

离聚物的缔合与络合*

张广照 江 明

(复旦大学高分子科学系、聚合物分子工程开放实验室, 200433)

提要 本文对与离聚物材料的研究和开发相关的离聚物的缔合与络合这两个基本问题作了评述, 强调了离聚物的结构与缔合和络合的影响。此外, 还对由离子作用和氢键作用所导致的络合作了比较和讨论。

关键词 离聚物, 缔合, 络合, 自组装

离聚物是指碳氢链中含有少量($<10\text{mol}\%$) 离子基团的聚合物。由于该类聚合物具有许多独特的物理性能, 可用作热塑弹性体, 粘合剂, 包装材料和溶液增粘剂等, 在过去的 30 多年中, 离聚物的研究与开发一直十分活跃^[1~3]。离聚物的研究主要围绕离聚物的制备及结构与性能的关系两个主题, 其核心是离聚物的微结构问题。由于检测手段的限制, 对离聚物的结构还存在许多争议, 但普遍认为离子基团在离聚物中形成离子对的聚集体(Multiplets)。离聚物的缔合与络合是离聚物两种最基本的行为。目前缔合与络合尚无统一定义, 在此, 作者把由离子簇集作用所导致的同种离聚物分子链间的结合称为缔合(Association), 而将由离子相互作用所导致的离聚物与其它聚合物分子链间的结合称为离聚物的络合(Complexation)。

1 离聚物的缔合

1.1 本体中的缔合

离聚物在本体中的缔合早在离聚物的诞生之初, 已开始为人们所认识。由于离子基团的引入, 离聚物与其母体聚合物相比, 其力学性能和热稳定性等大大提高。因此, 人们自然就联想到离聚物分子是经离子“交联作用”而缔合的。早在 50 年代, Brown 和 Cooper 就证实^[4,5]这种离子作用是非化学键合力, 在高温和机械力作用下会被破坏, 但比范德华力和氢键强。对于这种离子作用的本质、离聚物分子缔合的状态与形态的系统研究的开展是在 60 年代中期, DuPont 开发成功 Surlyn^[4,6]以后。1965 年 Banotto 和 Bonner^[7]第一次明确提出离聚物中存在离子簇, 认为离子簇对离聚物分子链具有高效多功能交联作用。之后, 围绕离子的簇集(Ion-clustering)所进行的有关离聚物的研究进入了蓬勃发展阶段, 许多理论模型开始建立起来。其中比较有代表性的模型分别由 Cooper 等^[8], MacKnight 等^[9], 和 Eisenberg 等^[10,11]所建立。

Cooper 等人^[8]改进的硬球模型(Modified Hard Sphere Model)认为, 离聚物中的聚集体存在有类液体的规则排列, 但聚集体被碳氢链包围, 不会发展成为 Clusters(离子簇), 因而离聚物中不存在微相分离。该模型与 SAXS 的“离子峰”的结果吻合。MacKnight 等^[9]则建立了所谓的“核-壳”(Core-Shell)模型。该模型认为, 离聚物中存在着半径约为 $0.8\text{nm} \sim 1\text{nm}$, 由数十个离子对构成的“核”, 它被碳氢链形成的“壳”所包围。这一模型可以解释离聚物的高温 T_g 和有关 SAXS 结果。

1970 年 Eisenberg^[10]提出了一个具有重要意义的模型, 其核心是有关离子对聚集体和离子簇的概念。他认为聚集体是由不含碳氢链成份的离子对聚集形成的, 聚集体被碳氢链包围, 这些彼此“孤立”的聚集体松散地缔合成离子簇。1990 年, Eisenberg 等人^[11]对上述模型又进行了修正(图 1)。修正后的模型中聚集体定义不变, 但离子簇被定义为由聚集体周围一层运动能力下降的受阻链构成的、能够成为独立的分散相, 显示单独 T_g 的区域。该模型认为离子簇无特定的几何形状, 每个离子簇中的离子对或聚集体也没有特定的大小和数目。这一模型与许多离聚物的小角 X 光散射(SAXS)和动态力学性能(DMTA)等实验结果吻合^[12~15]。

离聚物的早期研究多数涉及的是无规(离子基团无规分布在主链上)的离聚物, 建立的模型也都基于无规离聚

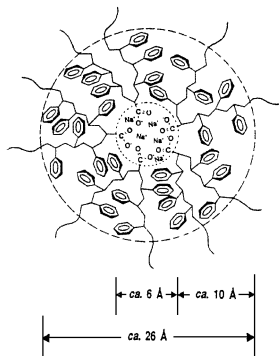


图 1 在聚(苯乙烯-甲基丙烯酸钠)离聚物中,离子对聚集体及其周围的运动受限区域示意图

研究发现,两嵌段和三嵌段离聚物的聚苯乙烯(PS)相的 T_g 都比相应母体聚合物 PS 相的 T_g 高,但橡胶相的 T_g 均变化很小,说明离子簇集仅产生于 PS 相中;作者还证明金属离子对离子的簇集有很大影响。由于嵌段聚合物本身具有嵌段-嵌段相分离,这种嵌段聚合物链离子化的区域化(Localization)往往使之表现出“相中有相”的特殊行为。

另外,杨昌正^[25,26]和余学海等^[27]以及 Cooper 等^[28]对聚氨酯多嵌段离聚物(离子基团在其中一种嵌段上的离聚物)做过系统研究,发现离子基团仅在硬段或软段,或同时在两种嵌段上,导致不同的相行为。杨昌正还与 Cooper 等^[25]合作建立了有关多嵌段离聚物缔合行为的“珠-簧网络模型”(Bead-Spring Network Model)。

上述结果与 Eisenberg 模型中有关聚集体的形成与链构造因素有关的观点是一致的。应当指出,有关本体中离聚物分子链缔合的理论目前还不十分成熟,所有模型都有其适用性和局限性。由于聚集体只有几个纳米大,且是不定型的,与基质反差太小,染色困难,无法用一般的电镜等手段直接观察到^[29],对它们的存在及形状、大小等一直没有定论。大家的共识是:离聚物中存在离子聚集体,离子聚集体导致了离聚物分子链的缔合。

1998 年,离聚物形态的实验研究有所突破。美国宾州大学的 Winey 等人^[30]用同时装有高角环型暗场(High-Angle Annular Dark Field)和亮场(Bright Field)闪烁检测器的扫描透射电镜(STEM)直接观察到了乙烯甲基丙烯酸共聚物锌盐中的离子聚集体,这些离子聚集体近似球形,直径在 2.5 至 2.8 nm 之间,大小分布均匀。此外, Zn^{2+} 含量由 22% 增至 58% 时,离子聚集体仅数目增加,大小基本不变。这些结果与 Cooper 等人的模型一致^[10],但与 Eisenberg 等人的模型不太相符^[9]。这一工作最重要的一点是它直接证明了离聚物中的确存在离子聚集体或分子链的缔合。然而,有关离聚物的缔合理论还需要进一步完善。

1.2 溶液中的缔合

有关离聚物在溶液中缔合行为的研究相对较少,这主要是由于离子基团和碳氢链的极性相差太大,能够溶解离聚物的溶剂很少。有关离聚物溶液行为的研究早在 1968 年已有报道^[31]。这一领域的代表人物是 Lundberg、Rochas、Higgins 和 Hara 等。Lundberg 等^[32]用粘度法系统研究了磺化聚苯乙烯(SPS),磺化乙丙橡胶(SEPDM)等无规离聚物在非极性和极性溶剂中的溶液行为,并研究了溶剂、官能基、温度等因素的影响。他们发现,在非极性溶剂中,离子基团发生簇集,离聚物的分子链处于缔合态^[33]。极性溶剂的加入和温度的升高都会使缔合程度降低。Rochas 等^[34]则发现离聚物在极性溶剂中具有聚电解质行为。

Lundberg 等^[33]观察到离聚物溶液的粘度在低浓度和高浓度区域分别低于和高于其母体聚合物的相应粘度,即离聚物和母体聚合物的增比粘度-浓度曲线发生交叉(Crossover)。他们认为,在低浓度区域离聚物以分子内缔合为主,而在高浓度区域以分子间缔合为主。然而,作者等在研究 CSEP 和 SSEP 两嵌段离聚物时发现^[23],离聚物粘度始终高于相应母体聚合物的粘度,两曲线不发生交叉。Weiss 等发现 SSEBS 三嵌段离聚物也有类似行为^[19]。作者认为^[23],这是因为作者和 Weiss 等所研究的两嵌段和三嵌段聚合物中含离子的聚苯乙烯(PS)嵌段都很短(含量约 29 wt %),离子化程度较低(<10 mol %),且离子强度较弱,故由分子内缔合导致的 PS 嵌段的收缩对整个链的流

体力学体积的影响较小。事实上,作者发现^[24]当离子作用比较高如 SSEBB 中金属离子为 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 时,其粘度-浓度曲线上出现交叉。可见,离聚物分子链在非极性溶剂中的缔合行为与链构造、离子基团的性质等有关。应该指出,离聚物分子链在非极性溶剂中的情况与其在本体中的情况相近,即离子基团都处在一个非极性的“环境”中,只是在本体中分子链的“浓度”极高而已。因此,离聚物分子链在非极性溶剂中缔合行为的研究对阐明其本体结构与性能的关系有重要的价值。在极性溶剂中,离子基团的簇集被解开,在低浓度下,由于离子基团间的静电排斥作用,分子链扩张,故随浓度的减小粘度反而增加,呈现典型的聚电解质行为^[34]。

80 年代以后,随着激光光散射(LLS)和小角中子散射(SANS)技术在高分子溶液中的应用,人们在分子水平上对离聚物溶液行为进行了研究。这些研究支持了有关离聚物在非极性溶剂中缔合的行为和在极性溶剂中呈聚电解质行为的基本结论,同时对缔合的本质有了新的认识。Higgins^[35,36]、Lantman^[37]、和 Hara^[38]等用 LLS 和 SANS 证实了 SPS 离聚物在非极性溶剂中,即便在极低的浓度下,分子间缔合仍然存在。作者在研究 SSEP 和 CSEP 两嵌段离聚物在四氢呋喃(THF)中的缔合行为时也发现^[23],离聚物的浓度低至 10^{-4} g/ml 时,静态光散射(SLS)测得的分子量远大于其母体聚合物的分子量,动态光散射(DLS)测得流体力学半径(R_h)也远大于其母体聚合物单链的尺寸,证明了它们在低浓度下仍处于分子间缔合状态。但是作者发现^[24],对于 SSEBS 三嵌段离聚物,当浓度降至 5×10^{-5} mol/ml 时,出现分子内缔合到分子间缔合的转变。显然,这一临界浓度比由粘度法测出的相应值低很多,这是因为动态光散射对大粒子非常敏感,能够检测到粘度法检测不到的分子间缔合体。

Higgins 等基于分子缔合的“敞开模式”(Open Model)与“闭合模式”(Close Model)^[39]认为,在低浓度区域,分子链仍处于分子间缔合态,只是这时的分子间缔合体是由已进行了分子内缔合(闭式缔合)的分子链组成的,而在高浓度区域则是分子链间直接缔合(开式缔合)。显然,前者中分子链排列比较紧密,每个链所占有的体积减小,粘度下降。Higgins^[36]在研究单链 SPS 离聚物在甲苯中的溶液行为时证实,形成开式缔合时,每个分子链的线团与其孤立存在(闭式缔合)时相比,变得更加伸展,进而导致了粘度的升高。

另一方面,在极性溶剂中,Hara 等^[38]用 LLS 证实,无论是无规离聚物还是端基离聚物,其分子链在很低浓度下也仍处于分子间缔合状态,但有关这种缔合的本质以及它对离聚物聚电解质行为影响的机理目前尚不清楚。作者认为,除了离子作用以外,影响离聚物在极性溶剂中缔合行为的另一个重要因素,即碳氢链在极性溶剂中的“疏溶剂作用”(Solvophobic Interaction)一直被人们所忽视。这种作用类似于碳氢化合物在水中的“疏水亲脂作用”^[40],指的是溶剂分子对溶质分子的排斥作用。对于离聚物这种具有两性成分的聚合物,在非极性溶剂中,离子对的疏溶剂作用使离子基团簇集并导致链的缔合;在极性溶剂中,溶剂对离子基团有亲和性,促使离子簇集发生解离;但它同时却是疏碳氢链的不良溶剂,因而有利于离聚物分子链的缔合,这种作用的大小显然决定于溶剂对聚合物链的亲性和性。事实上,作者发现^[41],将磺化和羧化聚苯乙烯无规离聚物、CSEBS 和 SSEBS 三嵌段离聚物先用 THF 溶解,再转移到水中,由于碳氢链的疏水缔合作用和离子基团的亲水作用的平衡,它们均能在水中形成稳定的纳米粒子。这虽然是一种比较极端的情况,但从一个侧面反映了在极性环境下碳氢链的疏溶剂作用是存在的。有关这方面的研究正在作者研究组进行中。

离聚物在溶液中的缔合行为研究的另一重要内容是关于嵌段离聚物的胶束行为。嵌段离聚物分两种,一种由聚电解质嵌段和碳氢链嵌段组成;另一种则由无规离聚物嵌段和碳氢链嵌段组成。在水或极性溶剂中,离子性嵌段往往溶解,而碳氢嵌段不溶,从而形成胶束;相反,在非极性溶剂中,碳氢链嵌段溶解,离子性嵌段不溶解,从而形成“反胶束”。Eisenberg 等^[42]和 Chu 等^[43]分别对以上两种嵌段离聚物做过较多的研究。此外,Hadjichristidis 等^[44]对端基离聚物的胶束行为做了研究。嵌段和端基离聚物的胶束行为是分子自组装的一种途径,通过这一途径有可能组装出具有特别构筑和在生命科学、农业、环境等方面有应用价值的超分子体系。

2 离聚物的络合

离聚物络合和相容的驱动力都是体系中的离子作用。然而,在所报道的众多离聚物共混体系中,多数只有本体性能的数据,且所涉及的体系很少完全相容,在文献中作者一般均未把这些体系同“络合”相联系。离聚物络合行为研究是从其溶液行为的研究开始的。Lundberg^[45,46]用粘度法证明了 SEPDM 的锌盐与苯乙烯-4-乙烯吡啶共聚物

(SVP) 在非极性溶剂甲苯中或在熔融状态下可形成具有化学计量比的络合物, 表现为共混物的粘度高于其线性加和值, 甚至导致凝胶的产生。研究表明, 吡啶基与过渡金属的配位作用导致了大分子间络合物的形成; 碱金属和碱土金属因无配位作用, 不能导致大分子间的络合。冯克等^[47]也对上述体系在非极性溶剂 CHCl_3 中的络合行为做了研究, 发现当 CHCl_3 中加入少量醇后, SEPDM 的碱金属和过渡金属盐均能与 SVP 形成络合。

Weiss 等^[48]发现 SPS 的碱金属、碱土金属和过渡金属盐在极性溶剂二甲基甲酰胺 (DMF) 中均能与 SVP 形成具有固定化学计量比的络合物。表现为共混物粘度上升, 在本体中两组份聚合物 T_g 相互靠近, 甚至变为一个 T_g , 即形成均相。最近, 黄玉惠等^[49]报道 SPS 的钠盐和锌盐、羧化和磺化聚苯醚等与 SVP 在 CHCl_3 和少量甲醇混合溶剂中均能发生络合。

作者研究组曾研究了嵌段离聚物和无规离聚物与含吡啶基聚合物的络合行为。作者发现^[24]三嵌段离聚物磺化 SEBS (SSEBS) 的过渡金属离子与甲基丙烯酸正丁酯-4-乙烯吡啶共聚物 (BVP) 和 SVP 在低极性溶剂 THF 中发生非固定化学计量比的络合。表现为在溶液中, 体系粘度高于组份聚合物线性加和值, 流体力学半径增大, 当离子作用很强, 如金属离子为 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 时, 甚至形成凝胶。在本体中则表现为络合后 SSEBS 离聚物的 PS 嵌段 T_g 明显高于组分聚合物线性加和值。最近, 作者发现^[23]SSEP 离聚物与 BVP 在 THF 中也表现出与 SSEBS 离聚物/SVP (或 BVP) 类似的行为。从其粘度的组成关系可以判断, 发生络合与否, 主要取决于离子基团的含量, 且它们形成的络合物不具有固体化学计量比。但在本体中, SSEP 的 PS 相与 BVP 呈现两个相互靠近的 T_g , 只有在高离聚物含量下才出现一个 T_g 。作者还发现 SSEP 的锂盐与 BVP 在 THF 和本体中不能形成络合。

对 SEPDM 和 SSPS 系离聚物, 当对应离子为过渡金属时, 离聚物与 SVP 间的络合与否受溶剂影响很小; 但碱金属和碱土金属盐与 SVP 的络合形成与否却取决于溶剂性质, 即在非极性溶剂中不产生络合, 加入少量极性溶剂, 则发生络合, 但当极性溶剂成分进一步增加时, 络合作用便减弱^[47~49]。作者认为这可能是由极性溶剂对离聚物 Multiplets 的破坏作用引起的。

从上述讨论可以看出, 离聚物络合有以下几个特点: (1) 络合导致粘度上升, 在高离子作用强度下甚至形成凝胶; (2) 络合后流体力学半径增加; (3) 多数情况下分子链络合的部分仍表现为两个 T_g , 组分链间不相容。只有当离子作用强度很高时, 组分间才能实现相容, 表现出一个 T_g 。

3 离子作用和氢键作用所导致络合的比较

作者研究组^[50]和其它研究组^[51]的长期工作都表明, 由氢键导致的高分子间的络合具有与以上离子作用导致的络合不同的特征。在溶液中, 氢键络合虽然也导致体系流体力学半径的增加, 但体系粘度下降, 氢键作用强度高时甚至生成沉淀; 所形成络合物常具有固定化学计量比。在本体中, 络合后表现出一个 T_g , 且该 T_g 往往高于组分聚合物线性加和值。

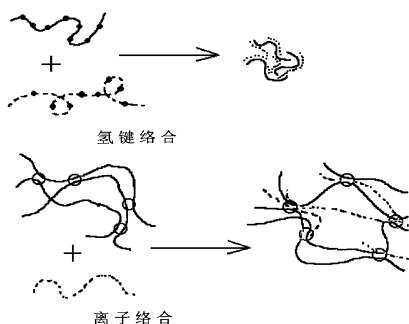


图 2 氢键导致络合 (a) 和离子作用导致络合 (b) 的示意图

聚物共混体系在溶液中的络合情况。同样, 由于异种链间的相互作用只发生在离子聚集区内, 共混组分分子链不能

作者现就氢键络合和离子络合区别之本质作一些探讨 (图 2)。对于这两种络合的差别, 作者认为, 主要是作用基团沿分子链的空间分布不同造成的。如前所述, 离聚物在非极性溶剂中, 离子基团簇集为微区, 离聚物分子与其它聚合物的作用只能发生在离子聚集区内, 而不是在整个链上。这样, 离子聚集区内的异种高分子作用基团间的相互作用虽起到了物理交联作用, 使之结合为一个整体, 即络合物, 然而, 由于碳氢链与离子聚集区相互独立存在, 体系中碳氢链部分仍基本保持原有的溶剂化能力, 且异种分子链不能充分相互贯穿。显然, 这种相互作用使体系络合物的流体力学体积增加, 亦即流体力学半径增加, 体系粘度增加, 甚至产生凝胶。应当说明的是, 随溶剂极性成分的增加, 上述离子聚集区逐渐解缔合, 其离子基团局域化 (Localization) 程度减弱, 离子聚集区和碳氢链间相对独立性削弱。在本体中, 由于 T_g 是经溶液浇膜后测得的, T_g 变化实际上反映了离

充分地相互穿透,因而络合状态下仍可呈现两个 T_g 。只有在离子基团含量足够高时,离子聚集区对碳氢链的影响加强,组分分子链可实现相互穿透,才表现出一个 T_g ;当离子作用特别强时,异种链间穿透程度增加,络合物链刚性增加,表现出一个升高的 T_g 。对于极性溶剂中离子作用导致的络合,其机理比较复杂,目前实验依据尚不够充分,需作更深入的研究。

对于氢键导致的络合,因相互作用基团是无规均匀分布在分子链上的,不存在基团聚集区,它们与碳氢链间不发生微相分离。因此,络合时共混组分分子链会相互穿透,且链节配对,因而失去了对溶剂的溶剂化能力,而产生塌陷,这导致了体系粘度的下降,甚至使络合物沉淀出来。当然,由于络合物聚集体(Complex aggregate)是由为数众多的组分聚合物链组合而成的,其流体力学半径仍比每个单独组分聚合大。在本体中,分子链的穿透与塌陷,不仅使组分聚合物链“一体化”,而且使衍生出的络合物的主链排列趋向紧密、变硬,因而往往表现出一个升高的 T_g 。

由上述讨论可知,离聚物的缔合与络合都与其特殊的结构,即离子的簇集有关。江明等人^[52]正是基于这一考虑,提出和证实了聚合物相容性中的“同离子效应”,这一概念后被 Belfiore 等人^[53]所运用,通过加入小分子过渡金属盐实现了聚乙烯吡啶和其共聚物的络合。有意义的是 Jerome^[54]Weiss^[55]等人利用端基离聚物与其它聚合物的络合作用组装出了具有明确结构的“嵌段”和“接枝”构造的聚合物。我们实验室则利用嵌段离聚物与 BVP 的络合作用,组装出了具有类胶束构筑的纳米粒子^[56]。可见,离聚物的络合是实现高分子组装的又一途径。

4 结语

离聚物是一种理论和应用价值都很高的材料。作为离聚物体系的两个基本问题,即缔合和络合,今后将会随着先进研究手段的发展得到更加深入的研究。由于离聚物同时含有离子作用、疏水作用等分子自组装所需要的驱动力,离聚物可通过缔合和络合实现高分子的自组装。今后在高聚物领域围绕自组装这一主题所进行的相关理论研究和材料开发将具有美好的前景。

致谢:本工作受到国家科委基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态物理基本问题研究”和国家自然科学基金、教育部博士点基金的支持,部分工作是与香港中文大学吴奇教授合作完成的,在此深表感谢!

5 参考文献

- 1 Macknight W J, Earnest T R. J Polym Sci Macromol Rev, 1981, 16:41
- 2 Eisenberg A, King K. Ion-Containing Polymers, Academic Press, Inc, New York, 1977
- 3 Holliday L, Ed. Ionic Polymers, Halsted-Wiley, New York, 1975
- 4 Brown H P, to B F Goodrich Co. US Pat, 2, 1953,662,874
- 5 Cooper W J. Polym Sci, 1958, 28:195;628
- 6 Rees R W, Vanghan D J. ACS polym Preprint 1965, 6:287;296
- 7 Bonotto S, Bonner E F. Polym Preprints 1968, 9:537
- 8 Yarusso D J, Cooper S L. a) Macromolecules, 1983, 16:1871;b) Polymer, 1985,26:371
- 9 Macknight W J, Taggart W P, Stein R S. J Polym Sci Polym Symp, 1974,45:113
- 10 Eisenberg A. Macromolecules, 1970, 3:147
- 11 Eisenberg A, Hird B, Moore R B. Macromolecules, 1990, 23:4098
- 12 Neppel A, Butler L S, Eisenberg A. a) Macromolecules, 1979, 12:948 b) J Polym Sci Polym Phys, 1979, 17:2145
- 13 Neppel A, Butler L S, Eisenberg A, et al. J Macromol Sci, 1980, B19:61
- 14 Tsagaropoulos G, Kim J S, Eisenberg A. Macromolecules, 1996, 29:2222
- 15 Nishida M, Eisenberg A. Macromolecules, 1996, 29:1507
- 16 Moore R B, Bittencourt D, Eisenberg A, et al. Macromolecules, 1991,24:1376
- 17 Bailly C, Karasz F E, Macknight W J, et al. Polymer, 1987, 28:1009
- 18 Orle E B, Calhoun B H, Moore R B. Macromolecules, 1996, 29:5965

- 19 Register R A, Jerome R, Cooper S L, et al. *Macromolecules*, 1988, 21:1009
- 20 Lu X, Steckle W P, Hsiao B, Weiss R A. *Macromolecules*, 1995, 28:2831
- 21 Guthrie S, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1987, 20:760
- 22 Storey S F, George S E, Nelson M E. *Macromolecules*, 1991, 24:2920
- 23 Zhang G, Liu L, Jiang M, et al. *Eur Polym J*, in press
- 24 a) Jiang M, Liu W, Wu C, et al. *Polymer*, 1997, 28:405; b) 柳伟峰, 江明. 高等学校化学学报, 1997, 18:309; c) 柳伟峰, 江明, 吴奇, 复旦大学学报(自然科学版), 1997, 18:309
- 25 Xu H, Yang C. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1995, 33:745
- 26 Yang C, Register R A, Cooper S L, et al. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1991, 29:581
- 27 Wei X, He Q, Yu X. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67:2179
- 28 Visser S A, Cooper S L. *Macromolecules*, 1991, 24:2576
- 29 Handlin D L, MacKnight W J, Thomas E L. *Macromolecules*, 1981, 14:795
- 30 Laurer J H, Winey K I. *Macromolecules*, 1998, 31:9106
- 31 Otocka E P, Eirich F R. *J Polym Sci, A-2* 1968, 6:921
- 32 Peiffer D G, Lundberg R D. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1984, 22:1757
- 33 Lundberg R D, Phillips R R. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1982, 20:1143
- 34 Rochas C, Domard A, Rinaudo M. *Polymer*, 1979, 20:1979
- 35 Pedley A M, Higgins J S, Peiffer D G, et al. *Macromolecules*, 1990, 23:1434
- 36 Young A M, Higgins J S, Peiffer D G, et al. *Polymer*, 1996, 37:2125
- 37 Lantman C W, MacKnight W J, Higgins J S, et al. *Macromolecules*, 1988, 21:1339
- 38 a) Hara M, Wu J L. *Macromolecules*, 1988, 21:402; 2214 b) Kupperblatt G, Hara M, Jerome, et al. *Polymer*, 1996, 16:3741
- 39 Elias H G. *Light Scattering from Polymer Solutions*, Ed Huglin M B, Academic Press, London-New York, 1972, Chapter 9
- 40 蒋锡夔, 张劲涛, 有机分子的簇集和自卷, 上海:上海科学出版社, 1996
- 41 Li M, Jiang M, Zhang Y, et al. *Macromolecules*, 1998, 31:6841
- 42 Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268:1728
- 43 Zhou Z, Chu B, Wu G, et al. *Macromolecules*, 1993, 26:2968
- 44 Pitsikalis M, Siakali-Kioulafa E, Hadjichristidis N. *J Polym Sci Polym Phys*, 1996, 34:249
- 45 Lundberg R D, Phillips R R, Peiffer D G. *J Polym Sci Polym Phys*, 1989, 27:245
- 46 Peiffer D G, Duvdevani I, Agarwal P K, et al. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1986, 24:581
- 47 Feng K, Zeng Z, Ouyang W, et al. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61:729
- 48 Lu X, Weiss R A. *Macromolecules*, 1991, 24:5763
- 49 Pan Y, Huang Y, Liao B, et al. *Eur Polym J*, 1998, 34:207;212
- 50 Jiang M, Li M, Xiang M, et al. *Adv Polym Sci*, 1999, 21:146
- 51 Tsuchida E, Abe K. *Adv Polym Sci*, 1982, 45:1
- 52 a) Jiang M, Zhou C, Zhang Z. *Polym Bull*, 1993, 30:445 b) 周春林, 张中权, 江明. 高分子学报, 1994, 4:463
- 53 Belfore L A, McCurdie M P, Ueda E. *Macromolecules*, 1993, 26:6908
- 54 Horron J, Jerome R, Teyssie Ph. *J Polym Sci Polym Chem*, 1990, 28:153
- 55 Weiss R A, Shasongko S. *Macromolecules*, 1991, 24:2271
- 56 Zhang G, Zhao H, Jiang M, et al. *Materials Science and Engineering C: Biomimics and Supramolecular Systems*, in press

(下转第 93 页)

性聚合(如阳离子与自由基活性聚合)的结合,开拓大分子工程的新途径,更好地为国家经济服务,为人类造福。

参考文献

1

Kennedy J P, Ivan B. Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering Theory and Practice: Hanser. New York, 1992

2

Kennedy J P, Marechal E. Carbocationic Polymerization. Wiley-Interscience, New York, 1982

3

Faust R, Shaffer T D. Cationic polymerization. Fundamental and Applications. Copyright© 1997 American Chemical Society. USA

4

Matyjaszewski K. Cationic Polymerization Mechanisms, Synthesis and Applications, Marcal Decker, New York, 1996

Recent Progresses in The Cationic Polymerization

Wu Guanying

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Summary In this paper at first a very brief introduction of the history of carbocationic polymerization was given. The slow development in a period of the past 30~40 years was attributed to its high reactivity. The break-through began with the clear understanding of the nature of initiation reaction and the essence of modern carbocationic polymerization was to bring the initiation, propagation and termination under control. The recent progress of carbocationic polymerization is in close connection with macromolecular engineering, especially by living carbocationic polymerization(LCCP). A few examples of macromolecular engineering by "INIFER" and LCCP were presented. Finally, the trend and problem met in this field are advanced.

Key words Cationic polymerization, Living cationic Polymerization, Controled cationic polymerization

(上接第 72 页)

Association and Complexation Behavior of Ionomers

Zhang Guangzhao, Jiang Ming

(Department of Macromolecular Science and Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433)

Summary This review deals with two basic topics related to the research and development of ionomer materials, i.e., association and complexation of ionomers. The discussion focuses on the effect of ionomer structure on the association and complexation. Besides, a comparison between the complexation caused by ionic interaction and that by hydrogen bonding has also been made and discussed.

Key words Ionomer, Association, Complexation, Molecular assembly