

MMA 在路易斯酸性离子液体 $[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$ 中原位聚合

郭建平* 黄雪原 尹笃林

(湖南师范大学化学化工学院 长沙 410081)

摘 要 通过原位聚合制备出含路易斯酸性离子液体 $[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$ 和 PMMA 基质的凝胶型聚合物电解质 $[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2 / \text{PMMA}$ 。用 FTIR、AC、TG、GPC 等方法对其结构、室温离子电导率、热稳定性、相对分子质量分布等进行了表征和测试。结果表明, 聚合物电解质为复合物结构; 当 $n([\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2) : n(\text{MMA}) = 7 : 3$ 时, 聚合物电解质的室温离子电导率最大, 为 $0.36 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 其热分解温度在 286°C 以上, 热稳定性明显优于含有机溶剂的传统非水电解质体系; 随着聚合物电解质中离子液体摩尔含量的增加, M_w/M_n 减少, 相对分子质量分布变窄, 室温离子电导率增加。

关键词 离子液体, PMMA 聚合物电解质, 室温离子电导率, 原位聚合

中图分类号: O632.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)06-0685-04

由离子液体复合的聚合物电解质兼具离子液体和聚合物的优点, 电导率高, 力学性能较好。由于不存在溶剂挥发现象, 使得在较宽的温度范围内电池的安全性和稳定性均得到进一步提高, 因此在染料敏化光电电池、燃料电池、双电层电容器和锂聚合物电池等方面的应用受到广泛关注^[1~4]。烯类单体在离子液体中原位聚合制备的凝胶型聚合物电解质, 既能满足高电导率的要求又具有传统非水电解质体系无法比拟的热稳定性^[5], 但近年来的有关报道仅限于 $[\text{EMM}] \text{BF}_4$ 、 BPBF_4 、 $[\text{BMM}] \text{PF}_6$ 和 $[\text{EMM}] \text{TFSI}$ 等中性离子液体^[6~10]。由于离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯/氯化锌 ($[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$) 显路易斯酸性^[11], 制备简单, 对水和空气稳定^[12,13], 因此本文首次采用烯类单体 MMA 在 $[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$ 中进行原位聚合, 将其引入聚合物中, 制备出一系列新型的凝胶型聚合物电解质 $[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2 / \text{PMMA}$ 。考察了聚合物电解质的结构、室温离子电导率和热稳定性等, 为烯类单体在路易斯酸性离子液体中原位聚合奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DF-101 S 型集热式恒温加热磁力搅拌器; SHZ-D(III) 型循环水式真空泵; RE-5299 型旋转蒸发器; ZK-82 B 型真空干燥箱; 热电尼高力 AVATAR370 FT-IR 型光谱仪 (美国); CH680 A 型电化学工作站, 频率范围 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$; STA409 PC 型差热重差示扫描量热仪 (德国); Ag 为参比物, N_2 气氛, 流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Alliance ELSD800 GPC 型凝胶色谱仪 (美国); 四氢呋喃 (THF) 为流动相, 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 用 NaOH 溶液进行预处理, 除去其中的少量阻聚剂后用无水 Na_2SO_4 干燥, 再减压蒸馏; 甲基咪唑 (99%), 1-氯丁烷 (99%), 氯化锌, 偶氮二异丁腈 (AIBN), 乙酸乙酯, 四氢呋喃 (THF), 均为分析纯试剂。

1.2 室温离子液体 $[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$ 的合成

在甲基咪唑中加入等摩尔 1-氯丁烷, N_2 气保护, 在 70°C 下连续搅拌反应 48 h 用乙酸乙酯洗涤, 放入冰箱结晶, 反复重结晶直至晶体为白色, 在 70°C 下旋转蒸发 2 h 除去杂质, 得到淡黄色黏稠状液体 $[\text{BMM}] \text{Cl}$ 。 $[\text{BMM}] \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$ 按文献^[14]方法制取; 在 $[\text{BMM}] \text{Cl}$ 中加入等摩尔 ZnCl_2 , N_2 气保护, 在

2007-07-07 收稿, 2007-10-17 修回

湖南省科技计划资助项目 (2006 JJ2009)

通讯联系人: 郭建平, 女, 教授; E-mail: gjp2712@163.com 研究方向: 绿色化学和功能高分子材料

100 ℃下连续搅拌反应,得到清亮的淡黄色液体,在 70 ℃下旋转蒸发 2 h 除去杂质,即得离子液体 [BMM] Cl-ZnCl₂。

1.3 MMA 单体在 [BMM] Cl-ZnCl₂ 中的原位聚合

将质量分数为 1% (相对于单体) 的引发剂 ABN (用乙醇重结晶) 及不同摩尔比 (相对于单体) 的离子液体 [BMM] Cl-ZnCl₂ 加入到 2 g MMA 单体中,通 N₂ 气,在 60 ℃下连续搅拌反应 6 h 得凝胶型聚合物电解质,真空干燥 24 h 后密封保存在干燥器中。以此法制得 [BMM] Cl-ZnCl₂ 与 MMA 摩尔比为 2.8 ~ 7.3 的一系列 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 聚合物电解质。

1.4 聚合物电解质膜的制备及室温离子电导率的测定

将适量的 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 聚合物产物溶于 THF 中,趁热将混合均匀的无色透明黏液浇铸在洁净的玻璃盆中,在室温下待溶剂 THF 自然挥发 15 h 后,再转入真空干燥箱中于常温下干燥 12 h 脱去残余溶剂形成透明、柔软、自立的弹性膜。将干燥的 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 聚合物电解质膜夹于 2 片铜电极之间,组装成模拟电解池。其中一片为工作电极,另一片为辅助电极和参比电极,在电化学分析系统上进行交流复阻抗测试。由交流复阻抗谱图求出聚合物电解质膜的本体电阻 R_b,代入下式求得离子电导率: $\sigma = d / (R_b \cdot S)$,式中, d 为聚合物电解质膜的厚度 (约 0.03 cm), S 为铜电极和聚合物电解质膜的接触面积 (1.318 cm²)。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

由图 1 可见, PMMA 的特征吸收峰^[15]: 在 2 957、1 440 和 1 243 cm⁻¹ 处分别为 CH₃ 基团的不对称伸缩、弯曲、对称弯曲振动峰, 1 485 和 1 365 cm⁻¹ 处为 C-H 的变形振动峰, 1 485、1 193、966 和 845 cm⁻¹ 处为 CH₂ 基团的剪切、弯曲、变形、摇摆振动峰, 1 733 cm⁻¹ 处为 C=O 基团的伸缩振动峰, 1 274 和 1 146 cm⁻¹ 处为 C-O-C 基团的对称和不对称伸缩振动峰, 989 cm⁻¹ 处为 CH₃-O 基团的伸缩振动峰。以上特征吸收峰在 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 聚合物中也存在。但在 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 聚合物中随 [BMM] Cl-ZnCl₂ 含量的增加, C=O 基团的伸缩振动峰从 1 733 cm⁻¹ 红移, 波数逐渐减小。C-O-C 基团的不对称伸缩振动峰从 1 146 cm⁻¹ 蓝移, 波数逐渐增大。当 [BMM] Cl-ZnCl₂ 与 MMA 的摩尔比为 7.3 时, 二者分别移至 1 720 和 1 166 cm⁻¹ 处。同时对照纯 [BMM] Cl-ZnCl₂ 的特征吸收峰可知, 聚合物中含有离子液体在 1 600 cm⁻¹ 附近的咪唑环特征峰和 624 cm⁻¹ 的咪唑环的 C-H 键的面外弯曲振动峰。说明形成了 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 复合物结构^[6]。

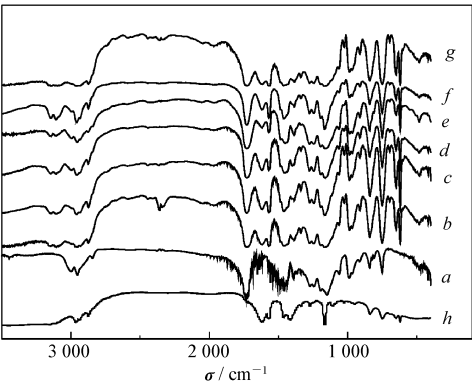


图 1 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 的红外光谱图
Fig 1 FT-IR spectra of [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA
n([BMM] Cl-ZnCl₂): n(MMA): a 0.10
b 2.8 c 3.7 d 4.6 e 5.5 f 6.4 g 7.3 h 10.0

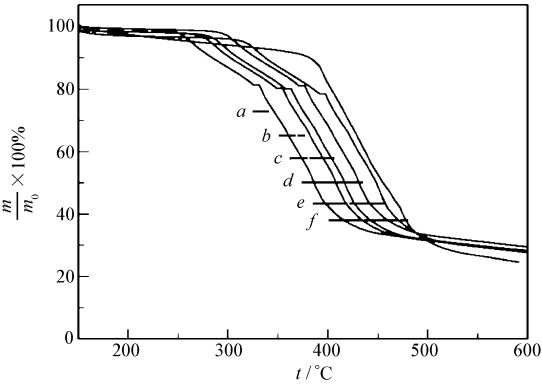


图 2 [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA 聚合物电解质的热失重曲线
Fig 2 TG curves of [BMM] Cl-ZnCl₂ / PMMA electrolytes
n([BMM] Cl-ZnCl₂): n(MMA): a 2.8
b 3.7 c 4.6 d 5.5 e 6.4 f 7.3

2.2 [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的热失重

图 2为[BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的 TG曲线。从图中可以看出, [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的热失重首先是 PMMA基体的失重, 然后为复合体系中残存基体和离子液体[BMIM] Cl-ZnCl₂的失重。不含离子液体的 PMMA在 257 ℃即开始分解^[16], 当 n([BMIM] Cl-ZnCl₂): n(MMA)=2 8时, 聚合物电解质热分解温度变化不很明显; 而当 n([BMIM] Cl-ZnCl₂): n(MMA)=3 7时, 其热分解温度升高到 286 ℃, 并随着聚合物电解质中离子液体摩尔含量的增加逐渐升高。因此, 其热稳定性明显优于含有机溶剂的传统非水电解质体系(100 ℃以下失重显著)和 PMMA本体。

2.3 [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的室温离子电导率

图 3为离子液体摩尔含量不同的[BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的交流复阻抗谱图(NYquis谱图)。其 NYquis谱图的高频部分曲线表现为一小段半圆形状的圆弧, 表示聚合物电解质本体的离子阻抗; 低频部分的直线则反映了典型阻塞型电极的电容行为, 其代表的阻抗主要是电解质与电极表面抵抗离子导电时产生的阻抗。根据图中圆弧与直线相交点确定的本体电阻 R_b值计算, 得到电导率的数据列于表 1。

由表 1可知, [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的室温离子电导率随着离子液体摩尔含量的增加而升高。由于离子液体在起增塑剂作用的同时又作为电解质提供离子源^[5 17], 当离子液体的摩尔含量逐渐增大时, 聚合物电解质膜中的载流子数目逐渐增多, 分子链间的相互作用减弱, 从而使其电导率升高。当[BMIM] Cl-ZnCl₂与 MMA的摩尔比为 7 3时, 聚合物电解质的室温电导率最高, 达到 0.36×10⁻³ S/cm。

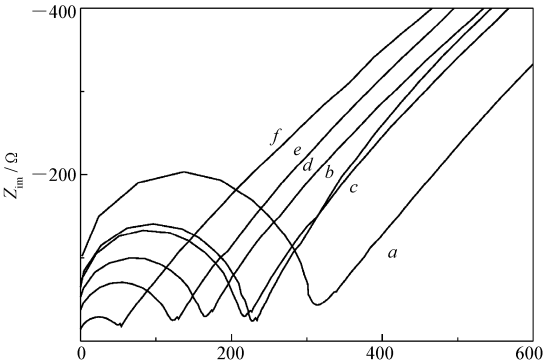


图 3 [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的交流复阻抗谱图

Fig.3 AC impedance spectra of [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA electrolytes
temperature 22 ℃, gel thickness is about 0.030 mm
electrode surface area is 1.318 cm²
n([BMIM] Cl-ZnCl₂): n(MMA) a 2 8
b 3 7 c 4 6 d 5 5 e 6 4 f 7 3

表 1 [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质电导率

Table 1 Conductivity Parameters for [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA electrolytes

n([BMIM] Cl-ZnCl ₂): n(MMA)	d/cm	R _b /Ω	10 ³ σ/(S·cm ⁻¹)	n([BMIM] Cl-ZnCl ₂): n(MMA)	d/cm	R _b /Ω	10 ³ σ/(S·cm ⁻¹)
2 8	0.028	319.7	0.067	5 5	0.030	167.6	0.14
3 7	0.029	230.3	0.096	6 4	0.030	129.8	0.18
4 6	0.029	217.6	0.10	7 3	0.030	62.5	0.36

2.4 [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的平均相对分子质量

表 2为由 GPC测得的不同摩尔比例的聚合物电解质的平均相对分子质量及其分布。表中可见, 在相同的反应条件下, 随着聚合物电解质中离子液体[BMIM] Cl-ZnCl₂摩尔含量的增加, 聚合物电解质的数均相对分子质量 M_n增大, 而与此同时重均相对分子质量和数均相对分子质量的比值 M_w/M_n减少。说明随着离子液体[BMIM] Cl-ZnCl₂摩尔含量的增加, 聚合物电解质的相对分子质量分布范围变窄。

表 2 [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA聚合物电解质的 M_n, M_w和 M_w/M_n

Table 2 Number-average(M_n) and weight-average(M_w) molecular weights and M_w/M_n of [BMIM] Cl-ZnCl₂/PMMA

n([BMIM] Cl-ZnCl ₂): n(MMA)	10 ⁻⁵ M _w	10 ⁻⁵ M _n	M _w /M _n	n([BMIM] Cl-ZnCl ₂): n(MMA)	10 ⁻⁵ M _w	10 ⁻⁵ M _n	M _w /M _n
2 8	2.126	1.672	1.27	5 5	2.246	2.081	1.07
3 7	2.274	1.889	1.15	6 4	2.684	2.548	1.05
4 6	2.334	2.038	1.10	7 3	2.857	2.767	1.03

参 考 文 献

- 1 Nakagawa H, Izuchi S, Kuvana K. *Electrochem Soc J*, 2003 **150**(6): A695
- 2 Marc D, Susan K Ç, Grant P. *Electrochem Soc J*, 2004 **147**(1): 34
- 3 Kazuharu S, Makoto Y, Shu H. *Photochem and Photobiology A Chem J*, 2004 **164**(1~3): 81
- 4 Noda A, Watanabe M. *Electrochim Acta J*, 2000 **45**(8/9): 1 265
- 5 Mark P S, Christopher S B, Michael G B, Jimmy W M, John D H, Robin D R. *Chem Commun J*, 2002 1 370
- 6 Jiang J, Gao D S, Li Z H, Su G Y. *Reactive & Func Polym J*, 2006 **66**: 1 141
- 7 Strehmel V, Laschewsky A, Weizeand H, Golmiz E. *Macromolecules J*, 2006 **3**: 923
- 8 Zhang H W, Hong K L, Michael Jablonsky. *Chem Commun J*, 2003 1 356
- 9 Anette Munch E, Benji Wessén, Peter Sommer Larsen. *J Mater Chem J*, 2003 **13**: 2 168
- 10 Takaya Satō, Shoko Marukane, Takuya Narumai. *J Power Sources J*, 2007 **164**: 390
- 11 LI Chang Zhi(李昌志). Master's Dissertation([硕士学位论文]). Changsha(长沙) College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University(湖南师范大学化学化工学院), 2005
- 12 Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K, Tambyrajah V. *Green Chem J*, 2002 **4**: 24
- 13 ZHANG Cheng Zhong(张成中), HUANG Chong Pin(黄崇品), LI Jian Wei(李建伟). *Chem Res(化学研究) J*, 2005 **16**(1): 23
- 14 Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K, Tambyrajah V. *Chem Commun J*, 2001: 2 010
- 15 Chin S K, Seung M O. *J Power Sources J*, 2002 **109**: 98
- 16 Susan M A, B H Kaneko T, Noda A, Watanabe M. *J Am Chem Soc J*, 2005 **127**: 4 976
- 17 LOU Shuai(娄帅), LU Xiao Xia(刘小霞), LI Wen Bin(李文斌), ZHANG Pu Yu(张普玉). *Chinese J Appl Chem(应用化学) J*, 2006 **23**(8): 930

Gel Polymer Electrolytes Prepared by in situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in Lewis Acid Ionic Liquid

GUO Jian Ping^{*}, HUANG Xue Yuan, YIN Du Lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract Gel polymer electrolytes comprising 1-butyl-3-methylimidazolium chloride- $ZnCl_2$ ([BMM] Cl- $ZnCl_2$) Lewis acid room temperature ionic liquid in PMMA matrix were prepared by means of in situ radical polymerization of vinyl monomers. The polymer matrix was formed by free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomers. Structure and properties of the product were studied by FTIR, ATR-FTIR, GPC. The interactions and structure changes of [BMM] Cl- $ZnCl_2$ /PMMA were investigated by FTIR, which showed complex structure. When $n([BMM] Cl-ZnCl_2) : n(MMA)$ is 7 : 3, the gel polymer electrolyte showed the maximum ionic conductivity of about $0.36 \times 10^{-3} S/cm$ at room temperature. The gel polymer electrolytes had greater thermal stability than the traditional non-aqueous electrolyte systems including organic solvent. They exhibited high decomposition temperatures above 286 °C. M_w/M_n ratios of the gel polymer electrolytes were decreased as [BMM] Cl- $ZnCl_2$ mol content increased, which showed narrower molecular mass distribution. Ionic conductivities of the gel polymer electrolytes were increased as [BMM] Cl- $ZnCl_2$ mol content increased.

Keywords ionic liquid, PMMA, polymer electrolyte, ionic conductivity, in situ radical polymerization