

聚合物网络快离子导体

胡春圃

(华东化工学院材料科学研究所, 上海, 200237)

摘要 本文总结了含聚氧化乙烯 (PEO) 链段的聚合物网络快离子导体的研究工作, 论述了这类聚合物电解质的离子导电性与网络结构的关系, 并讨论了离子在其中的传递历程。通过研究聚合物网络电介质所获得的众多基本概念, 同样可用于解释在PEO类高分子快离子导体研究中所发现的实验现象。

关键词 聚合物电介质、聚合物网络、聚氧化乙烯、离子导电性、碱金属盐

自1973年英国的Wright等首先研究聚氧化乙烯 (PEO) 与某些碱金属盐形成的络合物的离子导电性^[1], 以及稍后法国的Armand等指出这类高分子固体电介质有可能用于制备能反复充放电的、全固态轻质高能密度电池^[2]以来, 研究工作已广泛开展, 大多集中在提高这类材料的离子导电性与机械强度。有关这方面的研究工作已有总结^[3~5]。

由于高分子量PEO与LiClO₄等碱金属盐形成晶相结构, 其室温电导率较低 ($10^{-6} \sim 10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。一般认为离子的传递应在无定形区, 它们可能随聚合物链段的微布朗运动进行, 故为了提高导电性, 必须抑止材料结晶。此外, 这类材料的强度 (尤其在高于333K时), 也是必须重视的问题。目前大多数的研究工作致力于合成接枝共聚物或网络聚合物 (其中大多含PEO侧链或链段), 以改善上述性能。已发表的由PEO形成侧链的接枝共聚物快离子导体的室温电导率已达 $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围^[6], 但由磷腈^[7]或硅氧^[8]形成骨架的这类材料室温时实际上为粘性液体^[9], 同时还必须考虑这类材料成膜后的尺寸稳定性^[4]。通过交联反应形成的无定形网络聚合物快离子导体, 已显示出良好的室温电导率 ($\sigma_{\text{RT}} = 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、机械强度与成膜后的尺寸稳定性。这类材料可能具有制备高能密度电池的潜在应用价值, 故人们已对网络结构与离子导电性间的关系, 进

行了较深入的研究, 其研究成果同样可解释在PEO类快离子导体中发现的诸多实验现象, 但有关这方面的文献总结甚少。本文就这一领域的研究成果进行总结与评述。

1 聚氨酯网络

为了改善PEO类快离子导体的机械强度, LeNest等选用不同分子量的PEO多元醇 (200~1000) 或聚氧化丙烯 (PPO) 多元醇 (400~2000), 在某些碱金属盐 (如LiClO₄等) 存在下, 与异氰酸酯 (HDI、TDI) 反应, 形成聚氨酯 (PU) 网络^[10,11]。这类网络的室温电导率较低 ($10^{-6} \sim 10^{-9} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 而用两端带羟基的氧化乙烯 (EO)-氧化丙烯 (PO)-EO三嵌



胡春圃 教授。1961年华东化工学院有机工业系毕业, 1964年大连理工大学化工系研究生毕业, 1987~1988年英国Sheffield大学研究高分子快离子导体, 现任华东化工学院材料科学研究所聚合物特种加工研究室主任。长期从事复合材料、共聚合理论、大单体技

术、聚氨酯材料、功能材料及反应注射成型等研究。已在国内外发表学术论文50篇左右, 曾获上海市重大科技成果奖及国家教委科技进步奖等, 并出版专著3本。

段共聚物制备的含LiClO₄的PU网络有较高的室温电导率(10⁻³S·cm⁻¹)。

PPO为无定形聚合物,但它们与钠或锂盐络合的能力较弱,主要因为甲基取代后的位阻效应,故其网络显示出较低的导电性。Watanabe等观察到类似的现象^[12]。碱金属盐在上述PEO网络中似乎有较强的“冻结效应”,因为被同一个PEO链段络合的两个Li⁺由于静电排斥,不能很好地移动,故呈现出较高T_g及较低导电性^[13]。LeNest等发现,盐类浓度对于这种网络的T_g影响符合下式^[11],

$$T_g^{-1} = T_{g0}^{-1} - 2.7 \times 10^{-4} c' \quad (1)$$

式中, T_{g0}为无盐网络的玻璃化温度; c' 系盐类的摩尔浓度。研究表明,增加网络的交联密度与盐浓度,使T_g上升,但后者的效果更明显。显然,为了提高网络的导电性,应尽量降低T_g,以增加交联点间大分子链的活动性。然而,过分降低盐的浓度,导致体系中电荷离子数目下降,使导电性降低。为了获得最高的电导率,必须平衡这2种矛盾的因素,以确定最佳的盐类浓度^[14]。

虽然LeNest等合成的PU网络的离子导电性较低,但Watanabe等报道,用三官能团低分子量PEO与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应,形成的含LiClO₄等的网络的室温电导率接近10⁻⁵S·cm⁻¹(图1)^[15],因为它们系无定形态。看来交联键的存在抑止了网络中PEO链段的结晶倾向,使其室温电导率比高分子量线型PEO与这些锂盐的络合物提高近3个数量级,后者具有高熔点(~453K)晶相结构(纯PEO的结晶熔点在333K附近)^[1]。通常认为,PEO链段的结晶促使无定形区盐类浓度增加,导致T_g上升;此外,离子在晶相与无定形相界面处的迁移常常被阻,这些因素均使离子导电性急剧下降^[16]。

图1中的1/T—logσ曲线常符合Williams-Landel-Ferry(WLF)方程式:

$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (2)$$

式中, σ(T) 为温度T时的电导率; σ(T_g) 为玻璃化温度时的电导率。众所周知, WLF方程式虽为经验公式,但用它往往可以解释许多无定形高聚物由于局部主链移动而引起的介电或机械松弛与温度的关系,它们与聚合物的化学结构无关。Watanabe等按式(2)计算了含不同LiClO₄浓度的PPO网络的WLF参数(表1),发现C₁在9.26~11.14范围内,与LeNest等在类似网络中的测定结果^[17],及胡春圃等在含LiClO₄聚酯网络中的测定值^[18]极为接近,但稍低于通常报道的万能值17.4;然而C₂的实测值与万能值51.6相比,其变化范围较大(43.68~117.78)。LeNest等及胡春圃等观察到类似的C₂贫化现象^[17,18]。

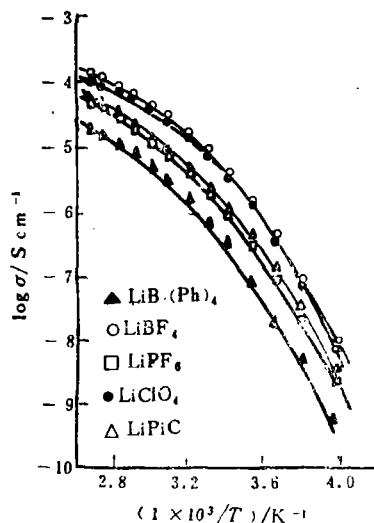


图1 含不同碱金属盐的PU网络的离子导电性与温度关系

由于这类无定形网络的1/T—logσ曲线符合WLF方程式,故一般认为在这类电介质中离子的迁移并非由于离子本身的运动,而是随着络合有离子的聚合物链段运动而传递,故显示出离子导电性与温度有较大关系的WLF曲线。

已知PEO链段中的醚键是给电子的,它们易与碱金属盐中的Li⁺或Na⁺等正离子络合,故后者可随PEO链段运动而迁移。对于体积较

表 1 含LiClO₄PPO网络离子导电性的WLF参数

[LiClO ₄] [PO链节]	T _g , K	C ₁	C ₂ , K	σ(T _g), S·cm ⁻¹
0.01	228	10.57	13.68	9.96×10 ⁻¹³
0.03	242	9.26	69.70	2.94×10 ⁻¹¹
0.05	257	9.40	83.87	2.23×10 ⁻¹⁰
0.10	276	11.11	117.78	4.85×10 ⁻¹⁰

大的负离子（如ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻）在电场中是单独迁移，还是与正离子以离子对的形式一起移动的问题，LeNest等已进行研究^[11]。他们发现负离子在电场中明显地向阳极方向移动，335K时CF₃SO₃⁻在PEO网络（含16%的LiCF₃SO₃）中的自扩散系数为4.2×10⁻⁸cm²·s⁻¹。进一步的研究表明，含不同碱金属盐的PEO网络中正离子的迁移数（*t*₊）较低，仅在0.2左右（表2）。温度（333~393K）对*t*₊的影响较小，

表 2 不同正离子对正离子迁移数的影响

盐 类	〔正离子〕/〔EO〕 ^a		<i>t</i> ₊
	%		
LiClO ₄	2.8		0.30
NaClO ₄	2.8		0.17
KClO ₄	2.8		0.20
AgClO ₄	2.8		0.30
Mg(ClO ₄) ₂	2.2		0

但它们随盐类浓度增加而减小，并随网络交联点间PEO链段长度降低而增大。这种实际上以负离子迁移为主的现象在其它PEO类固体电解质中同样存在^[19]，不利于制备高性能电池。为此，LeNest等合成了负离子以共价键被固定于大分子链上（PEO或PPO链段），而正离子可自由迁移（实测*t*₊=1）的PU网络，但其电导率甚低，343K时仅为10⁻⁶S·cm⁻¹左右^[17]。然而，Kobyashi等合成的单离子接枝共聚物的室温电导率达10⁻⁶S·cm⁻¹左右^[20]。

最后，Killis等研究了含PEO链段的PU网络的动态力学性能，测定了损耗角正切值与储

存模量分别与温度、频率及盐浓度的关系。若以模量相对（*T*-*T*_g）作图可以得到很好的重叠曲线（图2）^[11]。与此类同，对于含不同浓度盐类的网络，盐浓度-温度、频率-温度以及盐浓度-频率的曲线也能很好地重叠^[21]：

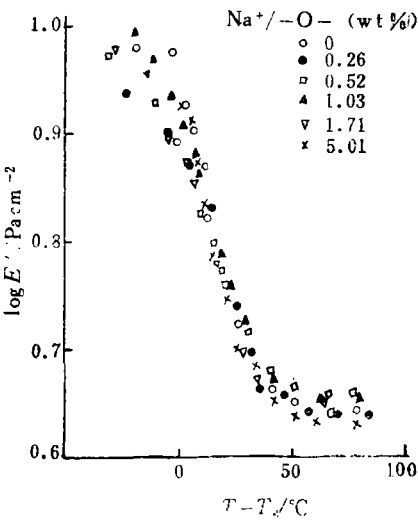


图 2 含四苯基铵钠的PU网络的储能模量与盐浓度以及*T*-*T*_g的关系
—O—为醚键

2 聚酯网络

某些聚酯可与LiClO₄等锂盐形成无定形络合物，但室温电导率甚低（如丁二酸-乙二醇聚酯低于10⁻⁹S·cm⁻¹），升高温度至363K，电导率才达10⁻⁵S·cm⁻¹^[22]，因为锂盐室温时在聚酯中的溶解度极低，仅当超过333K时，才渐渐溶解^[18]。

Wright等^[23]首先合成了含LiBF₄及PEO链段（PEO 400或PEO 600）的轻度交联聚酯（由顺丁烯二酸酐与PEO 400或PEO 600合成）网络。这种完全无定形的网络呈现出较高的室温电导率（σ_{RT}=3×10⁻⁵S·cm⁻¹），但机械强度极差。为了改进网络的机械强度，胡春圆等^[18]用PEO 400/顺丁烯二酸酐/邻苯二甲酸酐缩聚成不饱和聚酯，然后在LiClO₄存在下用不同的交联剂（苯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶）交联，形成无定形的聚酯网络，

有较好的机械强度。动态力学性能测定表明,其储存模量虽与温度、网络交联密度以及盐类浓度有关,但它们相对 $(T-T_g)$ 作图时也得到类似图2的重叠曲线。

考察了不同交联剂对这类聚酯网络导电性的影响,发现它们按下列顺序递减:

苯乙烯>乙烯基吡咯烷酮>乙烯基吡啶
与网络的 T_g 及交联密度无关(图3、表3)。用苯乙烯交联的网络在 LiClO_4 浓度为 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=50$ 时,显示出最高的室温电导率为 $3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。随盐浓度增加,网络的 T_g 上升,室温电导率降至 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,可能与高盐浓度下盐类堆积有关^[24]。众所周知,网络中的苯乙烯链节与锂盐的络合能力极差,而乙烯基吡咯烷酮链节可以溶解锂盐,其中的酰胺基团与锂盐有较强络合作用。然而,苯乙烯网络的导电性比乙烯基吡咯烷酮网络高一个数量级,故后者较低的导电性可归因于锂盐被乙烯基吡咯烷酮链节中的酰胺基团束缚,降低了有利于离子传递的游离盐浓度。由此可见,盐类与高分子基体间过强的络合作用反而降低了离子的迁移,使导电性下降。用乙烯基吡啶交联的网络具有2个 T_g (表3),存在宏观分相(试样不透明);此外,乙烯基吡啶链节与锂盐的络合能力也可能过强,故具有最低的导电性能。

进一步研究了这类网络的导电性与温度的关系,发现用苯乙烯交联的网络在盐浓度较低时 $([\text{EO}]/[\text{Li}^+]=50)$,符合Arrhenius式:

$$\sigma = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

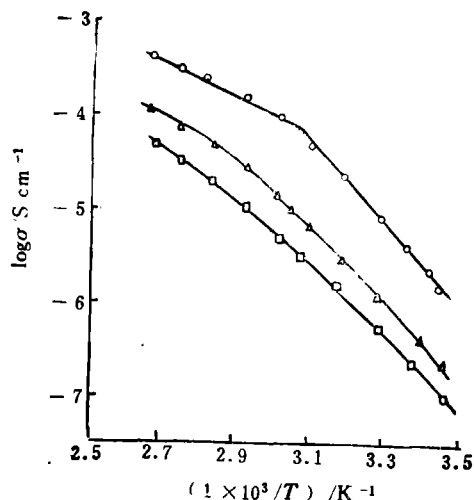


图3 由不同交联剂制备的聚酯网络的离子导电性与温度关系 $([\text{EO}]/[\text{Li}^+]=50)$

○—苯乙烯; △—乙烯基吡咯烷酮;
□—乙烯基吡啶

但直线斜率在333K附近出现转折。其它网络不符合式(3),而呈现出曲线形式(图3)。一般认为,具有晶态结构的聚合物电介质符合Arrhenius公式,而无定形电介质符合Vogel-Tamman-Fulcher(VTF)方程式^[25]:

$$\sigma = AT^{0.5} \exp[-E_b/R(T-T_0)] \quad (4)$$

式中, A 为常数; T_0 是与电介质 T_g 有关的温度; E_b 为表观活化能。这些不符合式(3)的网络,按VTF式(4)处理时(其中 $T_0 = T_g - 50 \text{ K}$)^[25], 得到很好的线性关系(图4),且它们的 E_b 基本相同(表3),与网络的交联单体类

表3 导电聚酯网络的某些物理参数及活化能

交 联 剂	$[\text{EO链节}]/[\text{Li}^+]$	不溶于丙酮部分 %	T_g, K	$E_a, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_b, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
苯乙烯	50	67	257	79.1	34.3 ^{a)}
苯乙烯	20	38	260		8.9
苯乙烯	10	61	262		9.5
乙烯基吡咯烷酮	50	86	260		8.2
乙烯基吡啶	50	16	258 ^{b)}		8.4

a) E_a 与 E_b 分别为低于及高于333K时的活化能;

b) 另一个 T_g 为247K。

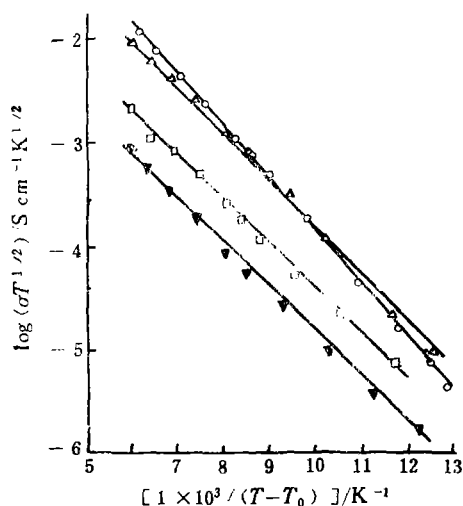


图 4 由不同交联剂制备的含LiClO₄的聚酯网络的 $\log(\sigma T^{1/2})$ 与 $1/(T-T_0)$ 关系

苯乙烯: Δ , 20:1; $\circ$, 10:1;
 乙烯基吡咯烷酮: $\square$, 50:1;
 乙烯基吡啶: ∇ , 50:1
 ([EO]/[Li⁺])

型无关。虽然 E_b 的确切物理意义还不很清楚,但一些研究者已对此进行讨论。Ratner已指出,按照自由体积理论,电导率可用下式表示^[26]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[\frac{-\gamma V^*}{\bar{V}_M \alpha (T - T_0)} \right] \quad (5)$$

式中, γ 是数量因子,可能与自由体积跃迁有关; σ_0 为常数; V^* 是一个离子传递时所需的临界体积; $\bar{V}_M$ 是在 $T-T_0$ 范围内的平均分子体积; α 是热膨胀系数。若取 $\alpha \sim 5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, $\gamma V^* / \bar{V}_M \alpha \sim 1$,则式(5)中的 $E_b \approx 8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与表3中的实测值吻合。因此,由这类聚酯网络按VTF式求出的 E_b ,或许表示在导电通道中形成适于离子传递空间时,所需的能量。

最后,这些作者按WLF方程式(2)计算了这类网络的WLF参数(表4),发现 C_1 与 C_2 值与前述PU网络的结果类似,尤其是 C_2 与万能值56.1相差较大。在含盐的PU或聚酯网络中通过导电性测得的WLF参数与万能值间具有较大误差的原因,尚不清楚。然而,本文作者认为,在这些网络中离子的移动性可能并不

表 4 含LiClO₄的聚酯网络的WLF参数

交联剂	$\frac{[\text{EO链节}]}{[\text{Li}^+]}$	T_g, K	C_1	C_2, K
苯乙烯	10	262	10.6	38.8
苯乙烯	20	260	9.8	34.0
乙烯基吡咯烷酮	50	260	8.6	80.5
乙烯基吡啶	50	258	8.8	89.2

仅仅由于网络的机械松弛所致,有关离子的传递历程还有待研究。

大单体技术已用于合成具有预期结构的接枝共聚物,并已开发了一系列新型的功能高分子材料^[27],尤其是室温电导率较高的梳形聚合物(侧链为PEO)^[28]。为了在保持良好机械强度的同时,提高上述聚酯网络的导电性,方斌、胡春圃等^[29]用PEO 400大单体交联含LiClO₄的这类不饱和聚酯,合成了一类新型的、无定形态“接枝网络聚合物”,它们的室温电导率达 $2 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在这类接枝网络中相对较自由的PEO 400侧链可能是导电通道的有效“桥梁”,它们促进离子的传递,故显示出较高的离子导电性。

3 互穿聚合物网络

互穿聚合物网络(IPN)由于综合2个聚合物网络的性能,形成高分子合金,已进行了广泛研究。Chiang等^[30]首先报道,PEO 400与环氧树脂在LiClO₄存在下通过交联反应形成的IPN,兼具良好的室温电导率与机械强度。这种IPN的强度随环氧树脂含量增加而增加,但导电性下降。含30%环氧树脂的IPN显示出最高的室温电导率接近 $10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。胡春圃等重复了Chiang等的实验结果,发现环氧树脂含量为23%时具有最高室温电导率为 $3 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,不同盐类(NaI、LiClO₄和LiBF₄)对导电性的影响不大^[31],但LiClO₄与NaClO₄的混合盐对导电性有较大影响^[32]。随着体系中的LiClO₄逐渐被NaClO₄代替,电导率随之下

降;当二者摩尔浓度相等时,IPN的室温电导率下降1个数量级,可能与在无机玻璃中观察到的混合盐形成“外部正离子对模式”类似。这些作者^[31]同时考察了这类无定形IPN(仅含一种盐类)的导电性与温度的关系,发现它们符合Arrhenius式(3),但直线斜率也在333K附近发生转折。这一现象与前述用苯乙烯交联的聚酯网络([EO]/[Li⁺]=50)类似,稍后再进行讨论。进一步研究了工业不饱和聚酯树脂与PEO 400形成的IPN(含LiClO₄)的导电性与温度关系,它们符合公式(3),但室温电导率仅为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,可能与这类IPN的宏观分相有关。

施杰、胡春圃等用PEO 400乙烯基酯树脂与PU(其中含PEO 400、600、800或2000链段)合成含LiClO₄的IPN^[33]。除含PEO 2000链段的IPN具有晶相结构外,其余IPN均为无定形态,仅显示一个 T_g ,说明2个网络的相容性良好。这类IPN的离子导电性与 T_g 及其中的晶相结构有关,按下列顺序递减:

PEO 800 > PEO 2000 > PEO 600

> PEO 400 (6)

含PEO 800链段的IPN室温电导率最高,达到 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的水平([EO]/[Li⁺]=50)。若用乙烯基酯树脂与PEO 800形成IPN,则室温电导率达 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这些IPN的电导率与温度的关系也符合Arrhenius式(3),但直线斜率同样在333K附近转折。

前已述及,高分子量线型PEO与碱金属盐的络合物具有晶态结构,其 $1/T - \log \sigma$ 关系符合公式(3),但也发现直线斜率在333K附近发生变化^[34]。人们对这一现象已进行解释,认为可能是体系中还存在未络合的PEO晶区、PEO与碱金属盐具有2种不同的结晶态或形成低熔点的共熔物所致。然而,前述所有在333K附近出现Arrhenius图形发生转折的试样均为无定形网络,很难与存在晶相结构的解释相关联。为了进一步研究这一问题,胡春圃等^[18,31]已测定了完全处于无定形态的、低分子量液状

PEO 400与LiClO₄形成的络合物的导电性-温度关系,发现它们符合Arrhenius式(3),但直线斜率也在333K附近转折。由此可见,这些无定形网络(包括IPN)显示出在333K附近出现直线斜率转折的Arrhenius图形的现象,似应与体系中的PEO链段有关,它们可能形成某种局部有序结构,其转变温度在333K左右。这一现象还有待于进一步研究。

4 其它聚合物网络

MacCallum等^[35]用 γ 射线辐照交联高分子量PEO-LiClO₄络合物,发现轻度交联可抑止材料结晶,改进材料的机械强度。孙放等^[36]用数均官能度大于1的PEO大单体加热聚合成网络,并使NaCNS渗入。这种具有一些结晶态的网络的室温电导率接近 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Fang等合成了含LiClO₄的改性聚硅氧烷网络,其室温电导率也接近 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[37]。

5 结束语

5.1 PEO类快离子导体的研究工作已取得很大进展,但其最好的室温电导率仍在 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内。虽然个别作者报道已进入 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的范围,但看来要超越 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 这一禁区仍有较大难度,因为本文作者已测定PEO 400-LiClO₄络合物(无定形液体状物)的室温电导率仅为 $5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[18,31]。此外,这类材料有极强的亲水性,故电导测定时的干燥环境条件应予足够重视,因为少量残留水份可提高试样电导率至1~2个数量级^[38]。人们已通过添加诸如冠醚等极性化合物,使材料的室温电导率高达 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。然而,用这种材料制备全固态电池时,究竟有无影响的问题,报道甚少,还有待研究。

5.2 迄今为止,有关这类快离子导体的真实强度报道极少,其主要原因在于它们对水的敏感性太强,使真正的强度测定极难进行。

5.3 离子在这类固体电介质中的传递历程已进行了广泛研究,但仍存在许多问题。例

如正离子的迁移数甚低,它们或许可随大分子链运动而迁移,但体积较大的负离子的迁移问题还有待研究。

5.4 本文虽然仅总结聚合物网络快离子导体的研究进展,但由此涉及的许多基本概念同样可应用于PEO类快离子导体。这一研究领域由于涉及高分子材料与电化学的双重效应而更为复杂,许多实验现象还有待进一步研究。

6 参考文献

- 1 a. Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymr*, 1973, 14: 589
b. Wright P V. *Br. Polymer J*, 1975, 7: 319
- 2 Armand M B, Chabagno J M, Duclot M. Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, September 20~22, 1978, Extended Abstract
- 3 MacCallum J R, Vincent C A (eds,). *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier Applied Science, London, 1987, Vol. 1
- 4 Wright P V. *J. Macromol. Sci. -Chem*, 1989, A26: 519
- 5 a. 杨蕾玲, 刘庆国. *石油化工*. 1986, 15: 783
b. 方世璧, 李永军, 江英彦. *高分子通报*. 1989, (3): 48
- 6 Bannister D J, Davis G R, Ward I M, MacIntyre J E. *Polymer*, 1984, 25: 1600
- 7 Blonsky P M, Shriver D F, Austin P, Allock H R. *J. Am. Chem. Soc*, 1984, 106: 6854
- 8 Fish D, Khan I M, Smid J. *Makromol Chem, Rapid, Commun*, 1986, 7: 115
- 9 与Dr Wright私人通讯
- 10 Killis A, LeNest J F, Gandini A, Cheradame H. *J. Polym. Sci, Polym. Phys: Ed.*, 1981, 19: 1037
- 11 LeNest J F, Gandini A, Cheradame H. *Br. Polymer J*, 1988, 20: 253
- 12 Watanabe M, Sanui K, Ogata N, Inoue F, Kobayashi T, Ohataki Z. *Polymer J*, 1985, 17: 549
- 13 Killis A, LeNest J F, Gandini A, Cheradame H. *Macromolecules*, 1984, 17: 63
- 14 Killis A, LeNest J F, Cheradame H, Gandini A. *Makromol. Chem*, 1982, 183: 2835
- 15 Watanabe M, Itoh M, Sanui K, Ogata N. *Macromolecules*, 1987, 20: 569
- 16 Watanabe M, Nagano S, Sanui K, Ogata N. *Polymer J*, 1986, 18: 809
- 17 LeNest J F, Gandini A, Cheradame H, Cohn-Addad J P. *Polymer Commun*, 1987, 28: 302
- 18 Hu C P, Wright P V. *Br. Polymer J*, 1989, 21: 421
- 19 Gorecki W, Andereani R, Berthier C., Armand M, Mali M, Roos J, Brinkmann D. *Solid State Ionics*, 1986, 18~19: 306
- 20 Kobayashi N. PhD Thesis, Waseda University, Japan, 1988
- 21 Killis A, LeNest J F, Gandini A, Cheradame H. *Makromol. Chem*, 1982, 183: 1037
- 22 Watanabe M, Rikukawa M, Sanui K, Ogata N, Kato H, Kobayashi T, Ohataki Z. *Macromolecules*, 1984, 17: 2902
- 23 Payne D R, Wright P V. *Polymer*, 1982, 23: 690
- 24 MacCallum J R, Tomlin A S, Vincent C A. *Eur. Polymer J*, 1986, 22: 787
- 25 Armand M B, Chabagno J M, Duclot M. *J. Fast Ion Transport in Solids* (ed. Nashishta J, Mundy J N and Shenov G K), North-Holland, New York, 1979, pp. 131~136
- 26 Ratner M A. 参阅文献[3], pp. 173~266
- 27 Tang S C, Hu C P, Ying S K. *Polymer J*, 1990, 22: 70
- 28 Cowie J M G, Martin A C S, Firth A M. *Br. Polymer J*, 1988, 20: 247
- 29 Fang B, Hu C P, Ying S K. *Polymer Commun*, in press
- 30 Chiang C K, Bauer B J, Briber R M, Davis G T. *Polymer Commun*, 1987, 28: 34
- 31 胡春圃, Wright P V. *高分子材料科学与工程*. 1990, (3): 50
- 32 Li G Y, Yang Q, Fang B, Hu C P, Ying S K. "Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices" (ed. Chowdari B V R, Liu Q G and Chen L Q), world Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1990, pp. 295~299
- 33 Shi J, Hu C P, Chen R, Ying S K. *ibid*, pp. 267~271
- 34 Weston J E, Steel B C. *Solid State Ionics*, 1981, 2: 347
- 35 MacCallum J R, Smith M J, Vincent C A. *Solid State Ionics*, 1984, 11: 307
- 36 孙放, 封麟先, 杨士林. *应用化学*. 1987, 4: 40
- 37 Fang S, Zhang P, Jiang Y. *Polymer Bull*, 1988, 19: 81
- 38 胡春圃, Wright P V. 未发表工作

(下转第25页)

- 1978, 100:7071
- 46 Yamashita T, Yasueda H, Miyauchi Y, Nakamura N, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1977, 50: 1532
- 47 Yamashita T, Yasueda H, Nakatani N, Nakamura N, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1978, 51: 1183
- 48 Yamashita T, Yasueda H, Nakamura N, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1979, 52: 2165
- 49 Hodge P, Khoshdel E, Waterhouse J. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1983, 2205
- 50 Hermann K, Wynberg H, Helv. Chim. Acta, 1977, 60: 2208
- 51 Banfi S, Cinquini M, Calonna S, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1981, 54: 1841
- 52 Oguni N, Omi T, Tetrahedr. Lett, 1984, 25: 2823
- 53 Itsuno S, Sakurai Y, Ito K, Maruyama T, Nakahama S, Frechet J M J. J. Org. Chem, 1990, 55: 304
- 54 Itsuno S, Frechet J M J. J. Org. Chem, 1987, 52: 4140

Asymmetric Synthesis Using Chiral Polymeric Reagents and Catalysts

Huang Wenqiang, Li Chengxi

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Summary Asymmetric synthesis is one of the frontier projects in organic chemistry. This review deals with the recent progress in asymmetric synthesis using chiral polymeric reagents and catalysts for oxidation, reduction, alkylation and addition of prochiral compounds.

Key words Chiral polymeric reagent, chiral polymeric catalyst, asymmetric synthesis

(上接第15页)

Ionic Conducting Polymer Networks

Hu Chunpu

(Institute of Material Science, East China University of Chemical Technology, Shanghai 2000237)

Summary In this paper, the research works on ionic conducting polymer networks have been reviewed as these polyelectrolytes exhibited both quite good ionic conductivity at ambient temperature and mechanical properties. The relationship between the conductivity and structure of those polymer networks as well as the mechanism of ion mobility in the conducting pathway were also discussed. Most of the fundamental concepts deduced from those electrolyte networks could be therefore used to explain the experimental behaviours observed in the polymer electrolytes based on the poly(ethylene oxide).

Key words Polymer electrolyte, Poly(ethylene oxide), Network polymer, Ionic conductivity, Alkali metal salt