



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102372849 A

(43) 申请公布日 2012.03.14

(21) 申请号 201010248562.X

*C08J 3/24* (2006.01)

(22) 申请日 2010.08.09

*H01M 10/0565* (2010.01)

(71) 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道  
比克工业园

(72) 发明人 林建

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有  
限公司 44281

代理人 罗瑶

(51) Int. Cl.

*C08G 65/22* (2006.01)

*C08G 65/18* (2006.01)

*C08G 65/20* (2006.01)

*C08G 65/331* (2006.01)

*C08G 65/24* (2006.01)

*C08L 71/02* (2006.01)

*C08L 71/03* (2006.01)

*C08J 3/28* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

梳状聚合物、电解质材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种梳状聚合物、电解质材料及其制备方法,该电解质材料包括聚合物基体和锂盐,聚合物基体为所述梳状聚合物,包括主链重复单元和侧链重复单元,所述主链重复单元包括氧化丙烯单元,所述侧链重复单元为氧化丙烯单元。本发明通过在聚合物基体引入链柔顺性极佳的聚氧化丙烯为主链,增加了聚合物链段的运动,在侧链引入不同长度的聚氧化丙烯,制得梳状聚合物大分子,提高了固体电解质的电导率,并通过辐射交联,改善了电解质的机械力学性能。

1. 一种梳状聚合物,包括主链重复单元和侧链重复单元,其特征在于:所述主链重复单元包括氧化丙烯单元,所述侧链重复单元为氧化丙烯单元。

2. 根据权利要求1所述的一种梳状聚合物,其特征在于:所述主链重复单元还包括氧杂环丁烷单元和/或四氢呋喃单元。

3. 根据权利要求1所述的一种梳状聚合物,其特征在于:所述侧链连接于主链重复单元中的氧化丙烯单元上。

4. 根据权利要求3所述的一种梳状聚合物,其特征在于:所述主链重复单元为氧化丙烯单元,或者所述主链重复单元由氧化丙烯单元以及氧杂环丁烷单元、四氢呋喃单元两者中的至少一种组成。

5. 根据权利要求1-4任意一项所述的一种梳状聚合物,其特征在于:所述侧链长度为1~15个重复单元。

6. 根据权利要求5所述的一种梳状聚合物,其特征在于:所述侧链长度为3~5个重复单元。

7. 根据权利要求3或4所述的一种梳状聚合物,其特征在于:在所述主链重复单元中,连接有侧链的重复单元与主链所有重复单元的摩尔比为1:1-1:10。

8. 根据权利要求7所述的一种梳状聚合物,其特征在于:在所述主链重复单元中,连接有侧链的重复单元与主链所有重复单元的摩尔比为1:1~1:5。

9. 一种聚合物电解质材料,包括聚合物基体和锂盐,其特征在于:所述聚合物基体为权利要求1~8任意一项所述的梳状聚合物。

10. 根据权利要求9所述的一种聚合物电解质材料,其特征在于:所述锂盐的重量份为聚合物基体重量份的1%~120%。

11. 根据权利要求10所述的一种聚合物电解质材料,其特征在于:所述锂盐的重量份为聚合物基体重量份的5%~80%。

12. 根据权利要求9~11任意一项所述的一种聚合物电解质材料,其特征在于:所述锂盐包括LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>中的至少一种。

13. 权利要求1~8任意一项所述的梳状聚合物的制备方法,所述方法包括:

先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与聚氧化丙烯进行取代反应制备3,3-二(聚氧化丙烯)氧杂环丁烷大分子单体,再将所得的该大分子单体开环均聚;或者

先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与聚氧化丙烯进行取代反应制备3,3-二(聚氧化丙烯)氧杂环丁烷大分子单体,再将所得的该大分子单体与氧杂环丁烷和/或四氢呋喃共聚;或者

先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷开环均聚,得到的聚合物再与聚氧化丙烯进行取代反应制备侧链含有氧化丙烯重复单元的梳状聚合物;或者

先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与氧杂环丁烷和/或四氢呋喃共聚,得到的聚合物再与聚氧化丙烯进行取代反应制备侧链含有氧化丙烯重复单元的梳状聚合物。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于:所述取代反应于pH值不低于13.5的强碱性条件下进行。

15. 权利要求9~12任意一项所述的聚合物电解质材料的制备方法,所述方法包括,

1) 将聚合物基体与锂盐、溶剂混合均匀;

- 2) 将步骤 1) 中的混合溶液浇注到模具中,干燥后得到聚合物电解质;
  - 3) 将步骤 2) 得到聚合物电解质经伽马射线或紫外线辐射交联,得到固态聚合物电解质。
16. 根据权利要求 15 所述的制备方法,其特征在于:所述聚合物基体采用权利要求 13 所述的制备方法制备得到。

## 梳状聚合物、电解质材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物,具体是涉及一种用于高性能固体锂电池的梳状聚合物电解质材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 液态电解质是目前锂离子二次电池应用的主流电解液,主要优点是电导率高(室温电导率为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm);然而,液态电解液容易挥发,且安全性问题也一直是其诟病,存在燃烧甚至爆炸的安全隐患。凝胶聚合物电解质由于内含大量的液态电解液,虽然电导率较高,尺寸稳定性较好,但与液态电解质类似,安全性仍然欠佳。随着锂离子电池技术的快速发展以及市场需求的多样性,人们对其提出了更高要求,例如更薄、更轻、外形更多样化、更高的体积能量密度和质量能量密度、更高的安全性等,人们寄希望于固态电解质的应用。固体聚合物电解质(Solid Polymer Electrolytes,SPE)具有质轻、粘弹性好、易成膜、热稳定性好等特点,可满足锂离子电池较多方面的要求。

[0003] 线性聚氧化乙烯(简称PEO)是研究最早且最为广泛的聚合物电解质基质材料,但PEO由于室温下具有高结晶性使PEO-碱金属盐络合物体系的电导率极低(室温下约为 $10^{-8}$ S/cm),限制了其实际应用。通过聚合物改性,不同单体共聚、不同聚合物共混、聚合物交联、生成支化和梳状聚合物等手段破坏聚合物链节的规整性来提高聚合物电解质电导率,国内外有许多报道和专利申请。然而,这些聚合物的电导率只有 $10^{-5}$ S/cm级别,还达不到实际应用的要求。Buriez等比较了甲氧基链接的聚氧化乙烯(400分子量,非结晶),3种不同的梳状聚合物:聚乙烯醚(PVEx),聚环氧醚(PEPEX)和聚乙烯苯醚(PVBEx)(其侧链均为带7个重复单元的聚氧化乙烯,因此主链的化学结构对电导率的影响可最小化),发现其电导率差别不大。这些实验说明了以聚氧化乙烯做基体的聚合物对电导率的提升存在着限制【O. Buriez, Y. B. Han, J. Hou, J. B. Kerr, J. Qiao, S. E. Sloop, M. M. Tian, S. G. Wang, J. PowerSources, 2000, 89(2), 149】。对其它聚醚做基体的聚合物电解质的研究应运而生。Goulart和Abraham发现直链聚(1,3-二氧五环)与 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiClO}_4$ 络合后其室温电导率为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ S/cm,显著高于直链聚氧化乙烯。聚四氢呋喃/ $\text{LiClO}_4$ 电解质室温电导率也达到 $1.9 \times 10^{-6}$ S/cm,其锂离子传导数为0.6,比聚氧化乙烯( $< 0.2$ )高出很多【G. Goulart, S. Sylla, J. Y. Sanchez, M. Armand, Proc. Second Int. Symposium on Polymer Electrolytes, Italy, Sienna, 1989, p. 43; M. Alamgir, R. D. Moulton, K. M. Abraham, Electrochim. Acta., 1991, 36(5/6), 773】。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种具有良好机械强度且导电率高的梳状聚合物。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种以上述梳状聚合物为基体的电解质材料。

[0006] 本发明的再一目的在于提供上述梳状聚合物以及电解质材料的制备方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0008] 本发明公开了一种梳状聚合物,包括主链重复单元和侧链重复单元,所述主链重复单元包括氧化丙烯单元,所述侧链重复单元为氧化丙烯单元。

[0009] 在本发明具体的实施方式中,所述主链重复单元还包括氧杂环丁烷单元和/或四氢呋喃单元。优选的,所述主链重复单元为氧化丙烯单元,或者所述主链重复单元由氧化丙烯单元以及氧杂环丁烷单元、四氢呋喃单元两者中的至少一种组成。

[0010] 所述侧链连接于主链重复单元中的氧化丙烯单元上。

[0011] 所述侧链长度为1~15个重复单元,优选为3~5个重复单元。

[0012] 在所述主链重复单元中,连接有侧链的重复单元与主链所有重复单元的摩尔比为1:1-1:10,优选为1:1-1:5。

[0013] 所述聚合物基体是完全非晶的聚合物。

[0014] 本发明还公开了一种聚合物电解质材料,包括聚合物基体和锂盐,所述聚合物基体为上述的梳状聚合物。

[0015] 所述锂盐的重量份为聚合物基体重量份的1%~120%,优选为5%~80%。

[0016] 所述锂盐包括LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiSOCF<sub>3</sub>中的一种或多种。

[0017] 本发明进一步公开了上述梳状聚合物的制备方法,所述方法包括:

[0018] 先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与不同长度的聚氧化丙烯进行取代反应制备3,3-二(聚氧化丙烯)氧杂环丁烷大分子单体,再将所得的该大分子单体开环均聚;或者

[0019] 先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与不同长度的聚氧化丙烯进行取代反应制备3,3-二(聚氧化丙烯)氧杂环丁烷大分子单体,再将所得的该大分子单体与氧杂环丁烷和/或四氢呋喃共聚;或者

[0020] 先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷开环均聚,得到的聚合物再与不同长度的聚氧化丙烯进行取代反应制备侧链含有氧化丙烯重复单元的梳状聚合物;或者

[0021] 先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与氧杂环丁烷和/或四氢呋喃共聚,得到的聚合物再与不同长度的聚氧化丙烯进行取代反应制备侧链含有氧化丙烯重复单元的梳状聚合物。

[0022] 所述取代反应于pH值不低于13.5的强碱性条件下进行。

[0023] 本发明还公开了上述聚合物电解质材料的制备方法,所述方法包括,

[0024] 1) 将聚合物基体与锂盐、溶剂混合均匀;

[0025] 2) 将步骤1)中的混合溶液浇注到模具中,干燥后得到聚合物电解质;

[0026] 3) 将步骤2)得到聚合物电解质经伽马射线或紫外线辐射交联,得到固态聚合物电解质。

[0027] 上述步骤1)中,制备聚合物电解质所用的溶剂可以是乙腈、丙酮、二氯甲烷、氯仿、 $\gamma$ -丁内酯等,优选乙腈;溶剂用量是聚合物基体重量的100~1000%,更优选的用量为300~500%。

[0028] 步骤2)中将混合溶液浇到支持基体上或任意形状的模具中,在真空中50~100℃温度下干燥,优选的干燥温度是50℃,即得到聚合物电解质。

[0029] 步骤3)中,通过将所得聚合物电解质经<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 射线辐射交联,或紫外线辐射交联,

优选紫外线辐射交联,即可得固态聚合物电解质,从而获得良好的机械力学性能。未交联的聚合物电解质也可以与高分子量(大于 $1 \times 10^6$ )的聚氧化乙烯共混从而提高电解质材料的机械性能。

[0030] 所述聚合物基体采用上述梳状聚合物的制备方法制备得到。

[0031] 由于采用了以上技术方案,使本发明具备的有益效果在于:

[0032] 1. 本发明的电解质材料,其聚合物基体通过引入链柔顺性极佳的聚氧化丙烯为主链,增加聚合物链段的运动,在侧链也引入不同长度的聚氧化丙烯,进一步增强其链段的运动性,制得梳状聚合物,提高了固体电解质的电导率,室温电导率最高可达 $2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ , $60^\circ\text{C}$ 下电导率达 $3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ,并通过辐射交联,使得成膜和机械力学性能良好,是一种具有积极的实用价值的高分子固体电解质材料,可以应用在二次锂电池、超级电容器、离子传感器、电致变色显示器件等电化学器件中。

[0033] 2. 本发明提出的全固态电解质可以与金属锂匹配,提高了负极材料的容量;不存在液态或凝胶态的有机溶剂,在高温环境下不存在安全隐患,应用在锂电池中可同时起到电解质和隔膜的双重作用。

### 具体实施方式

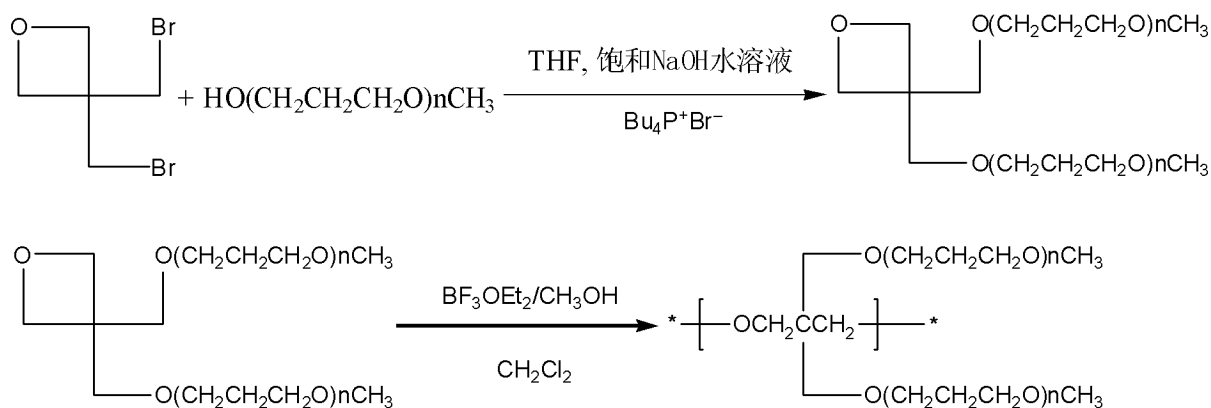
[0034] 本发明电解质材料中作为聚合物基体的梳状聚合物,可以通过以下方法一制备:先将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与不同长度的聚氧化丙烯在强碱性条件下反应,再将所得的大分子单体开环均聚得到主链重复单元和侧链重复单元均为氧化丙烯的聚合物基体。如,具体可以通过以下步骤得到:

[0035] (11) 将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷、四丁基溴化磷、不同长度的聚氧化丙烯醇、四氢呋喃在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液的三口烧瓶中,于 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 氮气保护下搅拌反应,优选的反应温度为 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 。总共反应 $8 \sim 12$ 小时。离心除去固体物质,加入蒸馏水。将混合溶液加热到 $90^\circ\text{C}$ ,搜集所沉淀油状物3,3-二(聚氧化丙烯)氧杂环丁烷并真空干燥。

[0036] (12) 将助引发剂三氟化硼乙醚、引发剂甲醇和溶剂二氯甲烷加入干燥的三口烧瓶中,在低温下( $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ )混合均匀。然后缓慢加入步骤(11)所得的3,3-二(聚氧化丙烯)氧杂环丁烷与二氯甲烷的混合物(加入速度: $0.1 \sim 1 \text{mL/min}$ )。反应时间根据反应量大小决定。所得均聚物用碳酸氢钠水溶液中和,石油醚沉淀聚合物,反复溶解-沉淀两次,旋蒸出溶剂,产物于 $70^\circ\text{C}$ 下真空干燥24h。

[0037] 上述步骤可以用以下反应式一表示:

[0038]



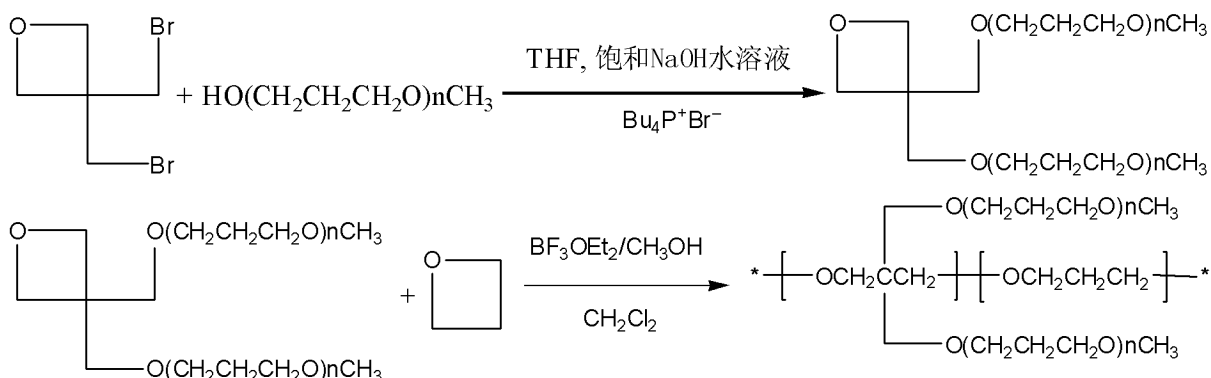
[0039] 本发明电解质材料中作为聚合物基体的梳状聚合物,也可以通过以下方法二制备:将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与不同长度的聚氧化丙烯醇在强碱性条件下反应,再将所得的大分子单体与氧杂环丁烷或四氢呋喃共聚得到主链重复单元包括氧化丙烯或氧化丁烯、侧链重复单元为氧化丙烯的聚合物基体。如,具体可以通过以下步骤得到:

[0040] (21) 将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷、四丁基溴化磷、不同长度的聚氧化丙烯醇、四氢呋喃在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液的三口烧瓶中,于25~60℃氮气保护下搅拌反应,优选的反应温度为40~60℃。总共反应8~12小时。离心除去固体物质,加入蒸馏水。将混合溶液加热到90℃,搜集所沉淀油状物并真空干燥。

[0041] (22) 将助引发剂三氟化硼乙醚、引发剂甲醇和溶剂二氯甲烷加入干燥的三口烧瓶中,在低温下(-5~5℃)混合均匀。然后缓慢加入氧杂环丁烷(或四氢呋喃)、步骤(21)所得的3,3-二(聚氧化丙烯)氧杂环丁烷和二氯甲烷的混合物(加入速度:0.1~1mL/min)。反应时间根据反应量大小决定。所得无规共聚物用碳酸氢钠水溶液中和,石油醚沉淀聚合物,反复溶解-沉淀两次,旋蒸出溶剂,产物于70℃下真空干燥24h。

[0042] 上述步骤可以用以下反应式二表示:

[0043]



[0044] 本发明电解质材料中作为聚合物基体的梳状聚合物,也可以通过以下方法三制备:将3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷开环均聚,再与不同长度的聚氧化丙烯醇反应,得到主链重复单元和侧链重复单元均为氧化丙烯的聚合物基体。如,具体可以通过以下步骤得到:

[0045] (31) 将三溴新戊醇、氢氧化钠、甲醇和水在圆底烧瓶中混合均匀,于25~60℃氮气保护下搅拌反应,优选的反应温度为50~60℃,总共反应1~3小时后。过滤除去生成的NaBr,旋蒸出溶剂,产物于60~80℃下减压蒸馏得到无色油状物3,3-二(溴甲基)氧

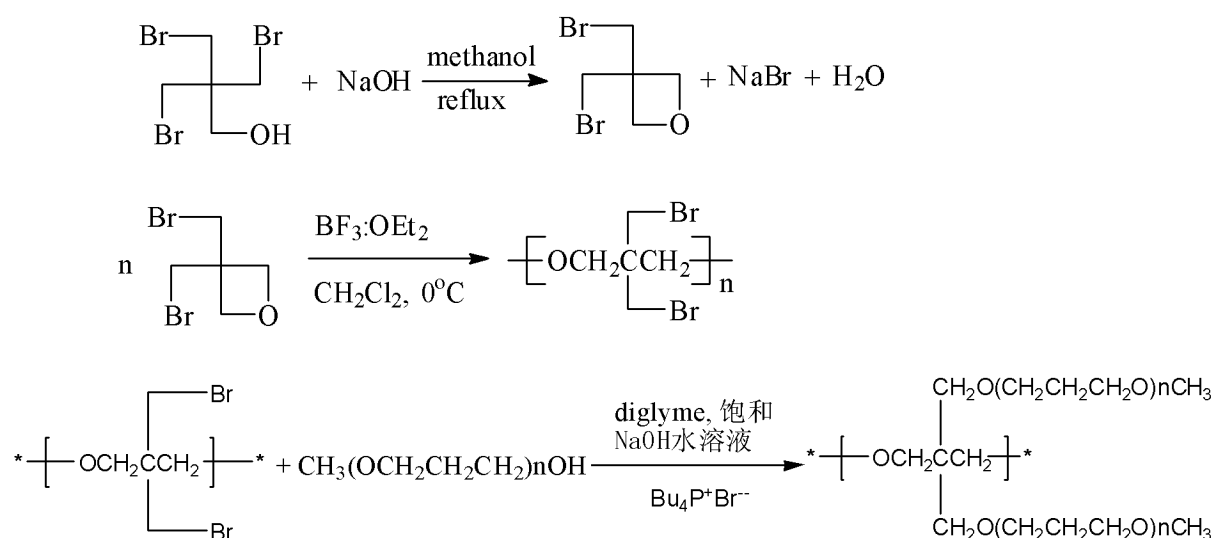
杂环丁烷。

[0046] (32) 将步骤 (31) 所得 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷和二氯甲烷溶剂加入干燥的三口烧瓶中,在低温下(-5~5℃)混合均匀。快速注入三氟化硼乙醚引发剂。反应剧烈进行,几分钟内得到白色固态聚[3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷]。所得聚合物先后用氯仿和碳酸氢钠水溶液洗涤,然后真空干燥。

[0047] (33) 将 (32) 所得聚[3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷]、四丁基溴化磷、不同长度的聚氧化丙烯醇、二乙二醇二甲醚在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液的三口烧瓶中,于 25~120℃氮气保护下搅拌反应,优选的反应温度为 60~100℃。总共反应 12~16 小时。离心除去固体物质,加入蒸馏水。将混合溶液加热到 90℃,搜集所沉淀聚合物并真空干燥。

[0048] 上述步骤以下反应式三表示:

[0049]



[0050] 本发明中,上述聚合物基体也可以通过以下方法四制备:将 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷与氧杂环丁烷或四氢呋喃共聚,得到的聚合物再与不同长度的聚氧化丙烯醇反应,得到主链重复单元包括氧化丙烯或氧化丁烯、侧链重复单元为氧化丙烯的聚合物基体。如,具体可以通过以下步骤得到:

[0051] (41) 将三溴新戊醇、氢氧化钠、甲醇和水在圆底烧瓶中混合均匀,于 25~60℃氮气保护下搅拌反应,优选的反应温度为 50~60℃,总共反应 1~3 小时后。过滤除去生成的 NaBr,旋蒸出溶剂,产物于 60~80℃下减压蒸馏得到无色油状物 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷。

[0052] (42) 将三氟化硼乙醚和二氯甲烷加入干燥的三口烧瓶中,在低温下(-5~5℃)混合均匀。然后缓慢加入氧杂环丁烷(或四氢呋喃)、步骤 (41) 得到的 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷和二氯甲烷的混合物(加入速度:0.1~1mL/min)。反应时间根据反应量大小决定。所得无规共聚物用碳酸氢钠水溶液中中和,石油醚沉淀聚合物,反复溶解-沉淀两次,旋蒸出溶剂,产物于 70℃下真空干燥 24h。

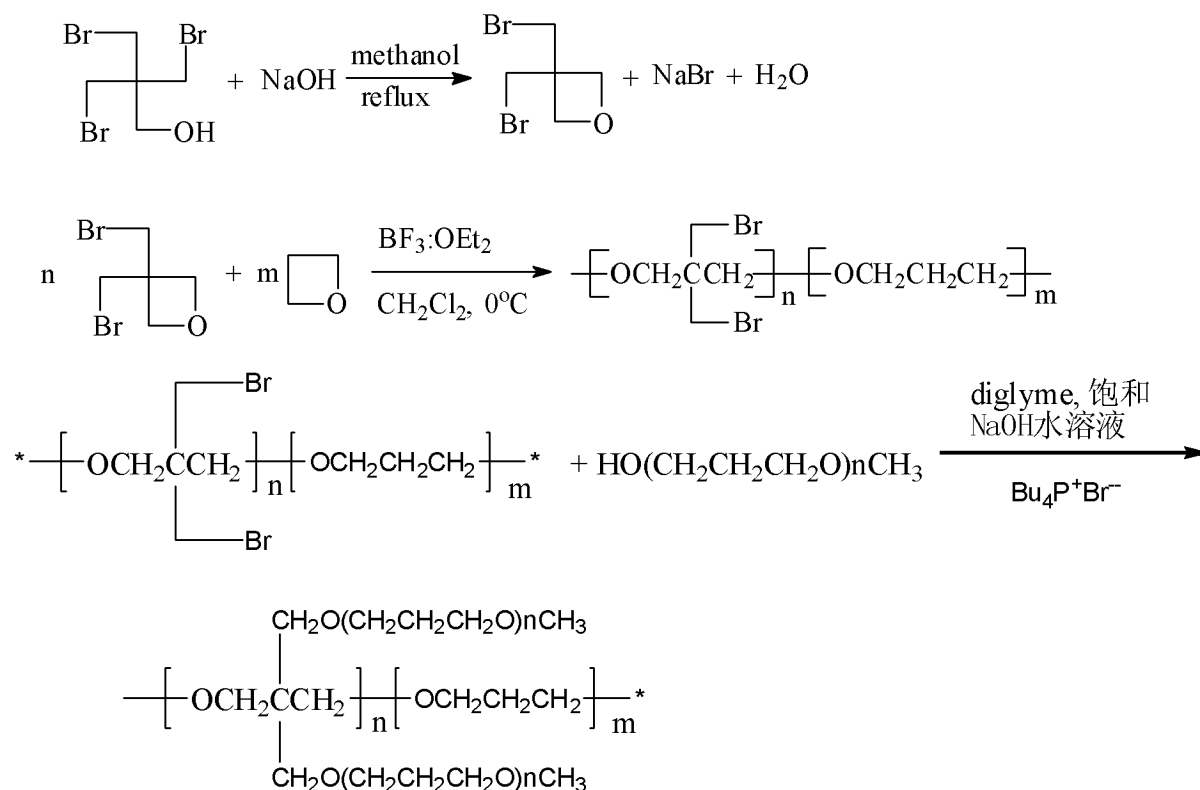
[0053] (44) 将步骤 (42) 所得氧杂环丁烷或(四氢呋喃)和[3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷]的无规共聚物、四丁基溴化磷、不同长度的聚氧化丙烯醇、二乙二醇二甲醚在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液的三口烧瓶中,于 25~120℃氮气保护下搅



拌反应, 优选的反应温度为 60 ~ 100℃。总共反应 12 ~ 16 小时。离心除去固体物质, 加入蒸馏水。将混合溶液加热到 90℃, 搜集所沉淀聚合物并真空干燥。

[0054] 以上过程以反应式四表示如下:

[0055]



[0056] 前面两种制备方法可以直接在氧杂环丁烷上形成大分子单体, 得到 100% 取代的单体, 但由于空间位阻大, 在作为侧链的氧化丙烯单元长度达到 5 个时, 开环聚合变得困难。而后两种方法可以得到较长侧链取代的聚合物。

[0057] 下面通过具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0058] 实施例 1:

[0059] 将 32.5g 三溴新戊醇、4.44g 氢氧化钠、40mL 甲醇和 10mL 水在圆底烧瓶中混合均匀, 于 60℃ 氮气保护下搅拌反应, 反应 1 小时后, 过滤除去生成的 NaBr, 旋蒸出溶剂, 产物于 80℃ 下减压蒸馏 (5mm Hg) 得到无色油状物 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷 (21.5g, 产率 88%)。

[0060] 将 18g 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷和 30mL 二氯甲烷溶剂加入干燥的三口烧瓶中, 在 0℃ 混合均匀。快速注入 15μL 三氟化硼乙醚引发剂。反应剧烈进行, 几分钟内得到白色固态聚 [3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷]。所得聚合物先后用氯仿和碳酸氢钠水溶液洗涤, 然后真空干燥, 产物 17.4g, 产率 97%。

[0061] 将 13g 聚 [3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷] 均聚物、1.87g 四丁基溴化磷、25.9g 甲基聚氧化丙烯醇 (4 个重复单元)、20mL 二乙二醇二甲醚在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液 (44g NaOH, 22mL 水) 的三口烧瓶中, 于 80℃ 下搅拌反应 15 小时。离心除去固体物质, 旋蒸出溶剂, 加入 100mL 蒸馏水。将混合溶液加热到 90℃, 搜集所沉淀聚合物并真空干燥, 得到聚合物 A 22.8g, 产率 75%。上过程为反应式三。

[0062] 取产物 A 3g 放入干燥的三口烧瓶中,溶于 10mL 乙腈中,室温下搅拌均匀,加入表 1 所示质量的  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,磁力搅拌 1 小时。 $60^\circ\text{C}$  下真空干燥后所得聚合物电解质经紫外线交联成膜后,测得室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 离子电导率在  $3.8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ,机械力学性能良好。将  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  改用  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSOCF}_3$  等锂盐的其中之一进行检测,结果显示所得电导率数据均在同一个数量级,机械力学性能也符合要求。

[0063] 表 1

[0064]

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{g}$	3.1	1.55	0.52	0.31	0.22
电导率 (S/cm)	$3.8 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$9.3 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$	$5.3 \times 10^{-5}$

[0065] 实施例 2 :

[0066] 将 30 $\mu\text{L}$  三氟化硼乙醚和 2mL 二氯甲烷加入干燥的三口烧瓶中,在  $0^\circ\text{C}$  混合均匀。然后缓慢加入 3.42g 氧杂环丁烷、实施例 1 中制得的 6g 3,3-二(溴甲基)环氧丁烷,以及 10mL 二氯甲烷(加入速度:0.5mL/min)。反应 1 小时后,所得无规共聚物用 0.02g 碳酸氢钠水溶液中中和,石油醚沉淀聚合物,反复溶解-沉淀两次,旋蒸出溶剂,产物于  $70^\circ\text{C}$  下真空干燥 24h,得到 7.2g 产物,产率 76.4%,无规共聚物中氧杂环丁烷与 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷的摩尔比为 3.4 : 1。

[0067] 将 4.41g 聚[氧杂环丁烷-3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷]共聚物、1g 四丁基溴化磷、7.92g 甲基聚氧化丙烯醇(4 个重复单元)、10mL 二乙二醇二甲醚在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液(30g NaOH, 15mL 水)的三口烧瓶中,于  $80^\circ\text{C}$  下搅拌反应 15 小时。离心除去固体物质,旋蒸出溶剂,加入 100mL 蒸馏水。将混合溶液加热到  $90^\circ\text{C}$ ,搜集所沉淀聚合物并真空干燥,得到聚合物 B 6.62g,产率 82%。上过程为反应式四。

[0068] 取产物 B 3g 于干燥的三口烧瓶中,溶于 10mL 乙腈中,室温下搅拌均匀,加入表 2 所示质量的  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  磁力搅拌 1 小时。 $50^\circ\text{C}$  下真空干燥后所得聚合物电解质经紫外线交联成膜后,测得室温离子电导率在  $5.1 \times 10^{-5} \sim 3.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ,机械力学性能良好。将  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  改用  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSOCF}_3$  等锂盐的其中之一进行检测,结果显示所得电导率数据均在同一个数量级,机械力学性能也符合要求。

[0069] 表 2

[0070]

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{g}$	3.1	1.55	0.52	0.31	0.22
电导率 (S/cm)	$5.1 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$

[0071] 实施例 3 :

[0072] 将 30 $\mu\text{L}$  三氟化硼乙醚和 2mL 二氯甲烷加入干燥的三口烧瓶中,在  $0^\circ\text{C}$  混合均匀。然后缓慢加入 3.42g 氧杂环丁烷、实施例 1 中制得的 6g 3,3-二(溴甲基)氧杂环丁烷,以及 10mL 二氯甲烷(加入速度:0.5mL/min)。反应 1 小时后,所得无规共聚物用 0.02g 碳酸氢钠水溶液中中和,石油醚沉淀聚合物,反复溶解-沉淀两次,旋蒸出溶剂,产物于  $70^\circ\text{C}$  下真空干燥 24h,得到 7.2g 产物,产率 76.4%,无规共聚物中氧杂环丁烷与 3,3-二(溴甲基)

氧杂环丁烷的摩尔比为 3.4 : 1。

[0073] 将 4.41g 聚 [ 氧杂环丁烷 -3,3- 二 ( 溴甲基 ) 氧杂环丁烷 ] 共聚物、1g 四丁基溴化磷、21.84g 甲基聚氧化丙烯醇 (12 个重复单元)、20mL 乙二醇二甲醚在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液 (30g NaOH, 15mL 水) 的三口烧瓶中, 于 80°C 下搅拌反应 15 小时。离心除去固体物质, 旋蒸出溶剂, 加入 100mL 蒸馏水。将混合溶液加热到 90°C, 搜集所沉淀聚合物并真空干燥, 得到聚合物 C 12.15g, 产率 70%。上过程为反应式四。

[0074] 取产物 C 3g 于干燥的三口烧瓶中, 溶于 10mL 乙腈中, 室温下搅拌均匀, 加入表 3 中质量的  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  磁力搅拌 1 小时。50°C 下真空干燥后所得聚合物电解质经紫外线交联成膜后, 测得室温离子电导率在  $4.8 \times 10^{-6} \sim 3.1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ , 机械力学性能良好。将  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  改用  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSOCF}_3$  等锂盐的其中之一进行检测, 结果显示所得电导率数据均在同一个数量级, 机械力学性能也符合要求。

[0075] 表 3

[0076]

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{g}$	3.1	1.55	0.52	0.31	0.22
电导率 (S/cm)	$4.8 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$9.6 \times 10^{-6}$	$6.2 \times 10^{-6}$

[0077] 实施例 4 :

[0078] 将 13g 3,3- 二 ( 溴甲基 ) 氧杂环丁烷、1.87g 四丁基溴化磷、23.5g 甲基聚氧化丙烯醇 (2 个重复单元) 和 15mL 四氢呋喃在烧杯中混合均匀后缓慢加入盛有饱和氢氧化钠水溶液 (44g NaOH/22mL 水) 的三口烧瓶中, 于 60°C 下搅拌反应。反应 8 小时后, 离心除去固体物质, 加入 100mL 蒸馏水。将混合溶液加热到 90°C, 搜集所沉淀油状物并真空干燥, 得到产物 3,3- 二 ( 聚氧化丙烯 ) 氧杂环丁烷 18.7g, 产率 93.2%。

[0079] 将 60uL 助引发剂三氟化硼乙醚、20uL 引发剂甲醇和 2mL 二氯甲烷加入干燥的三口烧瓶中, 在 0°C 下混合均匀。然后缓慢加入 2.1g 氧杂环丁烷、上述 5.2g 3,3- 二 ( 聚氧化丙烯 ) 氧杂环丁烷, 以及 30mL 二氯甲烷 ( 加入速度 :0.1mL/min)。反应 10 小时后停止。共聚反应的 2.1g 环氧丁烷也可以使用四氢呋喃反应。所得无规共聚物用 0.02g 碳酸氢钠水溶液中和, 石油醚沉淀聚合物, 反复溶解 - 沉淀两次, 旋蒸出溶剂, 产物于 70°C 下真空干燥 24h, 得到产物 D 共 6.98g, 产率 95.6%。无规共聚物中氧杂环丁烷与 3,3- 二 ( 聚氧化丙烯 ) 氧杂环丁烷的摩尔比为 2.8 : 1。

[0080] 也可以对反应所得的 3,3- 二 ( 聚氧化丙烯 ) 环氧丁烷进行均聚反应, 如反应式一所示, 同样可以得到主链重复单元含氧化丙烯、侧链重复单元也为氧化丙烯的均聚物基体。

[0081] 取产物 D 3g 于干燥的三口烧瓶中, 溶于 10mL 乙腈中, 室温下搅拌均匀, 加入表 4 所示质量的  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  磁力搅拌 1 小时。50°C 下真空干燥后所得聚合物电解质经紫外线交联成膜后, 测得室温离子电导率在  $9.2 \times 10^{-6} \sim 4.3 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ , 机械力学性能良好。将  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  改用  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSOCF}_3$  等锂盐的其中之一进行检测, 结果显示所得电导率数据均在同一个数量级, 机械力学性能也符合要求。

[0082] 表 4

[0083]

LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /g	3.1	1.55	0.52	0.31	0.22
电导率 (S/cm)	9.2*10 <sup>-6</sup>	4.3*10 <sup>-5</sup>	2.3*10 <sup>-5</sup>	1.6*10 <sup>-5</sup>	1.1*10 <sup>-5</sup>

[0084] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。