

PACSnumbers: 61.05.cf, 61.05.cp, 61.41.+e, 78.30.Jw, 81.05.Lg, 81.07.Pr, 82.35.Lr, 82.80.Gk

Вплив перхлорату літію на структуру епоксидних полімерних композитів

Л. Матковська, І. Ткаченко, В. Демченко, М. Юрженко, Є. Мамуня

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна*

За допомогою методів ІЧ-спектроскопії та ширококутового розсіяння Рентгенових променів досліджено структуру полімерної аморфної системи на основі алифатичного епоксидного олігомеру та солі перхлорату літію. Встановлено координаційну взаємодію між катіонами Літію та етерними атомами Оксигену полімерного ланцюга. При збільшенні вмісту солі LiClO_4 в об'ємі епоксидного полімеру має місце зміщення в область більших кутів розсіяння аморфного гало при $2\theta_m \approx 20,0^\circ$, яке характеризує близький порядок фрагментів міжвузлових молекулярних ланок ДЕГ-1 та зменшення бреггівської відстані між цими молекулярними ланками.

A structure of amorphous polymer systems based on aliphatic epoxy oligomers and lithium perchlorate salt are studied by methods of IR spectroscopy and wide-angle X-ray scattering. As established, there is a coordinating interaction between lithium cations and ether oxygen atoms of polymer chains. Gradual increasing of the salt LiClO_4 content within the bulk of epoxy resin leads to a displacement of the amorphous halo at $2\theta_m \approx 20.0^\circ$ to wide-angle scattering range that characterizes both the short-range order of fragments of the DEG-1 interstitial molecular segments and the decrease of the Bragg distance between these molecular segments.

С помощью методов ИК-спектроскопии и широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей исследована структура полимерной аморфной системы на основе алифатического эпоксидного олигомера и соли перхлората лития. Установлено координационное взаимодействие между катионами лития и эфирными атомами кислорода в полимерной цепи. При увеличении содержания соли LiClO_4 в объёме эпоксидного полимера имеет место смещение в область больших углов рассеяния аморфного гало при $2\theta_m \approx 20,0^\circ$, которое характеризует ближний порядок фрагментов межвузельных молекулярных звеньев ДЕГ-1 и уменьшение брегговского расстояния между этими молекулярными звеньями.

Ключові слова: полімер, аморфна система, структура, комплекси, йон-дипольна взаємодія.

Key words: polymer, amorphous system, structure, complexes, ion-dipole interaction.

Ключевые слова: полимер, аморфная система, структура, комплексы, ион-дипольное взаимодействие.

(Отримано 29 листопада 2016 р.)

1. ВСТУП

Розробка нових твердих полімерних електролітів (ТПЕ) була і залишається важливим напрямом хімії високомолекулярних сполук, оскільки досі не досягнуто оптимальне співвідношення між високими показниками йонної провідності і технологічності матеріалу [1]. Це пояснює необхідність пошуку нових більш ефективних типів електролітів для розширення сфери їх застосування в різних електрохімічних пристроях [2]. Порівняно з аналогами ТПЕ мають суттєві переваги, до яких належать хороша сумісність з електродами, відсутність витоку (no leakage), низький саморозряд батарей, простота виробництва в найрізноманітніших формах і розмірах, гнучкість та можливість пристосовуватися до змін форми при зарядно-розрядних циклах [1–4].

Тверді полімерні електроліти здебільшого складаються з солі, попередньо розчиненої в олігомері, який, своєю чергою, формує тверду матрицю з йонною провідністю [3, 5–7]. Додавання солі до полімеру забезпечує наявність джерела йонів і сприяє їхньому руху вздовж полімерного ланцюга, що відіграє вирішальну роль у процесі переносу заряду в полімерних електролітах [8]. Серед матеріалів, які використовуються для створення ТПЕ, найліпше вивчено поліетиленоксид (ПЕО). Це пов'язано з ефективністю координування йонів металів у ньому завдяки орієнтації й оптимальним відстаням між етерними атомами Оксигену в ланцюгах ПЕО [6]. Дослідження показали, що в системах на основі поліетиленоксиду електропровідність зростає зі збільшенням вмісту солі [3] до певного значення, а потім починає зменшуватися через утворення комплексів йонів, які зменшують кількість носіїв і йонну рухливість заряду [9]. Як відомо, ПЕО має аморфно-кристалічну структуру [9, 10], а рух йонів здійснюється переважно в аморфних областях полімеру під час сегментального руху полімерних ланцюгів вище температури склування [6, 8]. Тому ПЕО характеризується низькою йонною провідністю за кімнатної температури, що зумовлено наявністю високої кристалічної фази [10, 11].

Для практичного застосування твердий поліелектроліт повинен

мати певний комплекс властивостей, таких як аморфність, наявність етерного Оксигену в структурі, низька температура склування, механічна міцність і здатність до формування тонких плівок або гранул [3, 5]. На провідність полімерних електролітів визначально впливають йонна концентрація і рухливість йонів [10, 11]. Розуміння механізму транспорту йонів у системі є вкрай важливим [4], тому дослідження йон-йонної та йон-полімерної взаємодії представляє великий інтерес [10].

Дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю і поліетиленоксид подібні за структурою полімерного ланцюга, завдяки якій вони здатні сорбувати значну кількість неорганічних солей. Йони літію мають найменший розмір при найбільшому електропозитивному заряді, тому цей метал широко використовується у пристроях зберігання енергії [11].

Метою даної роботи було дослідження впливу перхлорату літію на структуру полімерної системи на основі аліфатичного епоксидного олігомеру.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для створення полімерного композиту використовували епоксидний олігомери, — дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю ДЕГ-1, — та сіль перхлорату літію LiClO_4 , які попередньо сушили при температурі 80°C у вакуумі протягом доби. Після висушування сіль розчиняли в олігомері ДЕГ-1. Одержували розчини ДЕГ-1– LiClO_4 із вмістом солі від 0 до 50 м.ч. на 100 м.ч. ДЕГ-1. Як твердник використано поліетиленполіамін (ПЕПА), вміст якого становив 10 м.ч.

Особливості упорядкованості фрагментів макроланцюгів при трансляції їх в об'ємі полімерних систем на основі епоксидного полімеру і солі перхлорату літію LiClO_4 досліджували методом ширококутового розсіяння Рентгенових променів (МШРРП) з використанням рентгєнівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгєнооптичну схему якого виконано за методом Дебая–Шеррера на проходження первинного пучка крізь досліджуваний зразок полімеру, з використанням CuK_α -випромінєння ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), монохроматизованого Ni-фільтром. Як джерело характеристичного Рентгєнового випромінєння використовували Рентгєнову трубку БСВ27Cu, яка працювала в режимі $U = 30 \text{ кВ}$, $I = 30 \text{ мА}$. Дослідження виконували методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі кутів розсіяння (2θ) від $2,6$ до 40 градусів, час експозиції становив 5 с . Температура проведення досліджень становила $T = 293 \pm 2 \text{ К}$.

ІЧ-спектроскопічні дослідження виконувалися на спектрометрі з Фур'є-перетвором «Тензор-37» виробництва «Брукер Оптік» у

діапазоні хвильових чисел (400–4000) см^{-1} з роздільною здатністю у 4 см^{-1} . У відповідності до паспорту приладу відносна похибка результатів вимірювання становить $< 2\%$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм композитів на основі епоксидного полімеру і солі перхлорату літію LiClO_4 показав, що всі вони є аморфними (рис. 1). Зокрема, епоксидний олігомер ДЕГ-1, затверднення якого виконували поліетиленполіаміном (ПЕПА), характеризується близьким упорядкуванням при трансляції в просторі фрагментів його міжвузлових молекулярних ланок. Про це свідчить прояв на його дифрактограмі одного дифракційного максимуму дифузного (виходячи з його кутової напівширини) типу (аморфного гало), кутове положення ($2\theta_m$) якого становить близько $20,0^\circ$ [12]. Середня величина періоду (d) близького упорядкування міжвузлових молекулярних ланок ДЕГ при розміщенні їх у просторі (в об'ємі полімеру), згідно з Брегговим рівнянням:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

де λ — довжина хвилі характеристичного Рентгенового випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ для CuK_α -випромінювання), становить $4,44 \text{ \AA}$.

Разом з тим, введення солі LiClO_4 , яка має кристалічну структуру, в об'єм епоксидного полімеру в кількості 5 м.ч. супроводжується зміною дифракційної картини. Про це свідчить прояв ледь помітного дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 12,2^\circ$ на

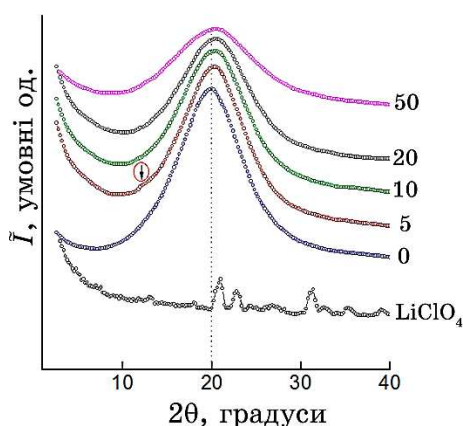


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми солі LiClO_4 та епоксидного полімеру з різним вмістом солі перхлорату літію.¹

фоні аморфного гало, яке має кутове положення, аналогічне ДЕГ-1, при $2\theta_m \approx 20,0^\circ$ ($d \approx 4,44 \text{ \AA}$). Цей дифракційний максимум, відповідно до роботи [13], характеризує існування в міжмолекулярному просторі епоксидного полімеру метал-полімерних комплексів донорно-акцепторного типу — в нашому випадку між центральними йонами (Li^+) і етерним Оксигеном епоксидних ланцюгів в міжмолекулярному об'ємі смоли. Виходячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі композиту на основі епоксидного полімеру і 10 м.ч. LiClO_4 , середня бреггівська відстань d між молекулярними ланками, координованими катіонами Li^+ , складає $7,25 \text{ \AA}$.

При послідовному збільшенні вмісту солі LiClO_4 в об'ємі епоксидного полімеру від 5 до 50 м.ч. має місце зміщення в область більших кутів розсіяння аморфного гало при $2\theta_m \approx 20,0^\circ$, яке характеризує близький порядок фрагментів міжвузлових молекулярних ланок ДЕГ-1. Це вказує на тенденцію до зменшення бреггівської відстані між цими молекулярними ланками (табл. 1).

На рисунку 2 наведено інфрачервоні спектри сполук LiClO_4 , ДЕГ-1 і ПЕПА, а в табл. 2 представлено співвіднесення основних смуг поглинання у ІЧ-спектрах зазначених сполук до певних груп. Смуги поглинання для LiClO_4 інтерпретовано відповідно до робіт [14, 15], а для ДЕГ-1 і ПЕПА — згідно з [16].

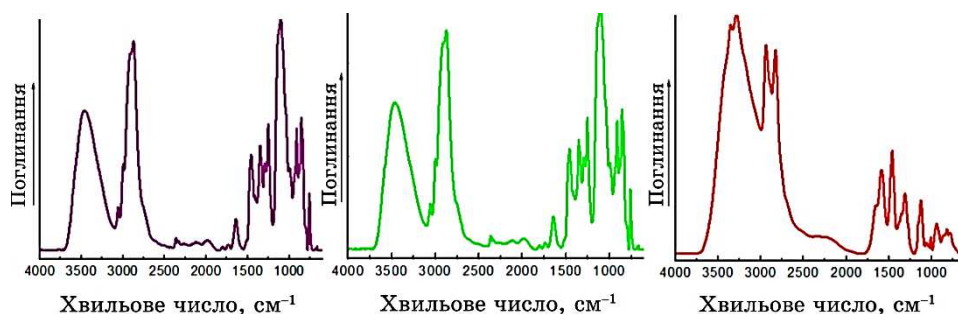


Рис. 2. ІЧ-спектри LiClO_4 (а), ДЕГ (б) і ПЕПА (в).²

ТАБЛИЦЯ 1. Бреггівська відстань між молекулярними ланками композитів.³

Вміст LiClO_4 , м.ч.	$2\theta_m$, град.	d , \AA
0	20,0	4,44
5	20,2	4,39
10	20,4	4,35
20	20,4	4,35
50	20,6	4,30

ТАБЛИЦА 2. Інтерпретація смуг поглинання в ІЧ-спектрах LiClO_4 , ДЕГ-1 і ПЕПА.⁴

LiClO_4		ДЕГ-1		ПЕПА	
Частота, см^{-1}	Група, тип коливання	Частота, см^{-1}	Група, тип коливання	Частота, см^{-1}	Група, тип коливання
3100–3600	–ОН, ν (вода)	3100–3600	–ОН, ν	3100–3600	$\text{NH}_2 + \text{NH}$, ν
1637	LiClO_4	2914	$-\text{CH}_2-$, ν_{asym}	2941	$-\text{CH}_2-$, ν_{asym}
1086, 1113, 1146	ClO_4^- , ν_{asym}	2872	$-\text{CH}_2-$, ν_{sym}	2827	$-\text{CH}_2-$, ν_{sym}
941	ClO_4^- , ν_{sym}	1458	$-\text{CH}_2-$, δ	1641, 1585	$\text{NH}_2 + \text{NH}$, δ
627	ClO_4^- (не зв'язаний з Li^+)	1352	CH_2- , δ	1462	CH_2- , δ
—	—	1253	Епоксигрупа, ν_{sym}	1310	CH_2- , δ
—	—	1105	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ν	1124	$\text{C}-\text{N}-\text{C}$, ν
—	—	910, 856	Епоксигрупа, ν_{asym}	—	—

Примітка: ν — валентні коливання; ν_{sym} і ν_{asym} — валентні симетричні і асиметричні коливання; δ — деформаційні коливання.

Відсутність інтенсивних смуг поглинання в ІЧ-спектрі зразка ДЕГ-1-ПЕПА без вмісту солі (рис. 3), характерних для епоксидного кільця, свідчать про проходження реакції затверднення, ймовірно, з повною конверсією. Зазначені смуги поглинання відсутні і в ІЧ-спектрах зразків, затверднених з 5–50 м.ч. LiClO_4 (рис. 3). Зі збільшенням вмісту перхлорату літію смуги поглинання в ІЧ спектрах зразків в діапазонах $1300\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ і $1000\text{--}1190\text{ см}^{-1}$, що відповідають коливанням $\text{--CH}_2\text{--}$ і (C–O–C- і C–NC-) груп відповідно, розширюються і зміщуються в низькочастотну область.

З літературних даних відомо, що це пов'язано з підвищенням утворення координаційних зв'язків за участю йонів Li^+ і ClO_4^- [17, 18]. Відомо, що катіон Li^+ легко утворює комплекси з ефірним зв'язком поліетиленоксиду [14, 15, 18–21], а також з поліамінами [22]. Смуга поглинання при 1637 см^{-1} в ІЧ-спектрі LiClO_4 вказує на

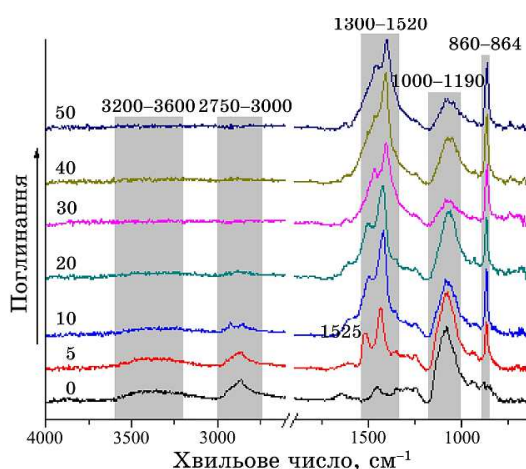


Рис. 3. ІЧ-спектри (в плівках) зразків композиційного матеріалу з різним вмістом солі перхлорату літію (м.ч.).⁵

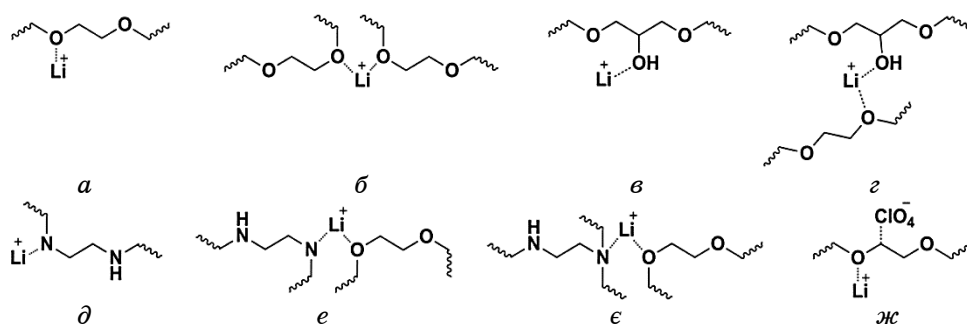


Рис. 4. Схеми можливих комплексів в системі ДЕГ-1/ПЕПА/ LiClO_4 .⁶

його недисоційований стан (табл. 2) [14, 15]. Відзначимо, що в ІЧ спектрах зразків 5–50 м.ч. солі дана смуга відсутня, що свідчить про те, що в чистому (недисоційованому) вигляді LiClO_4 в цих системах відсутній. Виходячи з цього, на рис. 4 представлено можливі варіанти йон-дипольних взаємодій йона Li^+ з ефірним зв'язком фрагменту ланцюга ДЕГ-1 і ОН-групою розкритого епоксидного циклу ДЕГ-1 (рис. 4 а, з), а також з вторинною аміногрупою ПЕПА (рис. 4, д), з вторинною або третинною аміногрупами і етерним зв'язком одночасно (рис. 4, е, є). Як приклад координованого йона ClO_4^- , на рис. 4, ж представлена схема взаємодії зазначеного аніону з позитивно зарядженим атомом Карбону, який знаходиться поруч з електронегативним атомом Оксигену.

Відзначимо, що з додаванням 5 м.ч. солі LiClO_4 при затвердненні в його ІЧ-спектрі з'являється нова смуга поглинання при 864 см^{-1} , яка зберігається і в наступних зразках. З огляду на те, що смуги поглинання більшості комплексів металів знаходяться в низькочастотній області [23], очевидно, що ця смуга поглинання пов'язана з утворенням комплексу за участі солі. Взаємодія поліетиленоксиду і перхлорату літію досить широко вивчено в літературі, і в представлених в ній ІЧ-спектрах смуга поглинання близько 860 см^{-1} відсутня [14, 15, 18–21]. Ймовірно, дана смуга відноситься до утворення літійового амінокомплексу, наявність якого впливає і на коливання метиленових груп які знаходяться поруч. Останнє підтверджується появою нової смуги поглинання в ІЧ-спектрі 5 м.ч. при 1525 см^{-1} (рис. 3), яка, зі збільшенням вмісту LiClO_4 аж до 50 м.ч. в системі, зміщується в низькочастотну область. Як згадувалося вище, це пов'язано зі збільшенням

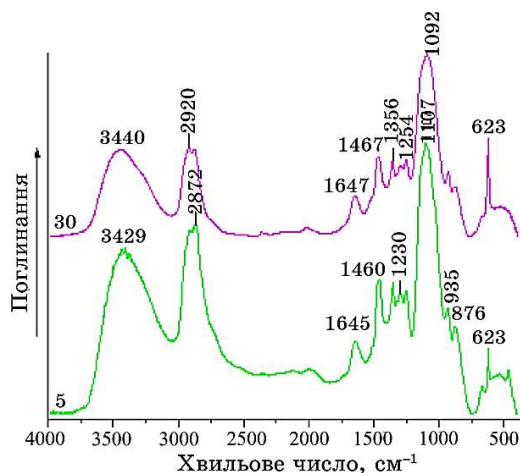


Рис. 5. ІЧ-спектри (в таблетках з KBr) полімерних зразків з 5 та 30 м.ч. солі.⁷

числа координаційних зв'язків [17].

Відзначимо, що при перетиранні плівкових зразків із перхлоратом літію в порошок і зняття ІЧ-спектрів в таблетках KBr, описані вище смуги поглинання (при $\leq 1525 \text{ см}^{-1}$ і $860\text{--}864 \text{ см}^{-1}$) відсутні, що є додатковим доказом координаційної природи зазначених смуг. Для прикладу, на рис. 5 зображено ІЧ-спектри зразків з масовими частинами солі 5 та 30.

Відомо, що зі збільшенням кількості LiClO_4 в полімерних системах і, відповідно, підвищенням кількості координаційних зв'язків рухливість макромолекулярних ланцюгів зменшується [19]. Як видно з ІЧ-спектрів на рис. 3, це спостерігається поступовим зниженням інтенсивності смуг поглинання, пов'язаних з валентними коливаннями ОН-, NH- і $-\text{CH}_2-$ -груп. При руйнуванні координаційних зв'язків зазначені валентні зв'язки чітко проявляються (рис. 5).

Крім координаційних зв'язків, слід вказати на інші важливі фактори, які впливають на структуру одержаних систем. В присутності LiClO_4 реакція між ДЕГ-1 і ПЕПА, очевидно, відбувається швидше та більш повно, оскільки, як відомо, LiClO_4 є ефективним каталізатором амінолізу оксиранового кільця [24]. Іншим ймовірним структуроутворювальним чинником є утворення сітки водневих зв'язків, в тому числі і за участю йона ClO_4^- [21].

Слід зазначити, що для спрощення на рис. 4 наведено комплекси йонів Li^+ з максимальним координаційним числом 2. Хоча відомо, що координаційне число йонів Li^+ може сягати 8 [22], а завдяки малому радіусу ($0,6 \text{ \AA}$), йони Li^+ дуже рухливі і легко як утворюють, так і руйнують комплекси [20, 22]. Саме у зв'язку з цим чітко визначити будову комплексів за участю перхлорату літію, які утворюються в процесі реакції затверднення, допоки неможливо.

4. ВИСНОВКИ

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм композитів на основі епоксидного полімеру і солі перхлорату літію LiClO_4 показав, що всі вони є аморфними. Введення солі LiClO_4 в об'єм епоксидного полімеру супроводжується появою дифракційного максимуму дифузного типу при $2\theta_m \approx 12,2^\circ$ низької інтенсивності на фоні аморфного гало, що характеризує існування в міжмолекулярному просторі композиту метал-полімерних комплексів донорно-акцепторного типу між центральними йонами Li^+ і лігандами. Представлено можливі варіанти йон-дипольних взаємодій йона Li^+ з ефірним зв'язком фрагменту ланцюга ДЕГ-1 і ОН-групою розкритого епоксидного циклу ДЕГ, з вторинною або третинною аміногрупами і етерним зв'язком одночасно.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. Mara et al., *Electrochimica Acta*, **53**: 1503 (2007).
2. M. N. Chai and M. I. N. Isa, *IJATER*, **2**: 36 (2012).
3. I. Suriani and R. J. Mohd, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**: 2596 (2012).
4. Z. Ahmad and M. I. N. Isa, *IJLRST*, **1**: 70 (2012).
5. G. O. Machado, R. E. Prud'homme, and A. Pawlicka, *e-Polymers*, **115**: 1 (2007).
6. N. K. Karan, D. K. Pradhan, R. Thomas et al., *Solid State Ionics*, **179**: 689 (2008).
7. J. L. Kyung, W. K. Yong, Joo et al., *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, **45**: 3181 (2007).
8. A. Dey, S. Karan, and S. K. De, *Solid State Communications*, **149**: 1282 (2009).
9. K. Kesavan, Ch. M. Mathew, S. Rajendran et al., *Brazilian Journal of Physics*, **45**: 19 (2015).
10. S. Das and A. Ghosh, *AIP Advances*, **5**: 027125 (2015).
11. Y. Zhang, J. Li, H. Huo et al., *Journal of Applied Polymer Science*, **123**: 1935 (2012).
12. L. Matkovska, M. Iurzhenko, Ye. Mamunya et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 674 (2014).
13. V. Demchenko, V. Shtompel', and S. Riabov, *Europ. Polym. J.*, **75**: 310 (2016).
14. L. H. Sim, S. N. Gan, C. H. Chan et al., *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **76**: 287 (2010).
15. S. Abarna and G. Hirankumar, *Int. J. ChemTech Res.*, **6**: 5161 (2014).
16. L. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules* (Foreign Lit. Pub. House: 1993).
17. S. Selvasekarapandian, R. Baskaran, O. Kamishima et al., *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **65**: 1234 (2006).
18. Є. П. Мамуня, М. В. Юрженко, Є. В. Лебедєв та ін., *Електроактивні полімерні матеріали* (Київ: Альфа-Реклама: 2013); Ye. P. Mamunya, M. V. Iurzhenko, Ye. V. Lebedev et al., *Electroactive Polymer Materials* (Kyiv: Alpha-Reklama: 2013) (in Ukrainian).
19. C. Y. Chiu, H. W. Chen, S. W. Kuo et al., *Macromolecules*, **37**: 8424 (2004).
20. S. K. Fullerton-Shirey and J. K. Maranas, *Macromolecules*, **42**: 2142 (2009).
21. P. L. Kuo, W. J. Liang, and T. Y. Chen, *Polymer*, **44**: 2957 (2003).
22. U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw et al., *Chemical Reviews*, **91**: 137 (1991).
23. K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley & Sons, Ltd.: 1986).
24. M. Chini, P. Crotti, and F. Macchia, *Tetrahedron Letters*, **31**: 4661 (1990).

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
Kharkivske Shosse, 48,
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1 The wide-angle X-ray scattering of the LiClO₄ salt and epoxy polymers with a different lithium perchlorate salt content.

² Fig. 2. The IR spectra of the LiClO₄ salt (a), DEG-1 (б) and PEPA (в).

³ TABLE 1. The Bragg distance between the molecular segments of composites.

⁴ TABLE 2. Interpretation of the absorption bands of IR spectra of the LiClO₄ salt, DEG-1 and PEPA.

⁵ Fig. 3. The IR spectra (for films) of the composites with a different lithium perchlorate salt content (phr.).

⁶ Fig. 4. Schemes of possible complexes in the DEG-1/PEPA/LiClO₄ system.

⁷ Fig. 5. The IR spectra (for the KBr tablets) of the composites with 5 and 30 phr. salt content.