

离子交联型聚合物的离子聚集形态研究进展

胡 珍^{1,2,3}, 胡 涛^{1,2,3}, 马 念³, 杨叶华³, 龚兴厚^{1,2,3}, 吴崇刚^{1,2,3*}

(1. 湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068;

2. 绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心, 武汉 430068;

3. 湖北工业大学材料科学与工程学院, 武汉 430068)

摘要:系统评述了离子含量、抗衡离子、离子基团、基体近程链结构(柔顺性、介电常数、基团空间位阻、支化、共价交联)、中和度、离子沿主链分布结构、环境条件(温度、溶剂、水分)及制备历史(熔融压制、溶液铸膜、再沉淀、高温退火)等对离子交联型聚合物(以下简称离聚物)的离子聚集形态(参与聚集离子比例、离子簇的形状、尺寸、聚集数、数密度、分布及内部配位结构)的影响。在此基础上,指出离子簇内部是否存在原子的有序排列、离聚物低温差示扫描量热(DSC)吸热峰的起源、现有离子跃迁理论的缺陷及基体远程链结构—分子量对离子簇形态的效应为当前亟待解决的离子聚集形态方面的四个基本问题。尤其对于离子跃迁理论的扩展与完善提出了建议:不仅要考虑离子相互作用强度这一结构因素,亦须涵盖离子簇聚集数(离子簇近围的链段紧密堆砌程度)及离子簇数密度(离子交联密度)这两个形态因素,如此才能合理诠释或预测离聚物的结构-性能关系。

关键词:离子交联型聚合物; 离子簇; 形态; 聚集数; 数密度

引言

离子交联型聚合物(以下简称离聚物)通常为含有少量($\leq 10\%$ (mol)~ 15% (mol))离子侧基的高聚物,其离子基团在抗衡(反)离子的存在下通过共价键连接到非离子性主链上。依离子基团沿聚合物主链分布结构的不同,离聚物主要分为单遥爪型、遥爪型、嵌段型、无规型、规整间隔型、梳型及接枝型等(如图 1 所示);其中,常用基体聚合物为聚乙烯(PE)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯乙烯(PS)、聚(甲基)丙烯酸酯类及橡胶类等,可引入的离子基团包括 O^- 、 COO^- 、 SO_3^- 及 PO_3^{2-} 等阴离子与铵及吡啶鎓等阳离子,相应的抗衡离子可为碱金属、碱土金属、过渡金属、铵及吡啶鎓等阳离子与氟、氯、溴、碘及甲苯磺酸根等阴离子。由于静电相互作用及与非离子性重复单元的不相容性,离聚物中部分阴、阳离子相互聚集产生一定数量的离子簇(每个离子簇约含十几到几十个阴、阳离子对),从而在离聚物基体内形成物理交联点;剩余未参与聚集的阴、阳离子以大量孤立离子对的形式存在于基体中。

1 离聚物的离子聚集形态模型

由于离聚物中离子的存在使其具有完全不同于对应聚合物基质的独特的结构与性能,因而引起人们的广泛关注与研究。1965 年,乙烯-甲基丙烯酸无规共聚物(E-MAA)Na 盐的成功合成使其成为首个商业化的离聚物^[1]。随后,Longworth 与 Vaughan^[2]于 E-MAA Na 盐的小角 X 射线散射(SAXS)谱上散射

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.011.002

收稿:2016-01-31;修回:2016-04-17;

基金项目:人社部留学人员科技活动项目择优资助基金(人社厅函[2013]277 号);湖北省自然科学基金(2014CFA094);湖北工业大学海外高层次人才科研启动基金(湖工大科[2005]2 号);

作者简介:胡珍(1990—),女,硕士研究生,主要从事离子交联型聚合物形态及性能方面的研究。E-mail:taurusjen@163.com;

* **通讯联系人:**吴崇刚(1974—),男,教授/博士,2006 年毕业于美国阿克伦大学聚合物工程系,获工学博士学位;2007 年至 2012 年在美国新泽西州立大学化学与生物化学工程系先后从事博士后研究与担任访问助理教授;2013 年至今任职湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室教授、湖北省“楚天学者计划”特聘教授。主要研究领域为离子交联型聚合物及其衍生功能与高性能材料。E-mail:cgwu@mail.hbut.edu.cn.

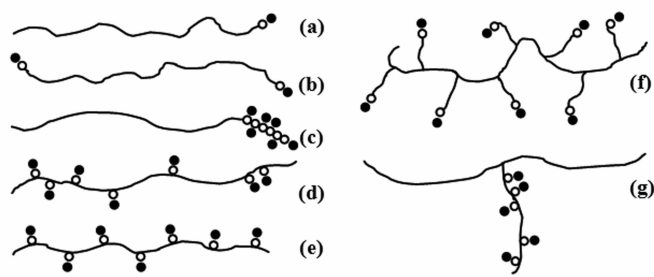


图 1 离子交联型聚合物的基本类型示意图

(a) 单遥爪型、(b) 遥爪型、(c) 嵌段型、(d) 无规型、(e) 规整间隔型、(f) 梳型及 (g) 接枝型；

其中， $\sim$ 为聚合物链， $\circ$ 为离子基团， $\bullet$ 为抗衡离子

Figure 1 Schematic of the basic types of ionomers

(a) monochelic, (b) telechelic, (c) block, (d) random, (e) regularly-spaced, (f) comb and (g) graft ionomers,

where $\sim$ is a polymer chain, $\circ$ an ionic group, and $\bullet$ a counterion

角 $2\theta \approx 3.5^\circ$ 处首次观察到单个宽峰的存在；此峰经证实来源于离子簇（即 COO^- 阴离子与 Na^+ 阳离子聚集体）的散射^[3]，因此又名离子峰。此后，人们陆续在其它（无规）离聚物 SAXS 研究中（ $2\theta \approx 2^\circ \sim 5^\circ$ ）发现了离子峰的存在，并从电子密度的角度考量而提出了各种不同的离子聚集形态（即离子簇形态）模型对其进行解释。这些模型主要分为两大类，即离子簇间^[4~9]与离子簇内^[10~12]干涉模型；其中最为广泛接受的为 Yarusso 与 Cooper^[5]提出的一种簇间散射模型（即改性刚性球模型）。此模型（见图 2）假设：（1）每个离子簇球形核（图 2 中富含离子基团 $\circ$ 与抗衡离子 $\bullet$ 的圆球）外包一层不可渗透的离子性材料壳（图 2 中的阴影区域），核与壳之间通过共价键连接；（2）壳的电子密度与离聚物基体相同，且远低于核的电子密

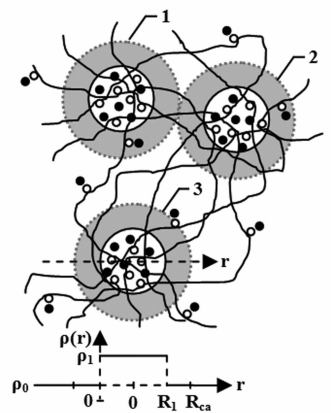


图 2 离聚物的 Yarusso 与 Cooper 改性刚性球模型^[5]示意图

其中， $\sim$ 为离聚物链段， $\bullet$ 为刚性球（由离子簇球形核与离子性材料壳组成）， $\circ$ 为离子基团， $\bullet$ 为抗衡离子；

刚性球 1 与 2 外切（为相距最近的极限情况）；刚性球 3 的电子密度径向分布示于 $\rho(r)$ - r 坐标系中

（其中， R_1 与 ρ_1 分别为离子簇球形核的半径与电子密度， R_{ca} 为离子性材料壳的外径， ρ_0 为壳及基体的电子密度）

Figure 2 Schematic of the Yarusso and Cooper's modified hard-sphere model^[5] for morphological description of ionomers, where $\sim$ represents an ionomer chain-segment, $\bullet$ a hard sphere (comprising an ionic-aggregate spherical core and an ionic-material shell), $\circ$ an ionic group, and $\bullet$ a counterion; Hard-spheres 1 and 2 are externally tangent (i. e., at an extreme of the closest approach); the radial distribution of electron density across Hard-sphere 3 is illustrated in the $\rho(r)$ - r coordinate system below it, where R_1 and ρ_1 , respectively, are the radius and electron density of the ionic-aggregate spherical core, R_{ca} the outer diameter of the (ionic-material) shell, and ρ_0 the electron density of the shell as well as of the ionomer matrix

度,壳与基体的离子性由未参与聚集的孤立阴、阳离子对赋予;(3)核-壳结构构成刚性球(图 2 中的同心圆 1、2 及 3),球与球之间相距最近只能外切(如图 2 中的球 1 与 2),而不能相互侵入;(4)刚性球在基体中的空间排列呈液体状有序,该有序性可通过 Born-Green 相关性函数^[13]进行数学描述。

研究发现,大量(无规)离聚物的动态机械热分析(DMTA)温谱图上显示两个玻璃化转变温度(T_g),表明其具有两相形态。以此为基础,Eisenberg 等^[14]综合考虑电子密度与分子链动力学因素,扩展了 Yarusso 与 Cooper 仅从电子密度的角度考虑而得的离子簇间散射模型的概念,提出了离子簇-簇(相)模型(又名 EHM 模型)。此模型(如图 3 所示)假设:(1)在球形离子簇(图 3 中的 3)周围经共价键连接着一个球形壳层(图 3 中的 5),壳层中分子链段运动受到限制,此壳层被概念化为“链段运动受限区”;(2)由于离子簇中的每个离子基团均共价连接着至少一根链段,导致离子簇对聚拢到其周围的大量链段同时产生末端固定效应与紧密堆砌效应,因此受限区(壳层)内的分子链段运动能力较基体显著减弱;(3)当离子含量(从而离子簇数密度)增加到某一临界值以上时,一些受限区与附近其它受限区相互交叠而形成连续性受限区域,即“簇”(图 3 中的阴影区域 6),这些簇的尺寸大到足以独立形成新的一相,即“簇相”,其具有较离聚物基体相明显更高的 T_g 。此形态模型的有效性与适用性为包括电子^[15]与原子力^[16]显微术及谱测量技术^[17~25]在内的众多实验表征手段所验证。

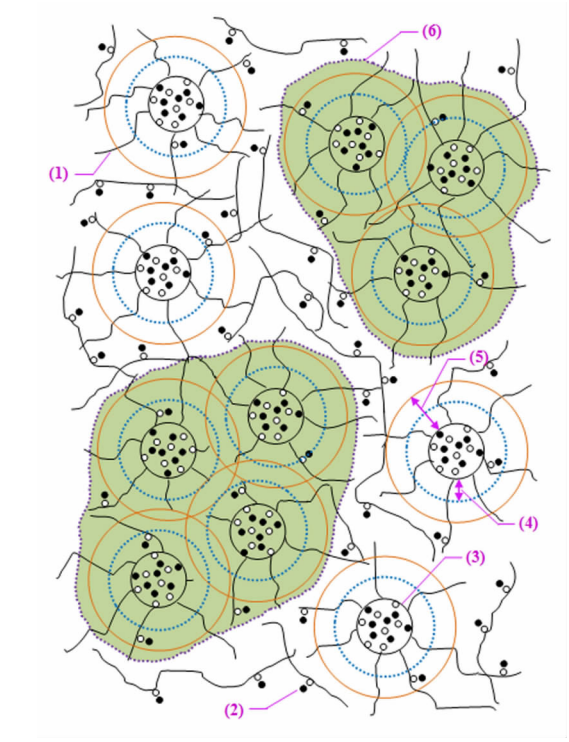


图 3 离聚物的离子簇-簇(相)模型(EHM 模型)^[14]示意图

- (1) 离聚物链段;(2) 孤立离子对(○为离子基团,●为抗衡离子);(3) 离子簇(球形核);
(4)(Yarusso 与 Cooper 改刚性球模型中的)离子性材料壳;(5) 链段运动受限区;(6)(阴影区域)簇(相)

Figure 3 Schematic representation of the multiplet-cluster model (i. e., EHM model)^[14] for morphological description of ionomers: (1) an ionomer chain-segment; (2) an isolated ion-pair (○ an ionic group and ● a counterion); (3) an ionic-aggregate (spherical core); (4) an ionic-material shell (of the Yarusso and Cooper's modified hard-sphere model); (5) a region (shell) of restricted chain-mobility (surrounding an ionic-aggregate); (6) (shaded area) a cluster (of ionic aggregates)

在 EHM 模型中,须严格区分离子簇与簇(相)这两个概念:离子簇一般为十几到几十个离子对的聚集体;而簇(相)本质上为若干离子簇在运动受限链段间隔下的二次聚集体,由离子簇与其间的受限聚合

物链段联合组成。此外,亦须精细辨别 EHM 模型中的链段运动受限区与 Yarusso-Cooper 模型中的离子性材料壳这两个概念:前者(图 3 中的 5)两两之间可以相互交叠、渗透(如图 3 中的阴影区域);而后者(图 3 中的 4,亦即图 2 中的阴影区域)为刚性壳,彼此之间不能相互渗透、侵入。故链段运动受限区包含了即厚于离子性材料壳;如图 3 阴影区域 6 中的上部两个链段运动受限区交叠情况所示,交叠的极限即为离子性材料壳的外切。从此意义上讲,EHM 模型与 Yarusso-Cooper 模型是完全统一的,两者相互补充、并无矛盾之处。

值得注意的是,尽管早年 Gierke 等^[26]曾提出簇-网络模型(Cluster-Network Model)及近年来 Schmidt-Rohr 与 Chen^[27]又提出平行圆柱水纳米通道模型(Parallel-Cylinder Water Nanochannel Model)来描述强吸水性四氟乙烯-全氟磺酸共聚物(Nafion®)的水合磺酸离子簇形态,但 Nafion® 盐化后其吸水性明显降低。本评述主要讨论盐化无水离聚物;充分水合导致离子对的离子性大为增强、共价性显著减弱,离子簇的内部组织结构及分布形态相应发生变化,因此用于描述水合离子簇形态的 Gierke 模型与 Schmidt-Rohr 模型并不象 Yarusso-Cooper 模型与 EHM 模型那样适于描述无水离子簇的形态。

2 离子簇于离聚物中的分布形态

人们通过显微术直接观测了(盐化无水)离聚物中离子簇的形态,发现其大多为尺寸不一的球形,这与 Yarusso-Cooper 模型及 EHM 模型的描述是一致的。例如,(高压)透射电子显微术(TEM)显示,磺化聚苯乙烯(SPS)Zn 与 Ni 盐离聚物中的离子簇均为直径约 3nm 的圆球^[28]。在(轻敲式)原子力显微术(AFM)中,采用特殊低振幅引发探针-离子域相互作用的相位信号占主导,可以探测到 E-MAA Zn 与 Na 盐离聚物中的球形离子簇均为约 2nm^[16]。Winey 等^[29~37]采用扫描透射型电子显微术(STEM)进行摄像,观察到:E-MAA^[29,30]与 SPS^[31,32]两者的 Zn 盐离聚物中的离子簇分别为 2nm~3nm 与 4nm~10nm 的球体;对于苯乙烯-甲基丙烯酸无规共聚物(S-MAA)^[33~36]与 SPS^[37]两者的 Cu 盐离聚物,由 STEM 而得球形离子簇的尺寸及数密度与由 SAXS 而得在数量上是一致的。经高角环形暗场-扫描透射电子显微术(HAADF-STEM)与 SAXS 联合表征规整间隔型乙烯-丙烯酸共聚物(E-AA)Zn 盐离聚物^[38]时发现,其离子簇为球形,直径约为 0.5nm,且形状与尺寸基本不受酸根离子含量的影响。

然而,近年来有研究者们发现,离子簇的形状并不局限于传统的球形,而是可以采取各种不同的形态。有趣的是,经 STEM 可以观测到:在 SPS Zn 盐^[31]与 S-MAA Cs 盐^[39]离聚物中分别存在外径为 9nm~55nm 与 5nm~20nm 的囊状离子簇;两者中囊的壁厚均为约 3nm,离子簇的所有离子均集中于囊壁中。Dalmas 与 Leroy^[40]利用透射电子层析显微术(TEM)观测发现,对于经熔融压制法与溶液铸膜法分别制备的 SPS Zn 盐离聚物膜,前者中的离子簇呈直径约为 5nm 的球形,而后者中的离子簇呈厚度为 6nm 左右的纳米平板状。Batra 等^[41]经 HAADF-STEM 发现,在低离子含量(~1%(mol))聚二甲基硅氧烷(PDMS)Ba 盐离聚物中,离子簇呈棒状。Frischknecht 等^[42~44]采用分子动力学模拟 E-AA 盐离聚物,发现其中离子簇的形态因抗衡离子种类、中和度及离子含量而异,可以为小球状、绳索状或部分贯穿网络状等。

2.1 离子含量对离子簇形态的影响

在 EHM 模型^[14]中,Eisenberg 等明确提出了“临界离子含量”的概念,表明离子含量对离子簇的形态有较大影响:随着离子含量的增加,离子簇的(平均)尺寸(聚集数)基本不变^[32,35,36],因而离子簇的数密度随之增加^[32,35,36,45,46],这是由于对于某一特定离聚物而言,其中参与聚集而形成离子簇的离子比例基本上是固定不变的(剩余未参与聚集的离子一般以孤立离子对的形式存在)^[5];当离子含量进一步增加至高于临界离子含量(即离子簇的数密度高于某一临界值)时,体系中会产生离子簇的二次聚集(即离子簇周围链段运动受限区的交叠)而形成新的一相一簇相^[14]。

当离子含量低于临界离子含量时,离聚物(基体相) T_g 随着离子含量的增加而增高^[45~47],而当离子含

量高于临界离子含量时,随着离子含量的增加,基体相 T_g 与簇相 T_g 均增高^[46,48~50],且簇相的体积分数增大^[46];此表明,离子含量增加所导致离子簇数密度(即离子交联密度)的单调增高显著降低了离聚物链段的运动能力,同时提高了离子簇进行二次聚集的概率。例如,Song 等^[46]经 DMTA 与 SAXS 分析苯乙烯-甲基丙烯酸-磺化苯乙烯无规共聚物(S-MAA-SS)、S-MAA 及 SPS 三者的 Na 盐离聚物时发现,随着离子含量的增加,三种离聚物的离子簇数密度均增加、基体相与簇相 T_g 均增高且簇相体积分数均增大。更具体地,Shi 与 Weiss^[47]经差示扫描量热法(DSC)表征了不同离子含量(磺化度)的磺化聚醚醚酮(SPEEK)离聚物;结果表明,SPEEK 的基体相 T_g 随磺酸基含量的增加而线性增高。Ma 等^[49]利用 DMTA 与 DSC 表征甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸无规共聚物(MMA-MAA) Na 盐离聚物时发现,在一定离子含量范围内,基体相 T_g 以 $6^\circ\text{C}/(\%(\text{mol}))$ 的速率随羧酸钠含量的增加而线性增加,且当羧酸钠含量达 $12\%(\text{mol})$ 的临界值时方形成簇相;而 S-MAA Na 盐离聚物则以 $3^\circ\text{C}/(\%(\text{mol}))$ 的速率线性增加,且当羧酸钠含量仅为 $6\%(\text{mol})$ 时即产生簇相。杨伟等^[50]研究表明:SPS 离聚物的临界磺酸基含量为 $9.83\%(\text{mol})$,高于此临界值时 SPS 发生相分离而形成簇相;SPS 经 Na^+ 离子中和后,由于离子相互作用强度的提高导致 $-\text{SO}_3^- - \text{Na}^+$ 离子簇(直径为 $3\text{nm} \sim 10\text{nm}$)微相分离程度的增大,临界磺酸钠含量降为 $4.70\%(\text{mol})$;在 $13\%(\text{mol})$ 的离子含量范围内,SPS Na 盐离聚物的基体相与簇相 T_g 均随磺酸钠含量的增加而线性增高。这些与 Eisenberg 和 Kim^[51]所报道的离聚物在相对低浓度范围内两相 T_g 与离子含量的正线性关系是一致的,即

$$T_{g,m} = k_m(cq/a) + T_{g,m}^0 \quad (1)$$

$$T_{g,c} = k_c(cq/a) + T_{g,c}^0 \quad (2)$$

式中, $T_{g,m}$ 与 $T_{g,c}$ 分别为基体相与簇相的 T_g , c 为离子含量, q 为抗衡离子的(有效)电荷数, a 为阴、阳离子对的中心间距(即阴、阳离子半径之和), k_m 、 $T_{g,m}^0$ 、 k_c 及 $T_{g,c}^0$ 均为常数且 $k_m > k_c > 0$ (表明基体相 T_g 随离子含量的线性增率较簇相为高)。

然而,似乎在更低的离子含量范围内还存在一个临界离子含量,低于此临界值时离子在基体内不发生聚集而形成离子簇,即离聚物中的所有离子均以孤立离子对的形式存在;这是由于离子对彼此之间的距离太远,导致阴、阳离子静电吸引力太弱而克服不了远程障碍以引发离子的聚集^[14],对于离子性较弱的抗衡离子如过渡金属离子尤其如此。例如,实验研究^[41]发现,当离子含量过低时,在 PDMS Zn 与 Co 过渡金属离聚物中均无离子簇形成;理论模拟^[42]亦表明,若增加 E-AA 盐离聚物中 PE 间隔链段的长度以有效减少羧酸盐离子(对)及羧基氢键位点的浓度,则离子簇的形成机理被逐步抑制。

2.2 抗衡离子对离子簇形态的影响

抗衡离子因其(有效)电荷数(q)与离子对中心间距(a)的不同,可能导致与离子基团的配位结构及阴、阳离子静电吸引力的不同,从而造成离子簇的形状、尺寸及其在基体中分布形态的差异。

Kim 等^[52]认为,对于 a 较大的抗衡离子而言,其对离子簇尺寸的影响存在正、反两方面的竞争效应:一方面由于其半径较大,能形成较大的离子簇(正效应);另一方面因其有效电荷密度低于 a 小的抗衡离子,使离子间相互作用减弱而不易聚集(即聚集数减小),从而又可形成较小尺寸的离子簇(反效应)。然而,顾雪蓉等^[53~55]在研究乙烯-丙烯-环戊二烯三元共聚物(EPDM)磺酸盐离聚物时发现,其离子簇大小受金属抗衡离子的两方面影响均为正效应: a 越大、 q 越小,则离子簇尺寸与聚集数越大、数密度越小。Bolintineanu 等^[42]经分子动力学模拟了 E-AA 盐离聚物,表明其离子簇的尺寸与抗衡离子的种类有关:当抗衡离子的 q/a 值越小时,阴、阳离子间缔合作用越弱、基体-离子簇界面张力越大,从而导致更大离子簇(更高聚集数)的形成。显然,顾雪蓉等的实验结论与 Bolintineanu 等的模拟结果是一致的,且后者从界面物理化学的角度对前者进行了解释。

Wang 等^[56]表明,对于基于聚环氧乙烷的离聚物,其离子簇在基体中的分布形态与 a 值有关:按照碱金属抗衡离子由锂到铯的顺序(随着 a 增大),其与阴离子或醚氧原子之间的缔合能逐渐减小,从而导致离子基团从离子簇富集逐步转变为大部分呈孤立离子对的形态。同样,Choi 等^[57]从分子水平研究了含

不同抗衡离子咪唑鎓盐离聚物的链动力学,亦发现尺寸(半径)较大的抗衡离子能减少离子(对)的簇集,从而降低离聚物的 T_g 。由以上分析可以看出:随着抗衡离子半径(a 值)增加而减小的很可能为参与聚集离子比例^[56,57],而非 Kim 等^[52]声称的离子簇聚集数,事实上聚集数反而增加^[42,53~55];这也是为什么 a 增加导致离子簇的数密度降低^[53~55] 的原因。

同理,抗衡离子的 q 值对离子簇的分布形态有类似的影响: q 值越小(离子相互作用越弱),则参与聚集离子比例越低、离子簇聚集数越大,从而造成离子簇数密度(即离子交联密度)的降低。因此,一价金属盐离聚物的离子交联密度与热稳定性要低于二价金属盐离聚物^[49]。然而,亦有研究者发现,随着抗衡离子极性(q 值)的减小,离聚物的热稳定性升高^[58],表明除离子交联密度外可能存在其它影响热稳定性的因素。

由以上讨论可见,作为离子相互作用强度的量度,抗衡离子的 q/a 值对离子簇的形态有主要影响。此外,当抗衡离子与某一链段共价相连时,该链段的长度亦会对离子簇的形态产生影响。例如,Luqman 等^[59]研究脂肪族二元胺(ADA)中和 SPS 离聚物(抗衡离子为与脂肪链段两端连接的铵离子)时观察到,随着 ADA 链长的增加,离聚物 DMTA 曲线上簇相的 $\tan \delta$ 峰(代表 T_g 值)向低温方向移动,而基体相的 $\tan \delta$ 峰(T_g)无明显变化;作者将此结果归因于离子相互作用的减弱及 ADA 对离聚物增塑效果的加强。然而,此解释似乎并不令人信服:它未能阐明为什么 ADA 链长的增加只是选择性地降低了簇相 T_g 而并不降低基体相 T_g ;此外,抗衡离子(铵离子)的 q/a 值在此过程中无变化,暗示离子相互作用并未减弱。作者认为:ADA 链段越长,则其运动迁移性越弱,从而限制了与其两端共价相连的铵离子和离子基团(磺酸根离子)的簇集,使参与聚集离子比例及离子簇数密度(离子交联密度)均减小,导致离子交联效应减弱而降低了簇相 T_g ;至于基体相 T_g 的无明显变化,很可能是由于 ADA 链长增加而引入的额外共价交联所造成 T_g 升高的效应与离子交联减弱所产生 T_g 降低的效应基本相互抵消所致。

2.3 离子基团对离子簇形态的影响

与抗衡离子的 q/a 值类似,离子基团的种类(对应不同的 q/a 值)亦会导致离子静电相互作用的差异,从而对离子簇的形态产生显著影响。胡显奎等^[60]评述,较羧酸根而言,磺酸根离子基团因其静电吸引力更强(q/a 值更大)可在其周围吸引更多的离子对,使磺化离聚物中的离子簇尺寸更大。此观点与 Kim 等^[52]认为的一致,作者已在前述分析中加以驳斥:实际上, q/a 值越大(离子相互作用越强),则参与聚集离子比例越高、同时离子簇的聚集数与尺寸越小,因而离子簇的数密度越高^[42,53~57]。

Song 等^[46]经 DMTA 与 SAXS 研究 S-MAA-SS、S-MAA 及 SPS 三者的 Na 盐离聚物(离子基团分别为羧酸根-磺酸根混合体、羧酸根及磺酸根)时揭示,簇相 T_g 与离子基团的种类有关:离子总含量相同时,SPS Na 盐较 S-MAA Na 盐与 S-MAA-SS Na 盐的簇相 T_g 均更高;与 Kim 等^[52]及胡显奎等^[60]类似,作者将此结果解释为磺酸根较羧酸根更大的 q/a 值(更强的离子相互作用)导致离子簇聚集数更大、因而离子交联效应更强,显然是令人质疑的。同样,离子基团 q/a 值的增加引发参与聚集离子比例提高的同时离子簇聚集数减小、进而造成离子簇数密度(离子交联密度)增大,似乎才是离聚物 T_g 升高的真实原因。然而,Song 等^[46]亦发现,S-MAA-SS、S-MAA 及 SPS 三者 Na 盐离聚物的基体相 T_g 十分相近,与离子基团的种类关系不大;虽然此结果产生的原因尚不得而知,但可能与作者利用 DMTA 测试基体相 T_g 的误差较大有关。

2.4 基体对离子簇形态的影响

离聚物基体的近程链结构,如柔顺性、介电常数、基团空间位阻及拓扑结构等,也会对离子簇形态有所影响。孙宝亮等^[61]与包永忠等^[62]评述,低 T_g 及低介电常数基体有利于离子簇的形成:基体 T_g 越低(分子链越柔顺),则其链段运动迁移性越强、与链段共价相连的离子基团越容易与抗衡离子聚集,从而造成参与聚集离子比例及离子簇数密度的增高;基体介电常数越低(极性越弱),则离子与非离子性基体之间的离子-偶极相互作用^[63]越小、相容性越差,因此导致微相分离程度提高、参与聚集离子比例及离子簇数密度均增大。

基团空间位阻影响离子簇的形成。Benetatos 与 Winey^[64] 经 SAXS 及 HAADF-STEM 对比研究溶液铸膜 3-甲基苯乙烯-甲基丙烯酸无规共聚物(3MeS-MAA)Cu 盐与 S-MAA Cu 盐离聚物时发现,前者因甲基的存在阻碍了基体链段的运动,从而限制了羧酸根离子基团与抗衡 Cu^{2+} 离子的聚集,使其参与聚集离子比例及离子簇数密度均较后者低。同样, Park 等^[48] 经 DMTA 对比研究苯乙烯-惕各酸无规共聚物(S-TA)、S-MAA 及苯乙烯-丙烯酸无规共聚物(S-AA)三者的 Na 盐离聚物时表明,前者基体相与簇相 T_g 均较后者低;这是由于 S-TA Na 盐的丙烯酸盐单元中 α 与 β 位上两个甲基的空间位阻效应使键的内旋转受到限制、链段运动迁移性降低,同时使链段间距离增大、相互作用力减弱,因而与链段共价相连的离子对难以聚集形成离子簇,导致参与聚集离子比例、离子簇数密度(离子交联密度)及簇相体积分数均减小。

分子链拓扑结构(如支化、共价交联等)也对离子簇形态有较大影响。Choi^[57] 在研究咪唑鎓盐梳型离聚物的链动力学时揭示,若增加(主链重复单元上的)支链长度,则:由于键内旋转受阻及链缠结程度提高而限制了链段的运动,且因长支链的空间位阻使得链间距离增大,故在很大程度上抑制了支链中咪唑鎓盐离子对的聚集,从而有效降低了体系中参与聚集离子比例及离子簇数密度;前者使离聚物的介电常数增高(因离子更多地以孤立离子对的形式分散于基体中),而后者致离聚物的 T_g 降低。Batat 等^[65] 利用 SAXS 表征基于多支链星形 SPS 的离聚物时发现,当离子含量一定时,星形 SPS 的支链越多,则离子簇平均间距越大(即数密度越小);作者认为,星形链结构的效应相当于引入了共价交联点:星形支链越多,则共价交联对基体链段的运动束缚越强、与链段共价相连的磺酸根离子基团的迁移性越低,因此导致参与聚集离子比例和离子簇数密度均减小。

更明显地, Mora-Barrantes 等^[66] 在羧化丁腈橡胶(XNBR)Mg 盐离聚物中采用过氧化二异丙苯硫化后,由于基体链段的共价交联阻碍了与之共价相连的羧酸根离子基团迁移以与抗衡 Mg^{2+} 离子聚集,使得参与聚集离子比例、离子簇数密度(离子交联密度)及簇相体积分数均减小,从而造成该离聚物 DMTA 温谱中高温下 $\tan \delta$ 峰位置(簇相 T_g)与峰强度($\tan \delta$ 值)均降低;然而,较低温度下 $\tan \delta$ 峰位置(基体相 T_g)基本不变,表明离子交联密度减小引起其降低的效应与共价交联导致其升高的效应有基本相互抵消的趋势。

2.5 中和度对离子簇形态的影响

对于部分中和的离聚物,参与聚集的单元主要为中和反应生成的离子对,因此中和度对离子簇形态的影响相当于离子含量的影响,即随着中和度的增加,离子簇的聚集数与尺寸基本不变、数密度增高;然而, Kutsumizu 等^[67] 表明,离子簇中除了富集离子对之外,亦含有少量未中和的酸基(如羧基)。类似地, Castagna 等^[32] 与 Wang 等^[35] 均发现,随着中和度的增加,离子簇尺寸变化不大,但链段运动受限区的体积分数(对应离子簇的数密度)增大,同时离子簇的电子密度亦增加(暗示簇中所含少量酸基进一步减少)。

2.6 离子沿主链分布结构对离子簇形态的影响

以上讨论的离聚物均为文献中研究报道最多的类型—无规型,事实上离聚物还包括单遥爪型、遥爪型、嵌段型、规整间隔型、梳型及接枝型等其它类型(如图 1 所示);离子沿主链分布结构的不同对离子簇的形态产生显著影响。例如,当 E-(M)AA Zn 盐离聚物由无规型转变为规整间隔型时,离子对之间的静电引力约束效应增强,反而使其聚集受到制衡,导致球形离子簇的尺寸(直径)由 $2\text{nm} \sim 3\text{nm}$ ^[16,29,30] 减小为约 0.5nm ^[38]。Hall 等^[68] 研究亦表明:对于离子基团间隔较大的规整间隔型离聚物,离子簇为近似球形且其尺寸受控,并呈液体状有序分布于基体中;但若在离子基团之间随机增加链段而过渡为无规型离聚物,则会打破离子沿主链的分布规整性,使离子簇变大、尺寸更分散且呈纤维状而非球状。

2.7 环境条件对离子簇形态的影响

除了离聚物的上述内部结构因素外,其外部环境条件如温度、溶剂及水分等也会对离子簇的形态有所影响。王洪祚与杨延武^[69,70]、高洪涛等^[71] 及李海鹏等^[72] 均发现,离聚物中离子簇与簇相之间存在与

温度相关的动态平衡关系:随着温度的升高,簇相可能部分或全部解离,形成离子簇;温度降低时,部分离子簇会重组形成簇相。然而,以上作者^[69~72]对此结果并未给出一个明确的解释。作者认为,与氢键类似,离子基团与抗衡离子之间的缔合作用受温度的影响,因此温度对离子簇形态的影响类似于离子 q/a 值的影响:温度升高(相当于 q/a 值减小),则离子相互作用强度降低,造成离子簇聚集数与尺寸的增大及参与聚集离子比例、离子簇数密度和簇相体积分数的减小,即导致簇相向离子簇的转变;反之亦然。

离聚物在本体中以分子链之间的离子聚集为主,即参与聚集的离子对一般来自不同的分子链;(良)溶剂的存在(溶剂化作用)引发分子链间距离增大的程度较分子链内链段间高,使链间离子聚集较链内困难,从而导致离子聚集由分子(链)间向分子(链)内转化。例如,Lundberg 与 Phillips^[73]表明:SPS Na 盐离聚物在二噁烷、四氢呋喃及环己酮溶液中均同时存在分子间与分子内两种离子簇;当溶液浓度逐渐降低时(溶剂化程度逐渐升高时),离子簇逐步由分子间聚集转变为分子内聚集;当溶液浓度进一步降低至溶剂化作用完全克服离子静电相互作用时,分子内离子簇可能解体而使溶液中只存在充分溶剂化的孤立离子对。

此外,由于离子簇亲水,使得水分对离子聚集形态亦影响显著。当离聚物基体也有一定的亲水性时,水合离聚物因溶胀作用其离子簇间距会增大 $1\text{nm} \sim 2\text{nm}$,使离子簇的数密度降低^[65];当基体强烈亲水时,水对离子簇形态的影响类似于溶剂的效应,即随着水合程度(水溶液浓度)的单调升高(降低),离子簇相继经历分子间聚集、分子内聚集及完全解离为孤立离子对等形态。若离聚物基体完全憎水(如 PTFE、PE 及 PS 基体等),则水分总是优先被离子簇或孤立离子对吸收^[27,74~76];对于羧酸盐离子簇,水分一般被其球体外缘的抗衡离子吸收(缔合)而形成基本水合层,且进一步水合只会使过量水分分布于基本水合层的四周,而基本不影响离子簇的球体形状、大小及其内部结构^[74~76];然而,对于亲水性更强的磺酸盐离子簇,水分会渗透其内部被每个抗衡离子吸收,使离子簇球体因溶胀而直径增大^[76];甚至对于亲水性极强的磺酸盐离子簇,吸收过量水分可能使其在 PTFE 基体中由液体状有序分布的球体转变为平行分布的圆柱体($-\text{SO}_3^-$ 离子基团位于柱面、水合 H^+ 离子位于柱体中)^[27]。

2.8 制备历史对离子簇形态的影响

样品制备条件的变化也会导致不同离子簇形态的生成。例如,当利用 TEMT 观测 SPS Zn 盐离聚物时发现^[40]:经熔融压制成膜后离子簇呈(平均)直径为 5nm 左右的球体、大小不均匀地分布于基体中;而经(稀)溶液铸膜后,由于膜足够薄,使得离子簇因三维受限效应而朝平行于膜的方向发展,最终形成厚度约为 6nm 的纳米平板状。

然而,更多离子簇形态(形状、尺寸及分布)的变化显然是由于离聚物在(样品)制备过程中产生的热力学非平衡状态造成的。例如,经 SAXS 与 STEM 表征 S-MAA Cu 盐离聚物时发现^[64]:对于室温(缓慢)溶液铸膜样品,其 SAXS 谱上于 $q=2\text{nm}^{-1} \sim 5\text{nm}^{-1}$ 处出现一离子峰(暗示离子簇在基体中呈液体状有序分布),且 STEM 照片中离子簇为形态均匀的球体;相反,对于(快速)再沉淀样品,其 SAXS 谱上无离子峰(表明离子簇分布无序),STEM 照片中离子簇的形状、尺寸及分布均不均匀,但经 150°C 充分陈化 5 天后,其离子簇形态与溶液铸膜样品的十分相似。该对比研究揭示,再沉淀 S-MAA Cu 盐使其离子簇处于明显的热力学非平衡态(亚稳态),造成离子聚集形态较平衡态更粗糙、不均匀。文献中还报道了(制备历史导致)离子聚集亚稳态的其它典型例子,如尺寸不一的囊状^[31,39]、棒状^[41]及部分贯穿网络状^[42~44]离子簇,这些离子簇均偏离平衡态下对应的球状;具体细节在此不逐一赘述。

3 离子簇的内部配位结构

除以上描述的离子簇分布形态外,人们利用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)谱技术对离子簇的内部配位结构进行了研究^[77~79]。结果表明,在 E-MAA Zn 盐离聚物的离子簇中,为 Zn 原子四配位于双齿桥联羧酸根的结构^[77]:每个 Zn 原子与分别来自四个 $-\text{COO}^-$ 基团的四个 O 原子配合;对于其中任

—COO⁻ 基团,其另一个 O 原子配合到一个不同的 Zn 原子(见图 4a)。然而,在马来酸酐接枝乙烯-丙烯无规共聚物(MAH-EP)Zn 盐离聚物中,由于—COO⁻ 基团两两相邻,形成 Zn 原子四配位于双齿螯合—COO⁻ 的结构^[78]:每个 Zn 原子与来自两个—COO⁻ 基团的四个 O 原子配合(见图 4b)。当温度逐步从 6K 升到 450K 时,E-MAA Zn 盐的 EXAFS 谱基本不变,表明其离子簇的内部配位结构稳定,在此温度范围内保持相似的状态^[79]。

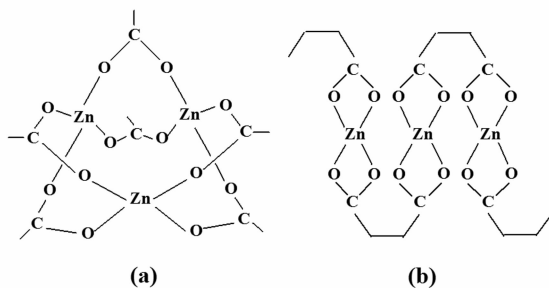


图 4 (a) 乙烯-甲基丙烯酸无规共聚物(E-MAA)Zn 盐离聚物^[77]与(b) 马来酸酐接枝乙烯-丙烯无规共聚物(MAH-EP)Zn 盐离聚物^[78]的—2COO⁻-Zn²⁺ 离子簇内部配位结构示意图。

为简化起见,此处采用—2COO⁻-Zn²⁺ 的三聚体结构来代表其簇结构

Figure 4 Schematic representation of the coordination structures inside the —2COO⁻-Zn²⁺ ionic aggregates of:

(a) Zn-salt poly(ethylene-ran-methacrylic acid) (E-MAA) ionomer^[77]; (b) Zn-salt maleated-poly

(ethylene-ran-propylene) (MAH-EP) ionomer^[78]. For simplicity, a trimeric structure of —2COO⁻-Zn²⁺

triplets is used herein to represent the ionic aggregates in both of Schemes a and b

由于离聚物具有高吸湿性^[80],有人研究了水存在条件下离子簇的内部配位结构。由 E-MAA Na 盐离聚物的红外(IR)光谱^[74]与介电谱^[75]发现,水分子总是优先被其中的一COO⁻-Na⁺ 离子簇或孤立—COO⁻-Na⁺ 离子对吸收;每个 Na⁺ 离子周围配合三个水分子以形成基本水合层;当进一步水合发生时,过量水分子经氢键分布于基本水合层的四周。EXAFS 谱^[76]揭示:当将 E-MAA Zn 盐浸泡于水中时,只能微小改变其离子簇的配位结构,即离子簇外缘配合 Zn²⁺ 离子的双齿螯合—COO⁻ 离子(—2COO⁻-Zn²⁺ 离子簇内部配位如图 4a,但其外缘配位却如图 4b)被水氧原子取代;然而,对于 SPS Zn 盐,由于其吸水性更强,会造成—2SO₃⁻-Zn²⁺ 离子簇含有的所有 Zn²⁺ 均被充分溶剂化,使每个 Zn²⁺ 离子与六个水分子配合。

4 尚须解决的离子簇形态方面的问题

尽管人们对离聚物的离子簇形态进行了广泛而深入的研究,但作者认为仍有四个问题尚须解决:

(1) 离子簇内部存在原子的有序排列吗? 人们一直猜测离子簇内可能存在有序性^[5,81~85]。例如, SAXS 结果显示,SPS Zn 盐离聚物的离子簇电子密度仅较其小分子对应物—六水合苯磺酸锌晶体的低约 10%,揭示离子簇内可能是有序的^[5]。无规^[81]与遥爪^[82]羧化离聚物的 EXAFS 谱研究均表明,其离子簇内金属阳离子周围秩序与对应金属乙酸盐小分子晶体的十分相近。SPS Zn 盐离聚物的 EXAFS 谱研究显示,其离子簇内似乎存在一定程度的秩序^[83]。此外,依据 DSC 及热膨胀测定法研究结果,Tadano 等^[84]认为 E-MAA Zn 盐的离子簇内部是晶体状有序的。²³Na 核磁共振研究亦暗示,E-MAA Na 盐的离子簇是由紧密堆砌的一COO⁻-Na⁺ 离子对组成的^[85]。然而,迄今为止,没有直接而可靠的证据证明离子簇内部存在有序性;

(2) 离聚物低温(一般 40℃~90℃)DSC 吸热(宽)峰的起源是什么? 此峰只在室温下陈化(“退火”)离聚物至少几天后方于 DSC 首加热周期中出现,在未陈化离聚物中并未观察到,而于陈化离聚物 DSC 首加热周期后续冷却与再加热周期中亦未重新出现,表明与此峰转变相关的结构须于室温下经历长时间

方能缓慢演变而成。Marx 与 Cooper^[86]于 E-MAA 盐中最先报道此低温吸热峰;他们认为,该离聚物 50℃附近的 DSC 吸热峰源于细小、不完美 PE 次生雏晶的熔融,而此 PE 雏晶为于室温“退火”期间在离子簇近围缓慢生长而成。本解释后来被其他研究者^[87~89]采用以诠释 E-MAA 盐离聚物的低温 DSC 峰。另一种解释认为,SPS Zn 盐离聚物位于 T_g 以下的 DSC 吸热峰是由其离子簇内部形态变化而引起的^[90];更具体地,E-MAA Zn 盐 60℃附近的 DSC 吸热峰被认为源于离子簇内部的有序-无序转变,即离子性“雏晶”的熔融^[84];此后,李光等^[91]亦将磺化聚对苯二甲酸丁二醇酯(SPBT)于 130℃处的 DSC 吸热峰归因于其离子簇内有序性的破坏。然而,当 E-MAA Na 盐的离子簇被充分水合(有序性因溶剂化而遭破坏)时,仍可观察到类似的低温 DSC 峰,但峰强度较未水合时低;基于此,又提出了修正模型,认为无水离子簇的峰转变也应包括其近围 PE 雏晶熔融的贡献^[74]。还有人根据 E-MAA Ca 盐的 IR 光谱提出了第三种解释,认为其低温 DSC 吸热峰是由离子簇所吸收水分的蒸发而产生的^[92];对于 Br^- 或 I^- 离子中和季铵化聚氨酯离聚物而言,若在其 70℃附近 DSC 吸热峰转变温度范围内采用 EXAFS 谱技术,亦发现此峰可能是由水分离开 Br^- / I^- 配位壳层而引起的^[93]。尽管持续争论了近四十年,对于离聚物低温 DSC 吸热峰的起源问题至今仍未达成一致;

(3)离子跃迁理论能有效解释离聚物结构与性能的关系吗?离子跃迁指不同离子簇之间的离子交换,其伴随与离子基团共价相连的链段的运动。在离聚物抗衡离子(q/a 值)与 T_g 的关系研究中,Eisenberg 与 Kim^[51]于实验基础上提出离子跃迁理论,认为离聚物基体相与簇相的玻璃化转变均经离子跃迁来实现:抗衡离子的 q/a 值越大,代表离子相互作用越强,则离子跃迁(所需)温度越高,故离聚物的两相 T_g 越高。此理论之缺陷在于:(I)离聚物簇相 T_g 较基体相 T_g 高^[14],表明在同一 q/a 值下高离子簇数密度的簇相比低离子簇数密度的基体相的离子跃迁温度高,即离子跃迁温度不仅与离子相互作用强度(q/a 值)有关,而且受离子簇数密度(离子交联密度)的影响;(II)依据 EHM 模型^[14],离子跃迁温度还与离子簇近围的链段紧密堆砌程度(离子簇聚集数)相关。显然,离子的跃迁既要克服自身的静电相互作用,又要摆脱与离子基团共价相连的链段的束缚;因此,离子跃迁温度不仅取决于抗衡离子(q/a 值)这一结构因素,更与经离子交联与紧密堆砌影响链动力学的离子簇形态因素(数密度与聚集数)有关。然而,目前尚无其它理论能够充分考虑离子聚集形态而完整诠释离聚物结构与性能的关系;

(4)基体(聚合物)的分子量对离子簇形态的影响是什么?文献中广泛研究了离子含量、抗衡离子、离子基团、基体近程链结构、中和度、离子沿主链分布结构、环境条件及制备历史等对离子簇形态的影响;然而,有关基体链远程结构—分子量对离子聚集形态的影响,却几乎无相关报道。经界面热力学可以预测,随着基体分子量的增加,链段之间的共价连接限制性增强,因而离子簇-基体界面形成熵减小、界面张力增大,最终导致离子簇聚集数与尺寸的增大及数密度的降低;但是,该分子量效应的证实需系统的理论与实验研究。

5 结论与展望

(1)离聚物的离子聚集形态包括参与聚集离子比例、离子簇的形状、聚集数、数密度、分布及内部配位结构等因素。离子含量与中和度的效应类似,其增加仅导致离子簇数密度(即离子交联密度)增高,到临界值时会引起部分离子簇周围链段运动受限区相互交叠而形成较基体相更“硬”的簇相。抗衡离子与离子基团的影响类似:其 q/a 值(即离子相互作用强度)增加使离子簇-基体界面张力减小,造成离子簇聚集数(尺寸)减小、参与聚集离子比例(即微相分离程度)及离子簇数密度增高;但当其被某链段共价相连而使迁移性降低时,则参与聚集离子比例及离子簇数密度均减小。基体分子链的刚性化、基团空间位阻、支化及共价交联使链段迁移性降低或间距增大,限制了与之共价相连的离子对进行簇集;而基体介电常数的增高则加强了离子与基体之间的离子-偶极相互作用、改善了相容性,使微相分离程度降低;两者均造成参与聚集离子比例及离子簇数密度的减小。当离子沿主链分布规整性增加(如从无规型变为规整间隔

型)时,由于静电力约束效应的增强制衡了离子的聚集,使得离子簇的聚集数显著减小;

(2)温度升高导致离子相互作用减弱,相当于 q/a 值减小的效应:离子簇聚集数增大、参与聚集离子比例、离子簇数密度及簇相体积分数减小;后者的减小表明簇相逐步解离为离子簇。随着离聚物溶剂化程度的提高,分子链间距离增大,引发离子簇(集)由分子间逐步向分子内转变;进一步溶剂化至完全克服离子静电相互作用时,分子内离子簇可能解体而使溶液中只存在孤立离子对。当基体强烈亲水时,水对离子簇形态的影响类似于溶剂化的效应;当基体适中地亲水时,水合离聚物因溶胀作用其离子簇间距增大、数密度降低;当基体完全憎水时,则水分优先被亲水的离子簇或孤立离子对吸收—对于羧酸盐离子簇,水分一般仅与其外缘的抗衡离子缔合形成水合层,离子聚集形态基本不受影响,而对于强亲水的磺酸(盐)离子簇,水分会渗透其内部被所有抗衡离子吸收,致离子簇因溶胀而尺寸增大,过量水合甚至可能使离子簇在基体中由液体状有序分布的球体转变为平行分布的圆柱体。除空间受限效应可能导致离子簇具有特定的形状与尺寸外,离子簇在热力学平衡状态下大多为尺寸均一的球形,且呈液体状有序分布于基体中;离聚物制备历史(快速溶液铸膜、再沉淀等)可能导致离子聚集处于热力学非平衡状态(亚稳态),从而使离子簇形状由球状偏离为囊状、棒状及部分贯穿网络状等、尺寸更分散(不均一)或分布由液体状有序变为无序;

(3)尽管离子簇在高温下会发生离子跃迁(即不同离子簇之间的离子交换)以实现离聚物的玻璃化转变与流动,但离子簇内部配位结构相对稳定,基本不随温度而变化;通常为抗衡离子配位于多齿桥联离子基团配体的结构;若存在空间位阻等效应(如离子基团紧密相邻)时,也可能形成与孤立离子对类似的结构—抗衡离子配位于多齿螯合离子基团。当离子簇水合时:对于羧酸盐离子簇,仅其外缘配合抗衡离子的双齿螯合— COO^- 离子被水氧原子取代;而对于强吸水的磺酸盐离子簇,其含有的所有抗衡离子均逐一与水氧原子配合,失去了与磺酸根的配位;

(4)人们充分研究了离聚物的离子聚集形态,但在尝试以形态为桥梁对结构-性能关系进行诠释或预测时,似乎仍缺乏系统的技术手段。显然,离子交联效应对离聚物性能起主要影响作用,研究该效应时须综合衡量 q/a 值(离子相互作用强度)、离子簇聚集数(离子簇近围的链段紧密堆砌程度)及离子簇数密度(离子交联密度)三者的作用;然而,现有的离子跃迁理论只考虑了前者这一结构因素,而未涵盖后两者涉及的形态因素,因此亟需扩展与完善。此外,对于引起离聚物学术界普遍争论的(I)“离子簇内部存在原子的有序排列吗?”与(II)“离聚物低温(一般 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$)DSC 吸热(宽)峰的起源是什么?”这两个问题,由于缺乏直接、可靠的实验证据,至今无确切答案。再者,文献中完整探讨了基体(聚合物)的近程链结构(柔顺性、介电性、基团空间位阻、支化及共价交联等)对离子簇形态的影响,但对于其链远程结构—分子量对离子聚集形态的效应,却鲜有相关的研究报道。以上四个方面,成为聚合物科学家们亟待解决的离聚物形态问题。

参考文献:

- [1] Rees R W, Vaughan D J. Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem), 1965, 6(1): 287~295.
- [2] Longworth R, Vaughan D J. Nature (London), 1968, 218(5136): 85~87.
- [3] Delf B W, MacKnight W J. Macromolecules, 1969, 2(3): 309~310.
- [4] Marx C L, Caulfield D F, Cooper S L. Macromolecules, 1973, 6(3): 344~353.
- [5] Yarusso D J, Cooper S L. Macromolecules, 1983, 16(12): 1871~1880.
- [6] Kinning D J, Thomas E L. Macromolecules, 1984, 17(9): 1712~1718.
- [7] Ding Y S, Hubbard S R, Hodgson K O, Register R A, Cooper S L. Macromolecules, 1988, 21(6): 1698~1703.
- [8] Sobry R, Fontaine F, Ledent J, Foucart M, Jérôme R. Macromolecules, 1998, 31(13): 4240~4252.
- [9] Kutsumizu S, Goto M, Yano S, Schlick S. Macromolecules, 2002, 35(16): 6298~6305.
- [10] MacKnight W J, Taggart W P, Stein R S. J Polym Sci: Polym Symp, 1974, 45(1): 113~128.
- [11] Roche E J, Stein R S, Russell T P, MacKnight W J. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1980, 18(7): 1497~1512.
- [12] Fujimura M, Hashimoto T, Kawai H. Macromolecules, 1982, 15(1): 136~144.

- [13] Born M, Green H S. *Proc R Soc London, Ser A*, 1946, 188(1012): 10~18.
- [14] Eisenberg A, Hird B, Moore R B. *Macromolecules*, 1990, 23(18): 4098~4107.
- [15] Handlin D L, MacKnight W J, Thomas E L. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 795~801.
- [16] Sauer B B, McLean R S. *Macromolecules*, 2000, 33(21): 7939~7949.
- [17] Yano S, Tadano K, Jérôme R. *Macromolecules*, 1991, 24(24): 6439~6442.
- [18] Gao Z, Zhong X F, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1994, 27(3): 794~802.
- [19] Vanhoorne P, Jérôme R, Teyssié P, Lauprêtre F. *Macromolecules*, 1994, 27(9): 2548~2552.
- [20] Tsagaropoulos G, Kim J S, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1996, 29(6): 2222~2228.
- [21] Kutsumizu S, Schlick S. *Macromolecules*, 1997, 30(8): 2329~2336.
- [22] Kutsumizu S, Goto M, Yano S. *Macromolecules*, 2004, 37(13): 4821~4829.
- [23] 刘大刚, 谢洪泉. *合成橡胶工业*, 2009, 32(4): 288~292.
- [24] Miwa Y, Kondo T, Kutsumizu S. *Macromolecules*, 2013, 46(13): 5232~5237.
- [25] Basu D, Das A, Stöckelhuber K W, Jehnichen D, Formanek P, Sarlin E, Vuorinen J, Heinrich G. *Macromolecules*, 2014, 47(10): 3436~3450.
- [26] Gierke T D, Munn G E, Wilson F C. *J Polym Sci; Polym Phys Ed*, 1981, 19(11): 1687~1704.
- [27] Schmidt-Rohr K, Chen Q. *Nature Mater*, 2008, 7(1): 75~83.
- [28] Li C, Register R A, Cooper S L. *Polymer*, 1989, 30(7): 1227~1233.
- [29] Laurer J H, Winey K I. *Macromolecules*, 1998, 31(25): 9106~9108.
- [30] Winey K I, Laurer J H, Kirkmeyer B P. *Macromolecules*, 2000, 33(2): 507~513.
- [31] Kirkmeyer B P, Weiss R A, Winey K I. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2001, 39(5): 477~483.
- [32] Castagna A M, Wang W, Winey K I, Runt J. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2791~2798.
- [33] Benetatos N M, Heiney P A, Winey K I. *Macromolecules*, 2006, 39(16): 5174~5176.
- [34] Benetatos N M, Chan C D, Winey K I. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 1081~1088.
- [35] Wang W, Chan T T, Perkowski A J, Schlick S, Winey K I. *Polymer*, 2009, 50(5): 1281~1287.
- [36] Castagna A M, Wang W, Winey K I, Runt J. *Macromolecules*, 2011, 44(13): 5420~5426.
- [37] Zhou N C, Chan C D, Winey K I. *Macromolecules*, 2008, 41(16): 6134~6140.
- [38] Seitz M E, Chan C D, Oppen K L, Baughman T W, Wagener K B, Winey K I. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(23): 8165~8174.
- [39] Kirkmeyer B P, Taubert A, Kim J S, Winey K I. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2648~2653.
- [40] Dalmás F, Leroy E. *Macromolecules*, 2011, 44(20): 8093~8099.
- [41] Batra A, Cohen C, Kim H, Winey K I, Ando N, Gruner S M. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1630~1638.
- [42] Bolintineanu D S, Stevens M J, Frischknecht A L. *Macromolecules*, 2013, 46(13): 5381~5392.
- [43] Bolintineanu D S, Stevens M J, Frischknecht A L. *ACS Macro Lett*, 2013, 2(3): 206~210.
- [44] Hall L M, Stevens M J, Frischknecht A L. *Macromolecules*, 2012, 45(19): 8097~8108.
- [45] Song J M, Shin J, Sohn J Y, Nho Y C. *Macromol Res*, 2012, 20(5): 477~483.
- [46] Song J M, Ko K H, Kim J S, Shin K. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2012, 50(16): 1181~1187.
- [47] Shi Y, Weiss R A. *Macromolecules*, 2014, 47(5): 1732~1740.
- [48] Park J J, Ko K H, Song J M, Kim J S. *Polymer*, 2013, 54(15): 3914~3920.
- [49] Ma X, Sauer J A, Hara M. *Macromolecules*, 1995, 28(11): 3953~3962.
- [50] 杨伟, 刘军, 沈家瑞. *高分子材料科学与工程*, 1997, 13(S1): 101~105.
- [51] Eisenberg A, Kim J S. *Introduction to Ionomers*, New York: John Wiley & Sons, 1998, Chapter 4.
- [52] Kim J S, Luqman M, Song J M. *Ionomers (Encyclopedia of Polymer Science and Technology)*, New York: John Wiley & Sons, 2010, p 6.
- [53] 顾雪蓉, 姚志洪, 张光华, 严嘉琳, 陈南斗. *高分子学报*, 1993, (6): 684~690.
- [54] 顾雪蓉, 乔军, 杨昌正. *高分子材料科学与工程*, 1990, (2): 17~23.
- [55] 顾雪蓉, 杨昌正, 乔军, 朱育平, 陈光慧, 戴庆平. *高分子材料科学与工程*, 1990, (3): 44~49.
- [56] Wang W, Liu W, Tudryn G J, Colby R H, Winey K I. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4223~4229.
- [57] Choi U H, Ye Y, Salas de la Cruz D, Liu W, Winey K I, Elabd Y A, Runt J, Colby R H. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 777~790.
- [58] 温亦兴. *广州化学*, 2013, 38(2): 48~56.
- [59] Luqman M, Ko K H, Kim J S, Shin K. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128(3): 1764~1770.

[60] 胡显奎, 刘振兴, 陈竹筠, 李添娣. 合成树脂及塑料, 2000, 17(2): 49~52.

[61] 孙宝亮, 方兰, 刘胜平. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 6~10.

[62] 包永忠, 翁志学, 黄志明. 塑料工业, 1995, (5): 3~8.

[63] Eisenberg A, Hara M. Polym Eng Sci, 1984, 24(17): 1306~1311.

[64] Benetatos N M, Winey K I. Macromolecules, 2007, 40(9): 3223~3228.

[65] Batat P, Bilir C, Erdogan T, Demirel A L. Eur Polym J, 2014, 54: 79~86.

[66] Mora-Barrantes I, Malmierca M A, Valentin J L, Rodriguez A, Ibarra L. Soft Matter, 2012, 8(19): 5201~5213.

[67] Kutsumizu S, Tagawa H, Muroga Y, Yano S. Macromolecules, 2000, 33(10): 3818~3827.

[68] Hall L M, Seitz M E, Winey K I, Oppen K L, Wagener K B, Stevens M J, Frischknecht A L. J Am Chem Soc, 2012, 134(1): 574~587.

[69] 王洪祚, 杨延武. 功能高分子学报, 1989, 2(3): 211~216.

[70] 王洪祚, 杨延武. 功能高分子学报, 1990, 3(3): 180~184.

[71] 高洪涛, 冯克, 李卓美, 陆群. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(2): 67~71.

[72] 李海鹏, 冯克, 李卓美. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1): 110~115.

[73] Lundberg R D, Phillips R R. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1982, 20(7): 1143~1154.

[74] Kutsumizu S, Nagao N, Tadano K, Tachino H, Hirasawa E, Yano S. Macromolecules, 1992, 25(25): 6829~6835.

[75] Yano S, Tadano K, Nagao N, Kutsumizu S, Tachino H, Hirasawa E. Macromolecules, 1992, 25(26): 7168~7171.

[76] Welty A, Ooi S, Grady B P. Macromolecules, 1999, 32(9): 2989~2995.

[77] Grady B P, Floyd J A, Genetti W B, Vanhoorne P, Register R A. Polymer, 1999, 40(2): 283~288.

[78] Grady B P, Goossens J G P, Wouters M E L. Macromolecules, 2004, 37(23): 8585~8591.

[79] Farrell K V, Grady B P. Macromolecules, 2000, 33(19): 7122~7126.

[80] Painter P C, Brozoski B A, Coleman M M. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1982, 20(6): 1069~1080.

[81] Yarusso D J, Ding Y S, Pan H K, Cooper S L. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1984, 22(12): 2073~2093.

[82] Vlaic G, Williams C E, Jérôme R, Tant M R, Wilkes G L. Polymer, 1988, 29(1): 173~176.

[83] Ding Y S, Yarusso D J, Pan H K D, Cooper S L. J Appl Phys, 1984, 56(9): 2396~2403.

[84] Tadano K, Hirasawa E, Yamamoto H, Yano S. Macromolecules, 1989, 22(1): 226~233.

[85] Jia Y, Kleinhammes A, Wu Y. Macromolecules, 2005, 38(7): 2781~2785.

[86] Marx C L, Cooper S L. J Macromol Sci: Phys, 1974, B9(1): 19~33.

[87] Tsujita Y, Shibayama K, Takizawa A, Kinoshita T, Uematsu I. J Appl Polym Sci, 1987, 33(4): 1307~1314.

[88] Kuwabara K, Horii F. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2002, 40(11): 1142~1153.

[89] Loo Y L, Wakabayashi K, Huang Y E, Register R A, Hsiao B S. Polymer, 2005, 46(14): 5118~5124.

[90] Weiss R A. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1982, 20(1): 65~72.

[91] 李光, 邬立灏, 杨胜林, 金俊弘, 江建明. 华东大学学报(自然科学版), 2008, 34(1): 5~11.

[92] Brozoski B A, Coleman M M, Painter P C. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1983, 21(2): 301~308.

[93] Goddard R J, Grady B P, Cooper S L. Macromolecules, 1994, 27(7): 1710~1719.

Advances in Study of Ionic-aggregate Morphology of Ionomers

HU Zhen^{1,2,3}, HU Tao^{1,2,3}, MA Nian³, YANG Ye-hua³, GONG Xing-hou^{1,2,3}, WU Chong-gang^{1,2,3*}

(1. *Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of*

Technology, Wuhan 430068, China; 2. Collaborative Innovation Center of Green Light-weight

Materials and Processing, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: In this article, effects of ion content, counterion, ionic group, short-range chain-structure (flexibility, permittivity, group steric-hindrance, branching, covalent cross-linking, etc.) of the matrix polymer, degree of neutralization, ionic-group distribution along the backbone chain, ambient conditions (temperature, solvent, water, etc.), and preparation history (melt pressing, solution casting, re-precipitation, high-temperature annealing, etc.) on the ion-aggregation morphology (fraction of aggregated ionic-groups, shape, size, aggregation number, number density, distribution-in-matrix and internal coordination structure of ionic aggregates) have systematically been reviewed for ionomers. On the basis of this, it has been pointed out that four basic issues on ion-aggregation morphology are urgent to be resolved, i. e., whether there exists an ordered arrangement of atoms inside the ionic aggregates, origin of the low-temperature differential scanning calorimetry (DSC) endothermic peak of ionomers, disadvantages of the currently-held ion-hopping theory, and effect of molecular weight, an important index to long-range chain-structure of the matrix polymer, on the ionic-aggregate morphology. Particularly, it has been suggested that, to extend and perfect the ion-hopping theory, we accommodate two morphological factors, ionic-aggregate aggregation number (i. e., extent of chain-segment close packing in the coronas of ionic aggregates) and number density (i. e., ionic cross-linking density), in addition to the pre-existing structural factor, strength of ionic interactions, thereby to reasonably explain or predict the structure-property relationships of ionomers.

Key words: Ionomer; Ionic aggregate; Morphology; Aggregation number; Number density