسانای یون، سبکی، نشت نکردن، شکل پذیری و قابلیت کاربرد در یک طیف دمایی است. به علاوه امکان استفاده از این گونه مواد در سایر زمینه‌ها از قبیل جلوه‌های الکترورننگی [3] (electrochromic displays)، حسگرهای شیمیایی [4] و سلولهای سوختی [5] همگی جاذبه‌های پر قدرتی برای پژوهشگران بودند تا به پژوهش در این زمینه‌ها پردازند. مقاله حاضر درباره چگونگی تهیه

Key Words:

polymer electrolyte, copoly(ethylene oxide - propylene oxide), ion conductivity, impedance spectroscopy, thermal property

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_n$ و پلی اتیلن سولفید $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_n$ ، اگرچه خاصیت حل کردن بعضی از نمکها را دارند ولی ترکیب نخست به علت درجه بلورینگی بالا و پیوندهای هیدروژنی و ترکیب دوم به دلیل استحکام بیشتر پیوند C-S (در مقایسه با C-O) اهمیت کمتری دارند.

رسانندگی یونی بعضی پلیمرهای دیگر چون پلی اکریلونیتریل [9]، پلی وینیلیدن فلوراید [10] که به علت تفاوت ساختار از پلی اتیلن اکسید کمتر است، نیز مورد بررسی قرار گرفته است که بحث در مورد آن خارج از حوصله این مقاله است.

ساختار پلی اتیلن اکسید

پلی اتیلن اکسید با جرم مولکولی زیاد ($> 10^6$) در دمای محیط پلیمری شکننده با درجه بلورینگی بالاست [11]. در دماهای پایستر از نقطه ذوب، این پلیمر به صورت مخلوطی از فاز بلور و فاز بی شکل (که مقدار آنها بستگی به جرم مولکولی و تاریخچه گرمایی پلیمر دارد) یافت می شود. ساختار بلوری پلی اتیلن اکسید به خوبی شناخته شده است [12,13]. شیشه های چرخشی پیوندهای زنجیر پلی اتیلن اکسید توسط مطالعات دقیق طیف زیر قرمز، رامان و پرتو ایکس به صورتهای زیر شناخته شده است [14,15]

- O-CH₂- ترانس
- CH₂-CH₂- کج
- CH₂-O- ترانس

که با مقداری انحراف زاویه ای، صورتبندی زنجیر بلور به صورت یک حلزون $\frac{1}{2}$ است. نقطه ذوب این پلیمر بنا بر جرم مولکولی، تاریخچه گرمایی و شرایط مختلف تنش زدایی بین ۶۹ تا ۷۸°C گزارش شده است [16,17]. همچنین برای دمای انتقال شیشه ای (Tg) این پلیمر، دماهای ۶۰ - تا ۶۵°C ارائه شده است که درجه بلورینگی پلیمر بر آن اثر می گذارد.

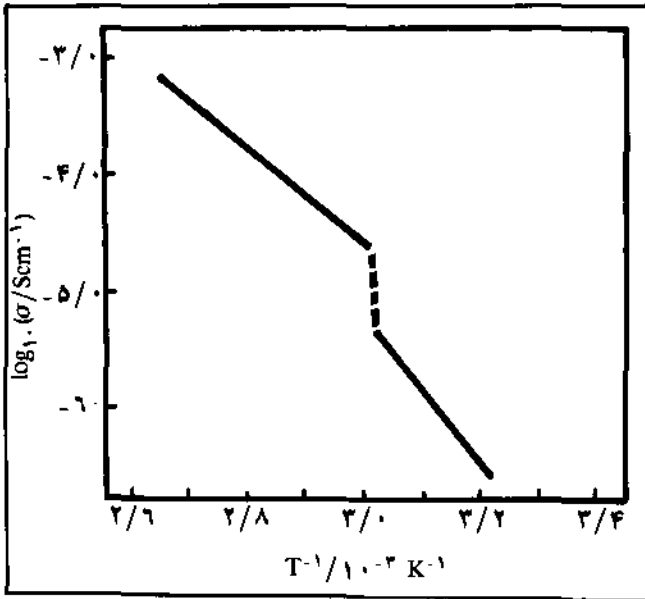
طراحی الکترولیت پلیمری با رسانندگی بالا

شکل ۱ تغییرات لگاریتم رسانندگی با عکس دما را برای کمپلکس حاصل از مخلوط پلی اتیلن اکسید و لیتم ترفالات [39] نشان می دهد. افزایش ناگهانی رسانندگی در دمای حدود ۶۰°C بیانگر آن است که در دماهای بالاتر از نقطه ذوب پلیمر، که زنجیرهای پلیمر همگی از شبکه بلوری خارج شده و به فاز بی شکل می روند، رسانایی با سهولت بیشتری انجام می گیرد. از سوی دیگر نشان داده شده است که در تمام دماها حرکت های یونی در داخل فاز الاستومری صورت می گیرد [18].

مشاهدات بالا لزوم تهیه پلیمری با نقطه ذوب پایتتر از دمای محیط و با Tg پایین را آشکار ساخت. روشهای گوناگونی برای تهیه

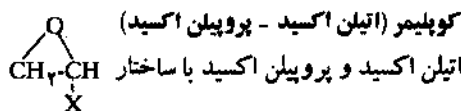
چنین پلیمری به شرح زیر دنبال شد:

- ۱- استفاده از پلیمرهایی که زنجیر اصلی آنها از پلی وینیل ساخته شده است و شاخه هایی از EO با طولهای مختلف دارند.
- ۲- استفاده از مولکولهای کوچک جهت اتصال الیگومرهای اتیلن اکسید. مطالعات در این زمینه نشان می دهد که وارد ساختن این گونه مولکولهای رابط باعث به هم خوردن شبکه بلوری پلی اتیلن اکسید گردیده و الاستومری با Tg و نقطه ذوب مطلوب ایجاد می کند [19].
- ۳- استفاده از نرم کننده ها که موادی با جرم مولکولی پایین و قطبی می باشند، مانند پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی پایین (مثلاً ۴۰۰)، پروپیلن کربنات، اتیلن کربنات و دی متیل فرامید.



شکل ۱- تغییرات لگاریتم رسانندگی با عکس دما برای کمپلکس پلی اتیلن اکسید / لیتم ترفالات [39].

چنانچه کوپلیمری با ویژگیهای یاد شده در بند ۲ در جرم مولکولی بالا تهیه شود و محصول قابلیت مخلوط شدن با مقادیر نسبتاً زیاد از مواد یاد شده در بند ۳ را داشته و در این شرایط هنوز جامد باشد، در آن صورت می توان امیدوار بود که الکترولیت پلیمری جامدی با توان هدایتی بالا به دست آمده است. تهیه کوپلیمر (اتیلن اکسید - پروپیلن اکسید) تلاشی در جهت تحقق بخشیدن به این هدف است.



روی حلقه اپوکسی (X) با هم اختلاف دارند. این گروه X در EO و PO به ترتیب H و CH₃ است. پروپیلن اکسید به علت داشتن CH₃ دارای ضریب واکنش پذیری r، (reactivity ratio)، کمتری نسبت به EO در واکنش کوپلیمر شدن است. البته مقادیر مختلف (r) بسته به نوع کوپلیمر

می‌گیرد. محصول نهایی حالت کشسان دارد.

تعیین پارامترهای ساختاری

الف) جرم مولکولی

جرم مولکولی کوپلیمرها با استفاده از کروماتوگرافی تراوا، GPC، (Gel Permeation Chromatography)، که دارای ۳ ستون (قطر داخلی هر یک ۰/۷۴۵cm و طول هر کدام ۳۰cm) با طیف تخلخلی ۱۰^۵-۵۰nm است، تعیین می‌شود. حلال دی متیل استامید (DMA) در دمای ۷۰°C با سرعت جریانی برابر یک سانتی متر بر دقیقه از درون ستونها عبور می‌کند. نمونه‌ها به صورت محلولی از کوپلیمر در DMA با غلظت ۰/۲g/l و از طریق محفظه‌ای (loop) با حجم ۱۰۰μl به سیستم تزریق می‌گردد. محلول خروجی از ستونها به وسیله یک آشکارساز نوع Water Associate Model 410 و در دمای ثابت ۵۰°C ثبت می‌شود. این سیستم به وسیله پلی اتیلن اکسید استاندارد مدرج شده است.

شکل ۲ یک نمونه از منحنیهای به دست آمده را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل پیداست، کوپلیمر مورد بررسی دارای توزیع نسبتاً وسیعی از جرم مولکولی (به ویژه در جرم مولکولهای کوچک) است. جدول ۱ جرم مولکولی کوپلیمرهای حاصل را نشان می‌دهد.

آزمایش قرار می‌گیرند. نمونه‌های دوپه شده که مراحل ساخت آنها به علت جلوگیری از تماس نمونه‌ها با رطوبت، کلاً در درون جعبه خشک (dry box) زیر گاز آرگون انجام می‌شود نیز به همین ترتیب آزمایش می‌شوند. شکل ۴ منحنیهای به دست آمده برای کوپلیمرهای خالص را نشان می‌دهد.

جدول ۱- میزان مونومر شرکت داده شده در واکنش کوپلیمری شدن و وزن مولکولی به دست آمده توسط GPC.

نام کوپلیمر	حجم EO در ۰°C (ml)	حجم PO در ۰°C (ml)	درصد مولی EO در کوپلیمر	جرم مولکولی
EP-۱	۲/۰	۲/۲	۵۵	۵/۴
EP-۲	۲/۳۵	۲/۱۵	۶۰	۴/۵
EP-۳	۲/۷	۱/۶	۷۰	۴/۶
EP-۴	۳/۰	۱/۴	۷۵	۴/۰
EP-۵	۳/۳۵	۱/۱۵	۸۰	۳/۷
EP-۶	۳/۵۵	۰/۸۵	۸۵	۴/۵

الف) چگالی اتیلن اکسید در ۰°C برابر ۰/۸۹۶۹ است.

ب) چگالی پروپیلن اکسید در ۰°C برابر ۰/۸۵۹ است.

ج) رسانندگی یونی

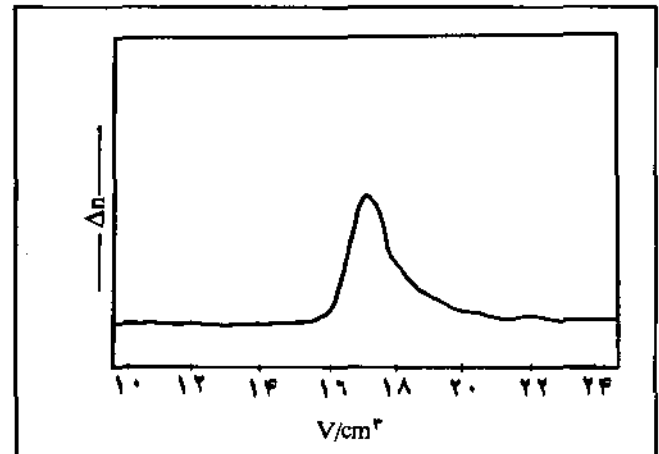
اندازه گیری رسانندگی (σ) که از مهمترین خواص یک الکترولیت پلیمری است توسط دو روش جریان مستقیم (DC) و متناوب (AC) امکان پذیر است. رسانندگیهای گزارش شده در این مقاله به وسیله یک طیف سنج مقاومت ظاهری از نوع Hewlett-Packard 4192A اندازه گیری شده است که همراه با نرم افزار کامپیوتری و یک میانجی (IEGG interface) قادر به دریافت و تجزیه طیف از ۵Hz تا ۱۳MHz است. برای این کار، سلول سنجش رسانندگی خاصی به طوری که در شکل ۳ آمده طراحی شده است.

نتایج و بحث

در این بخش ابتدا نتایج حاصل از DSC بررسی و تفسیر می‌شود و سپس به بحث درباره رسانایی یونی پلیمرها می‌پردازیم.

نتایج حاصل از DSC

تفسیر منحنیهای حاصل از DSC را نیز می‌توان به دو بخش کوپلیمرها و کمپلکسها تقسیم کرد. یادآوری می‌شود که همه اعداد مربوط به T_g و T_m گزارش شده در جدول ۲ در سرعت گرمایی برابر ۱۰ درجه کلون بر دقیقه اندازه گیری شده‌اند. همچنین کلیه منحنیهای نمایش داده شده در این قسمتها دارای تغییرات دلخواه نسبت به محور نیرو و ضریب زاویه خط می‌باشند.



شکل ۲- منحنی حاصل از GPC برای کوپلیمر EP-۱.

ب) دمای ذوب (T_m) و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)

همان طور که در مقدمه اشاره شد T_m و T_g در تعیین کیفیت الکترولیتهای پلیمری از اهمیت زیادی برخوردارند. یکی از مهمترین روشهایی که برای تعیین این دماها مورد استفاده قرار می‌گیرد، DSC است. نمونه‌های خالص کوپلیمر پس از خشک شدن در خلأ (< ۰/۲mmHg) و در دمای ۲۵°C به مدت حداقل ۱۲ ساعت، درون ظرف آلومینیومی ویژه و به وزنه‌های دقیق بین ۵ تا ۱۰mg وزن می‌شوند. سپس نمونه‌ها با DSC از نوع Perkin Elmer DSC4 مورد

جدول ۲ - نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی پلیمرها.

نام کوپلیمر	درصد مولی در EO	T _g /K	T _m /K	ΔH ذوب/Tg ⁻¹	T _m ^o /K
EP-۱	۵۵	۲۰۶	۳۱۰	۲	۲۹۳
EP-۲	۶۰	۲۰۱	۳۱۲	۲	۳۰۰
EP-۳	۷۰	۲۰۶	۳۱۰	۴	۳۱۲
EP-۴	۷۵	۲۰۵	۳۱۳	۱۱	۳۱۶
EP-۵	۸۰	۲۰۷	۳۱۲	۲۲	۳۲۲
EP-۶	۸۵	۲۱۰	۳۲۲	۳۸	۳۲۸

الف) T_m^o گزارش شده در این جدول از معادله ۱ و با استفاده از مقادیر آمده در متن محاسبه شده است.

الف) کوپلیمرها: شکل ۴ منحنیهای DSC حاصل از نمونه‌هایی را نشان می‌دهد که به مدت دو روز در دمای محیط نگاهداشته شده‌اند. همان طور که در جدول ۲ نیز مشاهده می‌شود با افزایش مقدار EO در زنجیر کوپلیمر، درجه بلورینگی کوپلیمر افزایش می‌یابد (افزایش ذوب ΔH مؤید این مطلب است). همچنین دماهای ذوب هم تا حدودی افزایش داشته‌اند. منحنی DSC حاصل از نمونه‌هایی که از دماهای بالای ذوب (مثلاً ۶۰°C) به طور ناگهانی سرد شده‌اند (quench) و سپس گرما دیده‌اند همگی T_g مشخصی دارند. هیچ کدام از نمونه‌ها منحنی بلوری شدن سرد (cold crystallization) را نشان نمی‌دهند و همگی بجز EP-۱ دارای پیکهای ذوب هستند. T_m در این نمونه‌ها کمتر از T_m مشاهده شده در نمونه‌های یاد شده می‌باشد.

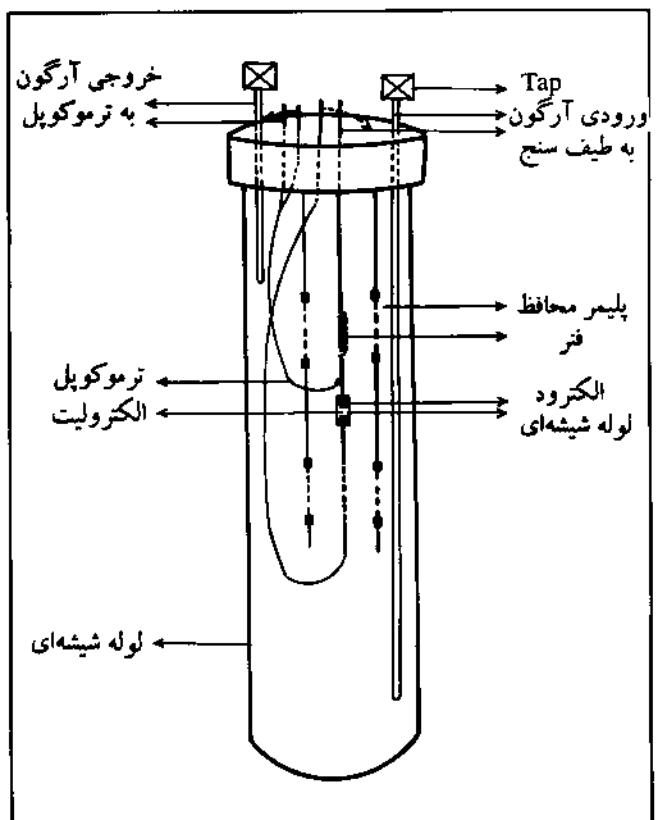
برای محاسبه T_g کوپلیمرها معادله زیر گزارش شده است [43]:

$$T_{GAB} = V_A T_{GA} + V_B T_{GB} \quad (1)$$

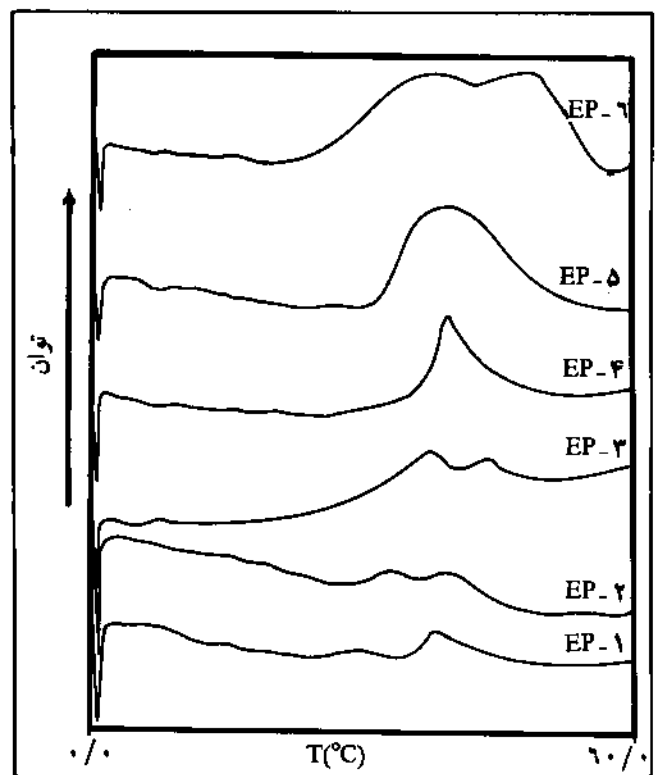
در این معادله T_{GAB} و V_A و V_B و T_{GA} و T_{GB} به ترتیب عبارت‌اند از: T_g کوپلیمر، حجم مولی جزء A، حجم مولی جزء B، T_g هوموپلیمر A و T_g هوموپلیمر B. همان طور که جدول ۲ نشان می‌دهد (و با توجه به اینکه دقت اندازه‌گیری T_g با DSC برابر ۲°C ± به دست آمده است [41])، T_g نمونه‌ها توافق نسبتاً خوبی با T_g های محاسبه شده از معادله ۱ دارد (برای نمونه EP-۲، تفاوت زیادی بین T_g تجربی و مقدار محاسبه شده آن مشاهده نمی‌شود).

مطالعه تغییر T_m با افزایش دمای تنش زدایی برای کوپلیمر EP-۶ انجام شده است و نتایج حاصل در جدول ۳ مشاهده می‌گردد. طبق این جدول با افزایش دمای تنش زدایی، مقدار T_m افزایش می‌یابد ولی چون زمان نگهداری نمونه در دماهای یاد شده محدود است، با افزایش T_m مقدار ذوب ΔH (که نماینده درصد مقدار بلور در نمونه است) کاهش پیدا می‌کند.

طبق تعریف نقطه ذوب ترمودینامیکی (T_m^o) عبارت از نقطه



شکل ۳ - سل طراحی شده برای اندازه‌گیری رسانندگی یونی الکترولیت پلیمری.

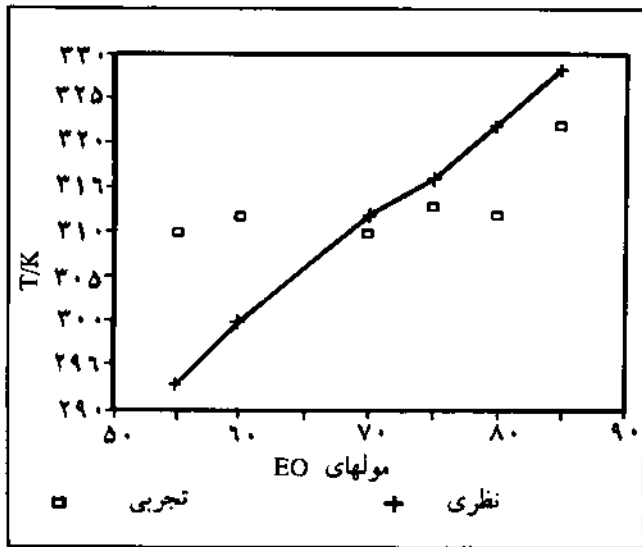


شکل ۴ - منحنیهای DSC به دست آمده از کوپلیمرها.

جدول ۳- شرایط تنش زدایی و نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی کوپلیمر EP-۶.

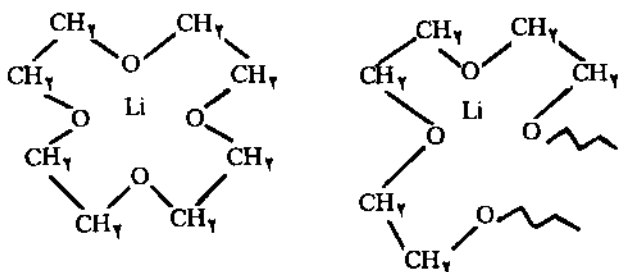
تنش زدایی مدت	تنش زدایی دما/°C	T _m /K	ΔH ذوب/Jg ⁻¹
۲ روز	دمای اتاق	۳۲۲	۳۸
۱ ساعت	۳۵	۳۱۴	۳۸
۱ ساعت	۴۲	۳۲۱	۲۰
۱ ساعت	۴۸	۳۲۹	۲

های محاسبه شده دارد، زیرا مطابق آنچه که برای پلیمرهای با جرم مولکولی بالا حدس زده شد T_m در این نمونه‌ها به مقدار جزئی از T_m^۰ کوچکتر است. برای کوپلیمرهای با ۰/۶ < x < ۰/۸ به علت عدم کارآیی معادله ۲ و در مورد کوپلیمرهای ۰/۸ > x به علت آنکه دمای تنش زدایی مناسبی در مورد آنها به کار نرفته است، چنین توافقی مشاهده نمی‌شود (زیرا همان طور که جدول ۳ نشان می‌دهد، با افزایش دمای تنش زدایی به دمایی بالاتر از دمای اتاق مقدار T_m تجربی نیز افزایش می‌یابد).



شکل ۵- مقایسه دمای ذوب تجربی و دمای ذوب نظری برای کوپلیمرها.

ب) کمپلکسها: با افزایش نمک به بعضی از پلیمرها کمپلکسهایی ایجاد می‌شود. در مورد پلی اتیلن اکسید، این کمپلکسها شباهت زیادی به کمپلکسهای تشکیل شده با اترهای تاجی (Crown Ethers) دارند.



غلظت نمک حل شده در این گونه پلیمرها را معمولاً با نسبت مقدار اکسیژن به کاتیون فلزی موجود در نمک یا برعکس (مثلاً در نمونه بالا

ذوب بلور پلیمری است که با مذابش در حال تعادل می‌باشد و جرم مولکولی آن به سمت بی نهایت میل کرده است، یعنی یک بلور بزرگ و کامل پلیمری است [25]. از آنجا که اعداد به دست آمده مربوط به چنین حالتی نیستند بحث در مورد T_m و ذوب ΔH محدود می‌شود ولی این اعداد از نظر مقایسه‌ای اهمیت دارند. برای کوپلیمرهای (AB) که واحد B به طور تصادفی در زنجیر کوپلیمر قرار دارد، معادله زیر به دست آمده است [26]:

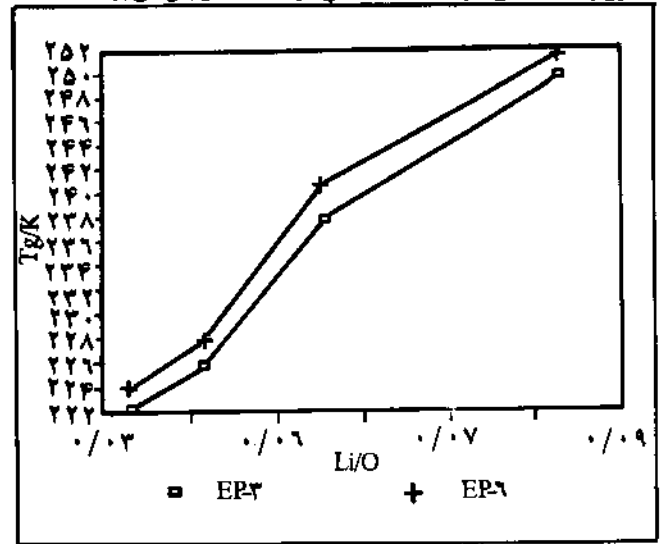
$$\frac{1}{T_m^e} = \frac{1}{T_m^0} - \left(\frac{R}{\Delta H^0_{\text{ذوب}}} \right) \ln x_A \quad (2)$$

در این معادله T_m^۰ برابر با دمای تعادلی ذوب است. این دما مربوط به نقطه ذوب بلورهایی می‌شود که طول بلور آنها برابر اندازه زنجیر پلیمر است. نتیجه آنکه در پلیمرهای با جرم مولکولی پایین T_m = T_m^۰ است، یعنی نقطه ذوب تجربی (T_m) برابر با T_m^۰ است. ولی، در مورد پلیمرهای با جرم مولکولی زیاد به علت اینکه زنجیر پلیمر برای جای گرفتن در شبکه بلوری مجبور به تاخوردن است و همچنین نواقصی حاصل از انتهای زنجیر (chain end defects) در بلور موجود است، T_m < T_m^۰ می‌باشد و x_A برابر با درصد مولی مونومر A در کوپلیمر است، این معادله برای کوپلیمرهای آماری به صورت زیر در می‌آید:

$$\frac{1}{T_m^e} = \frac{1}{T_m^0} - \left(\frac{R}{\Delta H^0_{\text{ذوب}}} \right) \ln P_A \quad (3)$$

در این معادله P_A عبارت از احتمال توزیع دسته‌های جزء A است. P_A در کوپلیمرهای مختلف مساوی با x_A نیست، ولی برای کوپلیمرهای بی‌نظم می‌توان P_A = x_A را نوشت. برای کوپلیمرهای دسته‌ای P_A >> x_A و برای کوپلیمرهای یک در میان P_A << x_A می‌باشد. در مورد ارزشهای عددی T_m^۰ و ذوب ΔH^۰ مربوط به پلی اتیلن اکسید ارقام متفاوتی گزارش شده است [16,17]. در این مقاله T_m^۰ = ۳۴۸K و ΔH^۰ = ۹۲۰۰J انتخاب شده‌اند [19]. با استفاده از این ثابت‌ها مقادیر T_m^۰ برای کوپلیمرهای مختلف محاسبه شده است. شکل ۵ نشان می‌دهد که T_m های گزارش شده مربوط به کوپلیمر دارای ۰/۷۵ < x_A < ۰/۷ توافق نسبتاً خوبی با T_m^۰

O/Li و یا Li/O) گزارش می‌دهند. این نسبت یکی از ویژگیهای مهم این نوع مواد محسوب می‌شود، زیرا مشخص شده است که با تغییر آن میزان رسانایی این الکترولیتها تغییر می‌کند. از نقطه نظر ترمودینامیکی، افزایش مقدار نمک در پلیمر باعث افزایش Tg کمپلکس نسبت به پلیمر خالص می‌گردد. این پدیده به ویژه در مورد الکترولیتهایی با $M^+O^- < 1$ بسیار گزارش شده است [27,28]. شکل ۶ نمایش تغییرات Tg را با افزایش مقدار نمک در پلیمرها نشان می‌دهد. کمپلکس شدن کاتیون می‌تواند با اکسیژن موجود در یک زنجیر یا با اکسیژن روی زنجیرهای مختلف انجام گیرد. در حالت دوم، پدیده‌ای مانند آنچه که در پلیمرهای شبکه‌ای (دارای پیوندهای عرضی) دیده می‌شود، روی می‌دهد. این مسئله باعث محدود شدن حرکت زنجیرهای پلیمر و در نتیجه افزایش Tg کمپلکس حاصل نسبت به پلیمر مادر می‌گردد. با افزایش غلظت کاتیونها تعداد این گونه نقاط زیاد می‌شود و Tg افزایش می‌یابد [29].



شکل ۶ - مقایسه دماهای انتقال شیشه‌ای برای کمپلکسهای EP-۳/Li و EP-۵/Li در غلظتهای متفاوت لیتیم پرکلرات.

ج) مخلوط کوپلیمرهای دوپه شده و پروپیلن کربنات: از آنجا که نتایج حاصل از آزمایشهای رسانایی سنجی نشان می‌دهد که کوپلیمر دارای ۷۰ درصد EO بهترین ترکیب از نظر رسانندگی یونی است، کمپلکسهایی از این نوع کوپلیمر با غلظت نمک معادل $O/Li = 24$ و با درصدهای وزنی ۲۰، ۳۰ و ۵۰ از پروپیلن کربنات تهیه شدند. نتایج حاصل از DSC نشان می‌دهد که مقادیر مختلف پروپیلن کربنات اثری بر Tg این مخلوطها ندارد. برای تأیید این مطلب یک نمونه از کوپلیمر خالص با پروپیلن کربنات با نسبت وزنی ۳۰٪ تهیه شد. Tg این نمونه بسیار نزدیک به Tg کوپلیمر خالص بود و این امر حاکی از عدم کارآیی پروپیلن کربنات به عنوان نرم کننده در این نوع کوپلیمرهاست.

رسانندگی یونی کوپلیمرها

از نقطه نظر کاربردی مهمترین ویژگی الکترولیتهای جامد، میزان رسانندگی آنهاست. در آزمایشگاه به علت پایین بودن دقت اندازه‌گیری رسانندگی به روش جریان مستقیم، این کمیت غالباً با استفاده از جریان متناوب در یک طیف دمایی (معمولاً بین ۲۰ تا ۱۰۰°C) اندازه‌گیری می‌شود. نتایج حاصل به صورت منحنیهای گزارش می‌شود که تغییرات لگاریتم رسانندگی را با عکس دما نشان می‌دهند. به این ترتیب، نتایج حاصل از اکثر الکترولیتهای پلیمری در یکی از دو معادله زیر قابل انطباق می‌باشد:

$$\sigma = A \exp [-Ea/RT] \quad (5)$$

$$\sigma = A \exp [-B/(T-T_0)] \quad (6)$$

در این معادله‌ها، ثابت A نماینده تعداد حاملان بار الکتریکی (یونها) و ثابت B نماینده Ea است. همچنین Ea برابر با انرژی فعالسازی برای فرایند رسانایی و T₀ یک دمای ثابت می‌باشد. معادله ۵ رابطه معروف آرنیوس [30] و معادله ۶ رابطه تجربی V.T.F است [40]. البته در مورد برخی از الکترولیتها بسته به شرایط یکی از دو معادله می‌تواند صادق باشد. به این معنی که مثلاً در دماهای پایین، رابطه آرنیوس و در دمای بالا رابطه V.T.F مناسب باشد. علاوه بر این، الکترولیتهایی یافت می‌شوند که در مورد آنها هیچ کدام از معادله‌های بالا صادق نیست [31].

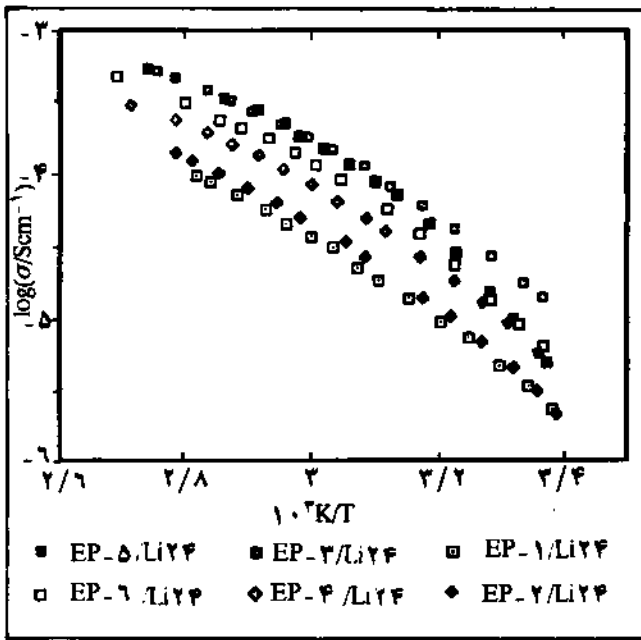
شکل ۷ نشان می‌دهد که رسانندگی یونی کمپلکسهای حاصل از کوپلیمر (اتیلن اکسید - پروپیلن اکسید) از معادله V.T.F متابعت می‌کنند. در چنین حالتی ارزیابی T₀، به علت آنکه بر مقادیر A و B و Ea اثر می‌گذارد از اهمیت خاصی برخوردار است و با روشهای مختلفی انجام می‌گیرد [41]. مبنای نظری معادله ۶ مدل آنتروپی، تشکیل می‌شود [35,36] که در آن T₀ را به عنوان دمایی تعریف می‌کند که آنتروپی تشکیل در آن برابر صفر است. براساس این مدل $T_0 = Tg - 50$ می‌باشد و مشاهده شده است که این رابطه برای گروهی از کمپلکسهای پلیمری صادق است [30-32]. ولی در بعضی موارد نیز $T_0 = Tg$ گزارش شده که در آن Tg مربوط به کمپلکس پلیمر - نمک [27] و یا پلیمر دوپه نشده مورد نظر بوده است [42].

رسانایی نمونه‌ها

در شکل ۷ همچنین مشاهده می‌گردد که رسانایی کمپلکس EP-۳/Li در غلظتهای $O/Li < 30$ نسبتاً یکسان و به ویژه در دماهای پایین به مقدار قابل توجهی بیشتر از رسانایی کمپلکس با $O/Li = 12$ است. بر این اساس کوپلیمر حد واسط (با $O/Li = 24$) انتخاب و تمام کوپلیمرهای تهیه شده یا همین نسبت با نمک لیتیم مخلوط و رسانایی کمپلکسهای حاصل اندازه‌گیری شد.

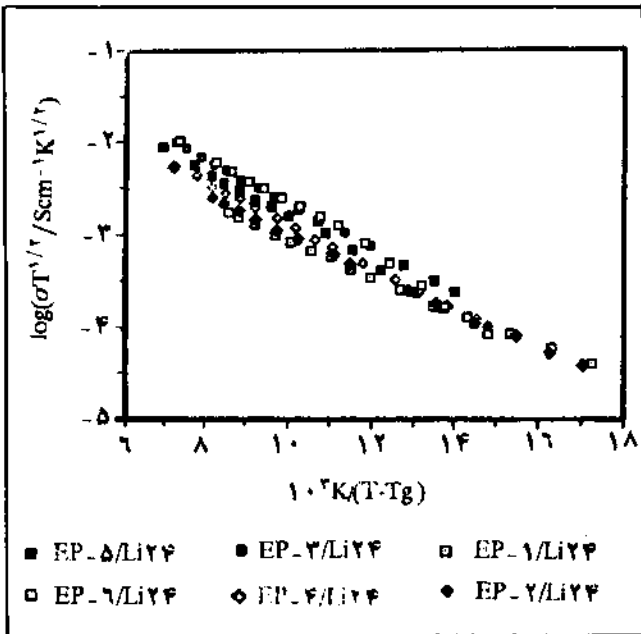
بسیار توجه به آنکه رسانندگی کوپلیمر دوپه نشده (بی‌نهایت $O/Li = 0$) بسیار کم است و همچنین با توجه به شکل ۷ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان نمک در کمپلکس، ابتدا رسانندگی

افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این پدیده برای بسیاری از کمپلکسهای پلیمری مشاهده شده است [37,38]. توجه این مشاهده به این ترتیب است که با افزایش غلظت نمک در الکترولیت، مقدار یونهای حامل بار الکتریکی زیاد می‌شوند و طبیعی است که بر میزان رسانایی افزوده گردد. از طرف دیگر، همان طور که قبلاً اشاره شد با افزایش کاتیونها Tg کمپلکس کاهش می‌یابد که این امر باعث کاهش رسانایی یونی می‌شود. بنابراین، در غلظت مشخصی از نمک میزان تأثیر این دو عامل بهینه می‌گردد و ماکسیمم رسانایی مشاهده می‌شود.

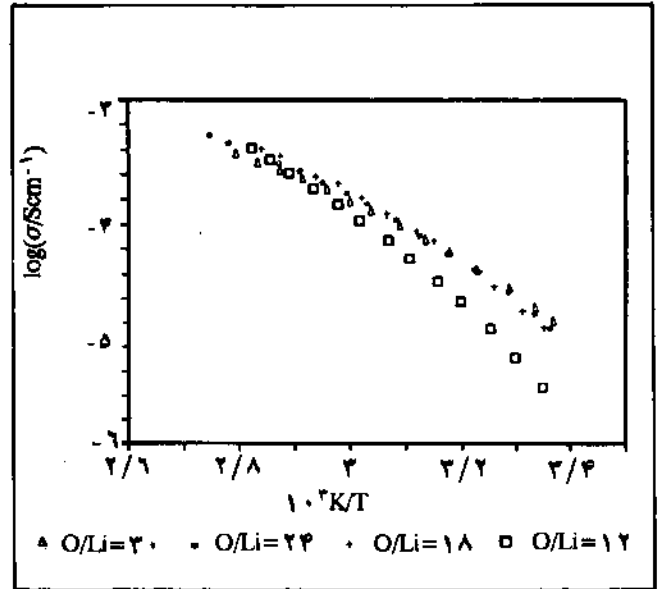


شکل ۸- مقایسه تغییرات لگاریتم رسانندگی با عکس دما برای کمپلکسهای کلیه کوپلیمرها با نمک لیتیم در غلظت ثابت $O/Li=24$.

شکل ۹ نشان می‌دهد که تساوی $T_0=Tg$ برای اکثر کوپلیمرها صادق است ولی با افزایش EO در زنجیر کوپلیمر انحراف از این تساوی مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه برای کمپلکسهای حاصل از پلی اتیلن اکساید $T_0=Tg-C$ با $25 < C < 50$ گزارش شده است [30,31,41] بستگی T_0 به ماهیت کوپلیمر تأیید می‌شود.



شکل ۹- مقایسه تغییرات لگاریتم رسانندگی با عکس دمای کاهش یافته $(T-Tg)$ برای کلیه کوپلیمرها با نمک لیتیم در غلظت ثابت $O/Li=24$.



شکل ۷- تغییرات لگاریتم رسانندگی با عکس دما برای کمپلکس EP-3/Li در غلظتهای مختلف نمک.

شکل ۸ نشان می‌دهد که کمپلکس حاصل از EP-3 از همه رساناتر است. همان طور که در این شکل پیداست، رسانندگی کمپلکس با افزایش درصد EO در کوپلیمرها از ۵۵ تا ۷۰ درصد زیاد می‌شود و به حداکثر مقدارش می‌رسد. آن گاه، با افزایش بیشتر EO در کوپلیمر، از ۷۰ تا ۷۵ درصد، مقدار آن کاهش می‌یابد و بعد با افزایش تدریجی EO دوباره در دماهای بالا افزایش پیدا می‌کند ولی در دماهای پایین تقریباً ثابت باقی می‌ماند. به نظر می‌رسد که افزایش اولیه رسانندگی به علت زیاد شدن مقدار EO در زنجیر کوپلیمر باشد. دلیل دیگر این است که EP-3 دارای مقدار بهینه از مونومرهاست، زیرا با افزایش مقادیر بیشتر EO در زنجیر کوپلیمر، دسته‌های EO به اندازه کافی بزرگ شده و قابلیت تشکیل بلور را خواهند داشت و همین امر باعث کاهش چشمگیر رسانندگی می‌گردد. چون EO در دماهای بالا رسانای خوبی است، با افزایش EO از ۷۵ تا ۸۵ درصد رسانندگی این کوپلیمر تنها در دماهای بالا افزایش می‌یابد.

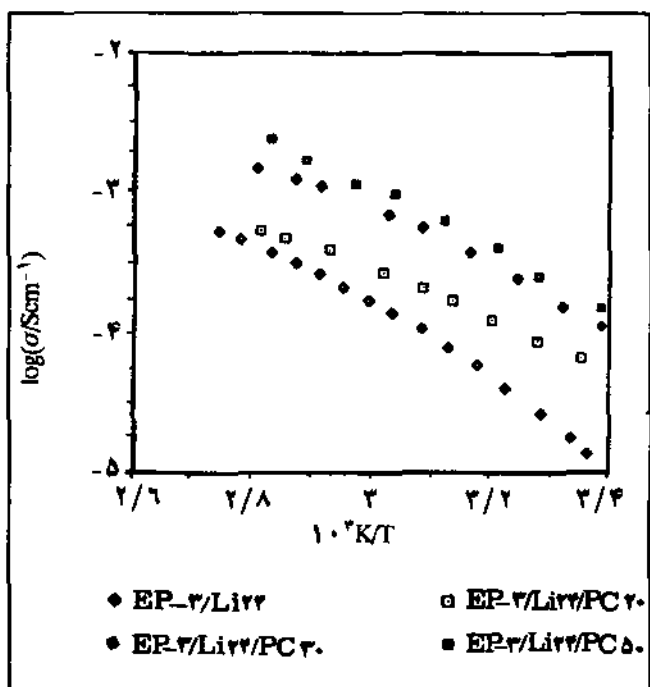
که کمپلکس حاصل از این کوپلیمر با پروپیلن کربنات تا میزان ۵۰٪ مخلوط هنوز دارای خواص مکانیکی قابل قبولی بود. نتایج حاصل از رسانایی سنجی نمونه‌ها نشان می‌دهد که مطالب یاد شده در ابتدای مقاله در مورد طراحی الکترولیتها تا چه میزان می‌توانند بر میزان رسانایی این گونه مواد مؤثر باشد.

REFERENCES

- [1] P.V. Wright, J. Polym. Phys., 14, 955 (1976).
- [2] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, in "fast ion transport in solids" eds: P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy, Elsevier North Holland Inc., 131 (1979).
- [3] S. Pantalonì, S. Passerini, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., 134, 753 (1987).
- [4] W.E. Morf, W. Simon, in "Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry" H. Freiser, Plenum Press, P. 212 (1978).
- [5] G.J. Kleywegt, W.L. Driessen, Chem. Br., 24, 447 (1988).
- [6] D.W. Xia, D. Solts, J. Smid, Solid State Ionics, 14, 221 (1984).
- [7] C.S. Harris, D.F. Shriver, M.A. Ratner, Macromolecules, 19, 987 (1986).
- [8] D.F. Shriver, B.L. Papke, M.A. Ratner, R. Dupon, T. Wong, M. Brodwin, Solid State Ionics, 5, 83 (1981).
- [9] M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 21, 939 (1983).
- [10] F. Tsushida, H. Ohno, K. Tsunemi, Electrochem. Acta, 28, 591 (1983).
- [11] F.E. Baily, J.V. Koleske, in "Poly (ethylene oxide)" Academic Press York (1976).
- [12] H. Tadokoro, Y. Chitani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Morahashi, Makromol. Chem., 73, 109 (1964).
- [13] Y. Takahashi, H. Tadokoro, Macromolecules, 6, 672 (1973).
- [14] W.H.T. Davidson, J. Chem. Soc., 3270 (1955).
- [15] J. Maxfield, I.W. Shepherd, Polymer, 16, 505 (1975).
- [16] C.P. Buckley, A.J. Kovacs, Prog. Colloid Polym. Sci., 58, 44 (1975).
- [17] O.M. Romankevitch, S. Ya. Frenkel, Polym. Sci. U.S.S.R., 22, 2647 (1980).
- [18] C. Berthier, Y. Chabre, W. Goreki, P. Segransan, M.B. Armand, Electrochem. Soc. Ext. Abs., 620 (1981).

شکل ۱۰ تغییرات لگاریتم رسانندگی را با عکس دما برای کمپلکس‌های EP-۳ با $O/Li=۲۴$ و در غلظت‌های مختلف پروپیلن کربنات، نمایش می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، نتایج مربوط به نمونه‌های دارای پروپیلن کربنات برخلاف کمپلکس‌های بدون آن با رابطه آرنیوس تطابق دارند.

در قسمتهای قبل اشاره شد که افزایش پروپیلن کربنات باعث کاهش Tg کمپلکسها نمی‌شود، بنابراین افزایش رسانایی در نمونه‌ها به دلیل ایجاد فاز بی شکل بیشتر نیست بلکه به دلیل افزایش میزان رسانایی ناشی از حضور پروپیلن کربنات در کمپلکس می‌باشد. بنابراین، در این گونه ترکیبها درصد پروپیلن کربنات را تنها خاصیت مکانیکی مخلوط (از نقطه نظر داشتن خواص الکترولیت جامد) مشخص می‌کند. این مطلب اهمیت استفاده از کوپلیمری با جرم مولکولی بالا را به خوبی روشن می‌سازد. در مخلوط دارای ۵۰٪ پروپیلن کربنات، خواص مکانیکی قابل قبولی مشاهده می‌شود، به طوری که این مخلوط در شرایط عادی حالت جامد و خشک دارد.



شکل ۱۰ - نمایش تأثیر اضافه کردن مقادیر مختلف پروپیلن کربنات در میزان رسانندگی کمپلکس $EP-۳/Li$ در غلظت ثابت نمک ($O/Li=۲۴$).

نتیجه گیری

با وارد کردن پروپیلن اکسید به درون زنجیر پلی اتیلن اکسید، آرایش بلورهای پلی اتیلن اکسید به هم می‌خورد و با تغییر میزان PO بهترین کوپلیمری که دارای کمترین درجه بلوری باشد، شناسایی شد. با استفاده از کاتالیزور، کوپلیمر آماری با جرم مولکولی بالا تهیه گردید، به طوری

از آنجا که علوم پلیمر نسبتاً جدید است، بررسی تاریخچه این موضوع مهم و جالب کوشش زیادی نمی‌خواهد. برای مثال، هنگامی که بخش تاریخ انجمن شیمی آمریکا به اهمیت ثبت تاریخچه پلیمرهای کارآمد پی برد، تنها کاری که کرد دعوت از پژوهشگران در زمینه این مواد بود تا گزارش کارهایشان را در سمپوزیومی در نیویورک در آوریل ۱۹۸۶ ارائه دهند.

خوشبختانه، بسیاری از این پیشگامان علوم پلیمر گزارشهای دست اولی ارائه دادند که در ۱۹۸۶ توسط انتشارات علمی السویر به چاپ رسید. در میان ۴۲ سخنران این سمپوزیوم مخترع دو پلیمر مهندسی مهم، پلی آریل اتر سولفون (ویکترکس PES) و پلی آریل اترکتون (PEEK) بود. جان رز نقشی راهنما در اختراع و توسعه صنعتی این پلیمرهای تجاری کارآمد و قابل قالبگیری تریقی به عهده داشت. جان رز در ۷ اکتبر ۱۹۲۷ در لندن متولد شد. پس از فارغ التحصیلی از دبیرستان هاروکانتی در ۱۹۴۵ وارد کالج دانشگاهی لندن شد و در آنجا مدرک لیسانس را با رتبه اول در ۱۹۴۸ و درجه دکترا را در ۱۹۵۱ دریافت کرد.

دکتر رز در ۱۹۵۱ به عنوان مسئول فنی به ICI پیوست و به سمتهای ریاست بخش، ریاست گروه اکتشاف و پژوهشگر ارشد ارتقا یافت. وی به عنوان یک ممتحن خارجی علوم پلیمر در دانشگاه بروئل و به صورت استاد میهمان در دانشگاه سوری از ۱۹۷۲ خدمت می‌کرد و در ۱۹۸۳ به عنوان عضو پژوهشگر حرفه‌ای در سوری منصوب شد. دکتر رز، در حالی که سرگرم کار در ICI بود، پلیمر شدن ایزوتاکتیک متیل پنتن (TPX)، کوپلیمرهای وینیلی یک در میان، پلیمرهای مانع LPT پرنیتریل و پلی آمیدها را بررسی کرد. مهمترین موفقیت صنعتی وی سنتز پلی آریل اتر سولفون $(C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O)_n$ در ۱۹۶۲، که توسط ICI با نام تجاری ویکترکس PES فروخته شد و پلی آریل اتر اترکتون $(C_6H_4-O-C_6H_4CO-C_6H_4-O)$ در ۱۹۷۸ بود، که توسط ICI با نام تجاری ویکترکس PEEK به فروش رسید.

استاد رز یکی از اعضای انجمن سلطنتی شیمی، شیمیادانی ممتاز، عضو مؤسسه پلاستیک و لاستیک و RIC است. وی حدود ۲۵ گزارش و ۱۰ مقاله مروری در مجلات علمی منتشر کرده است و بیش از ۵۰ اختراع ثبت شده توسط دفتر اختراعات آمریکا و چند صد اختراع ثبت شده توسط دفاتر سایر کشورها دارد. وی جایزه سوین برن مؤسسه لاستیک و پلاستیک را در ۱۹۸۴ دریافت کرد.

Polymer News (1987)

Vol. 13, No. 2

- [19] C. Booth, C.V. Nicholas, D.J. Wilson, in "Polym. Electrolyt Review II" eds: J.R. Mac Callum and C.A. Vincent, Elsevier Applied Sci., 229 (1989).
- [20] A. Rastgoi, L. Pierre, J. Appl. Polym. Sci., 14, 1179 (1970).
- [21] G.A. Gladkovski, Y.V. Ryzhenkova, Polym. Sci. U.S.S.R., 13, 723 (1971).
- [22] Ibid, 13, 1741 (1971).
- [23] T.N. Kurengina, L.V. Alferova, V.A. Kropachev, Vysokomol Soedin Ser. B, 13, 418 (1971).
- [24] E.J. Vandenberg, J. Polym. Sci., A7, 525 (1969).
- [25] L. Mandelkern, in "Comprehensive Polym. Sci. Vol II" eds: C. Booth, C. Price, Pergamon Press Oxford, (1989).
- [26] P.J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223 (1949).
- [27] J.M.G. Cowie, A.C.S. Martin, Polym. Comm., 26, 298 (1985).
- [28] J.R.M. Giles, Solid State Ionics, 24, 155 (1987).
- [29] J.M.G. Cowie, A.C.S. Martin, Polym. Bull., 17, 113 (1987).
- [30] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, in extended abstract of second international meeting on Solid electrolytes, St. Andrews, P.20 (sep. 1978).
- [31] M.A. Ratner, in "Polym. Electrolytes Reviews I" eds: Mac Callum and C.A. Vincent, Elsevier Appl. Sci., 173 (1987).
- [32] C.S. Harris, M.A. Ratner, D.F. Shriver, Macromolecules, 20, 1778 (1987).
- [33] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, P.J. Calame, M.K. Smith, C.G. Andeen, Solid State Ionics, 18/19, 253 (1986).
- [34] M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, M.K. Smith, S.G. Greenbaum, K.J. Adamic, C.G. Andeen, Polymer, 633, 28 (1987).
- [35] H.J. Gibbs, A.E. Dimarzio, J. Chem. Phys., 28, 373 (1958).
- [36] G. Adam, J.H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139 (1965).
- [37] R. Spindler, D.F. Shriver, Macromolecules, 21, 648 (1988).
- [38] M.A. Ratner, A. Nitzan, in "Material and Process for Li Batteries" eds: K.M. Abraham and B.B. Owens, 89 (1989).
- [39] C.D. Robitaille, D. Fauteux, J. Electrochem. Soc., 133, 315 (1986).
- [40] G.S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc., 8, 339 (1925).
- [41] M. Nekoomanesh, Ph D Theses, Manchester University, (1992).
- [42] J.R.M. Giles, M.P. Greenhall, Polym. Comm., 20, 360 (1986).
- [43] M. Gordon, T.S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 493 (1952).