

离聚体的聚集态结构模型*

包永忠 翁志学 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州, 310027)

提 要 由于离子对的聚集作用, 离聚体形成了独特的微相结构。本文对有关离聚体的聚集态结构的理论和定性模型进行了综述。

关键词 离聚体, 离子对, 多重离子对, 离子簇, 聚集态

1. 前言

离聚体(ionomer)通常是指大分子主链上含有少量悬挂的酸根, 而这些酸根又部分或全部与阳离子络合形成盐类的一类聚合物^[1], 例如用钠、锌离子络合的乙烯/甲基丙烯酸共聚物和磺化聚苯乙烯。离聚体与聚电解质的主要区别是其离子含量较低, 通常小于 15(mol)%。由酸根和阳离子络合的离子对具有完全不同于聚合物基质的特性, 由于几个离子对之间的静电作用能形成多重离子对结构, 使聚合物分子链之间具有一定强度的交联作用, 但是离子对之间的聚集作用同时也受到与之相连大分子链的立体位阻限制, 因此聚集的离子对的数目通常是有限的^[2]。在一定的条件下, 多重离子对还能进一步聚集形成离子簇结构。许多研究表明^[3~5], 离聚体通常都存在某一临界离子含量, 当离子含量小于临界离子含量时, 离子对主要以多重离子对形式的聚集态存在, 当离子含量大于临界离子含量时, 离子对则主要以离子簇的形式存在。多重离子对仅为离子对的集合, 不含聚合物基质, 而离子簇是多重离子对的松散结合, 同时包含一些聚合物基质相。

由于离子对的聚集作用, 离聚体往往呈现微观相分离的结构特征, 而且业已为许多实验所证实, 其中最直接的证据是离聚体的小角 X 射线散射(SAXS)图上出现相应的反映离子对聚集态结构的特征峰^[6~8]。许多研究者在实验研究离聚体聚集态结构的基础上, 还对离聚

体的结构进行了理论和定性的描述, 提出了各自的结构模型。这些结构模型大致可分为理论模型和定性模型两类。

2 离聚体结构的理论模型

2.1 Eisenberg 模型^[9]

Eisenberg 最早定义了多重离子对和离子簇概念, 并从理论上分析了离聚体的多重离子对和离子簇的形成过程, 得到多重离子对和离子簇中离子对数目的数学模型。他认为多重离子对的形成主要受三方面因素制约:

- (1) 高分子链和离子对的尺度;
- (2) 离子对聚集时分子链的张力作用;
- (3) 形成多重离子对时所释放的静电能。

为了简化, 假定多重离子对均匀分布在长度为 R_0 的立方体的中心, R_0 同时即为多重离子对之间的间距, 得到:



包永忠 1968 年 12 月出生, 1991 年 7 月毕业于西安交通大学, 同年入浙江大学高分子科学与工程研究所攻读硕士学位, 1994 年 3 月获化学工程硕士学位, 现于浙江大学高分子科学与工程研究所攻读博士学位。

主要从事高聚合度 PVC、交联 PVC 的合成及加工应用、PVC 热塑性弹性体的结构与性能等方面的研究工作。已发表论文近 10 篇。

* 国家自然科学基金资助项目。

$$R_0 = \sqrt[3]{n_0 M_c / \rho N_{AV}} \quad (1)$$

式中 n_0 ——每一多重离子对所包含的离子对数目;

ρ ——聚合物密度;

N_{AV} ——阿佛加德罗常数;

M_c ——离子基团之间分子链的平均分子量。

假设多重离子对为完全由离子对组成的球体, V_p 为离子对的体积, r_m 为多重离子对半径, S_{ch} 为与离子对球体表面接触的碳氢相表面积, 多重离子对的表面积 $S_m = 4\pi r_m^2$ 、体积 $V_m = (4/3)\pi r_m^3$, 则

$$n_0 = V_m / V_p = S_m / S_{ch} \quad (2)$$

$$r_m = 3V_p / S_{ch} \quad (3)$$

对于乙烯/甲基丙烯酸钠离聚体, V_p 和 V_m 的合理值为 0.012nm^3 和 0.12nm^3 , 从而得到 $r_m \approx 0.3\text{nm}$, $V_m \approx 0.1\text{nm}^3$ 。假定 V_m 完全被离子对所占据, 则多重离子对中的离子对最多个数为 8, 而实际多重离子对不可能被离子对所完全占据(包含自由体积等), 离子对个数小于 8。

为了进一步计算由多重离子对聚集形成的离子簇中的离子对数目, Eisenberg 又假定:

(1) 离子对聚集或多重离子对之间合并的趋动力是低介电常数介质中离子之间的静电作用力; (2) 当多重离子对聚集形成离子簇时释放静电能, 其值决定于离子聚集体的形状及介质的介电常数; (3) 在离子簇形成过程中, 为了拉伸聚合物分子链必须做功, 假定离子基团间的分子链符合高斯链分布, 只有近邻的多重离子对的分子链才能聚集; (4) 离子簇在某一临界温度 T_c 时开始失稳, 此时橡胶弹性力与静电力趋于平衡。

由此得到稳定离子簇中基本离子对的数目:

$$n = (\rho N_{AV} / M_c) \left[\frac{4L^2}{3k_B T_c} \frac{\bar{h}^2}{h_0^2} \frac{M_c}{M_0} \frac{k'}{K} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + 2 \left(\frac{n_0 M_c}{\rho N_{AV}} \right)^{2/3} \right]^{3/2} \quad (4)$$

式中 L ——C—C 键键长;

M_c/M_0 ——离子单元间 C—C 键的平均数目;

e ——基本电荷;

k_B ——Boltzman 常数;

K ——聚合物介质的介电常数;

ϵ_0 ——自由体积的介电常数;

r ——离子对中正负电荷的中心距;

$\bar{h}^2/h_0^2$ ——自由高分子链均方末端距与自由连接高分子链均方末端距之比;

k' ——释放静电能占总静电能的比例。

其他 ρ 、 M_c 、 N_{AV} 、 n_0 的含意同上。

最后, 由已知的 n 可计算得到离子簇之间的距离 R

$$R = \left(\frac{n M_c}{\rho N_{AV}} \right)^{1/3} \quad (5)$$

对于离子含量为 4.5(mol)% 的乙烯/丙烯酸钠离聚体, 计算得到的 R 的范围为 4.4~9.5 nm, 而由实验得到的 R 值为 8.3 nm, 因此模型有一定的合理性。

2.2 Forsman 模型^[10]

Forsman 模型主要适用于离聚体熔体和大于一定浓度的溶液。他认为离子簇的形成如图 1 所示, 即由近邻的含离子对的分子链直接聚集形成离子簇。

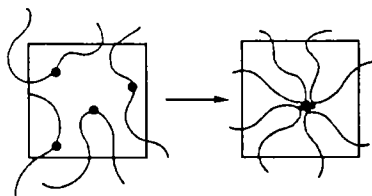


图 1 离子簇的形成过程示意

离子对聚集引起的构象熵变化包括两部分: 偶极作用引起的熵变 ΔS_a 和橡胶状链构象熵变 ΔS_r 。含 m 个重复单元的离子簇的总的作用能为 ΔE , 自由能变化为 ΔG 。在假定离子对之间分子链的重复单元数目相等且符合高斯链分布、每个离子簇所含重复单元数相等且由临近的 m 个重复单元组成的前提下, 得到:

$$\Delta S_r = - \frac{3CR}{2M_0} [Z - \ln(1+Z)] \quad (6)$$

$$\Delta S_s = \frac{RC_f}{M_0} \left[\frac{m-1}{m} \ln \left(\frac{C_f}{m} \right) - \frac{(m-1) + \ln m}{m} \right] \quad (7)$$

$$\Delta F / RT = -mN_c [\theta_1^S - \theta_2^S / m^{1/3}] \quad (\text{离子簇为球形}) \quad (8)$$

$$= -mN_c [\theta_1^L - \theta_2^L / m^{1/2}] \quad (\text{离子簇为片状}) \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S_r - T\Delta S_s \quad (10)$$

由 $\partial G / \partial m = 0$, 得到

$$m^{1/2} = \frac{\theta_2}{4A} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{16A(1 - \ln C_f)}{\theta_2^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (11)$$

式中 C ——聚合物浓度;

M_0 ——重复单元分子量;

f ——形成离子簇的分子链重复单元数比例(可假定为可离子化共聚组分的摩尔分数);

R ——气体常数;

$Z = \alpha^2 - 1$, $\alpha = L^2 / L_0^2$ 为聚合物链长伸展因子;

$\bar{v}$ ——聚合物比容;

N_c ——单位体积离子簇数目;

θ_1^S, θ_1^L 及 θ_2^S, θ_2^L ——反映本体和表面作用强度的无因次能;

$$A = (\alpha^2 - \alpha^2 + 1) / \alpha^2.$$

Forsman 模型的缺陷是认为离子对都包含在离子簇中,而忽略孤立离子对的存在;模型假定离子基团间的分子链符合高斯链分布,因此模型只适用于离子对含量较少的离聚体;另外模型只对无定形离聚体适用。

2.3 Dreyfus 模型^[2]

Dreyfus 将促使离子对聚集形成多重离子对的静电作用称为基本静电能,但在形成多重离子对后,离子对间仍存在残留的静电作用能,从而可促使多重离子对进一步聚集形成离子簇。在离子簇形成过程中必须考虑 3 种能量,即多重离子对间的残留能、分子链间的位阻能和分子链形变产生的熵弹能。假定在半径为 ρ 的离子簇内存在 $2k$ 重离子对($k=1$, 为二重离子对, $k=2$ 为四重离子对)的数目为 $p(\rho)$, 则离子簇的总的离子对数目 $n(\rho) = k \times p(\rho)$ 。当多重离子对聚集形成半径为 ρ 的离子簇时,

内能变化为:

$$|W| = \frac{e^2}{\epsilon d} \left(\frac{d}{u} \right)^{2k+1} \quad (12)$$

其中

$$u^3 = k\tau p / L \quad (13)$$

式中 u ——半径为 ρ 的离子簇内的多重离子对间的平均间距;

e ——基本电荷;

d ——离子对的正、负电荷中心间距;

ϵ ——聚合物介质的介电常数;

v ——一个重复单元的体积,即 $v = \sigma L$, L 为一个单体的长度, σ 为单体的横截面积。

$$\text{由自由能变化 } G \approx -|W| - k_B T = 0 \quad (14)$$

得到平衡时的离子簇半径:

$$\rho_c = \left(\frac{e^2}{\epsilon d} \frac{1}{k_B T} \right)^{1/(2k+1)} \frac{d^3}{kV} L \quad (15)$$

离子簇中基本离子对的数目:

$$n_c = kp(\rho_c) = \frac{2\pi d^6}{k^2 \sigma^3} \left(\frac{e^2}{\epsilon d} \frac{1}{k_B T} \right)^{6/(2k+1)} \quad (16)$$

$$\text{离子簇间距: } D = 1.60(\rho_c^2 L)^{1/3} c^{-1/3} \quad (17)$$

式(17)中 c 为离子对浓度;其他符号的含义同上。

对于聚乙烯基离聚体,当 $k=2$, 即离子簇中的多重离子对是四重离子对时,计算得到的 ρ_c 和 n_c 较为合理。式(15)表明,离子簇的半径与离子含量无关,而式(17)表明,离子簇间距 D 却与离子含量 c 有关,随着离子含量的增加 D 减小,这基本与实验结果相符。

此外, Hsu 和 Gierkes^[11]、Datye 等^[12]、Mauritz 和 Rogers^[13]也都提出一些离聚体结构模型,这里不作详细说明。

3 离聚体结构的定性模型

3.1 Bonnoto 和 Bonner^[14]、Longworth 和 Vaughan^[6]模型

最早定性描述无规离聚体形态结构的模型是由 Bonnoto 和 Bonner 于 1968 年提出的,其结构如图 2 所示。

同年 Longworth 和 Vaughan 由乙烯/甲基丙烯酸(E/MAA)钠离聚体的 SAXS 分析结果提出了如图 3 所示的结构模型,他们认为在 E/MAA 离聚体中存在 3 相:PE 结晶相、含少量离散—COONa 离子对的 PE 无定形相和离子簇相;SAXS 上的离子峰是由离子簇之间的有

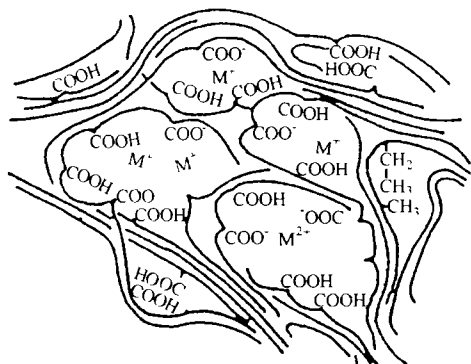


图 2 Bonnoto 和 Bonner 模型示意图

序碳氢链段,而不是由聚集体本身的散射产生。这一模型存在一些缺点,尤其是不能解释铈盐离聚体具有比锂盐离聚体更强的离子峰这一实验事实。

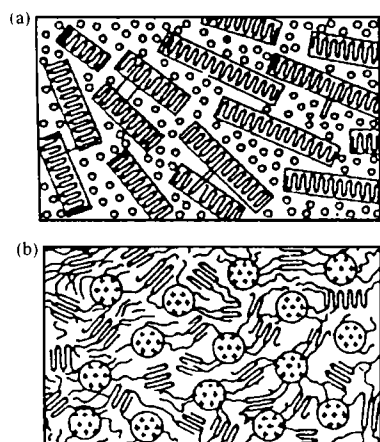


图 3 Longworth 和 Vaughan 模型

(a) E/MAA 共聚物; (b) E/MAA 钠离聚体

3.2 Marx 等人的模型^[15]

为了解释离聚体的 SAXS 结果,以后又有许多研究者提出了不同的结构模型。Marx 等提出的模型认为 SAXS 曲线上离子峰的产生是由于金属阳离子与碳氢相的电子密度差异引起的,分散于晶胶束的阳离子被看作是散射点。该模型认为散射点间存在一特征距离 d , d 与每个散射点的平均占有的面积(A)和体积(V)有以下关系:

$$d = A^{1/2} = V^{1/3} \quad (18)$$

同时 SAXS 的离子峰的布喇格(Bragg)距离 d_B

$= Cd$, 其中 C 为常数。由于直接求得 V 困难,假设 V 与每个酸根平均占有的体积 V' 成比例,由此得到 d_B 与 V' 的 $1/3$ 次方成正比关系。根据该模型计算得到 E/MAA、丁二烯(B)/MAA 离聚体中离子对的聚集结构的尺寸是很小的,即使在高的离子含量下,聚集体的离子对数也不超过 6,同时认为只有多重离子对这一形式的聚集体,而无离子簇形式的聚集体,体系也不呈相分离行为。这一模型虽能较好地解释 SAXS 结果,但与玻璃化温度、力学性能测试等结果不符。Binsbergen 和 Kroon^[16]的模型与以上模型类似。

3.3 核-壳模型

MacKnight 等^[17]提出的“核-壳模型”(core-shell model)假设在离聚体中存在半径为 $0.8 \sim 1.0 \text{ nm}$ 的离子簇核结构,每个离子簇平均包含 50 个离子对,一层厚度为 2.0 nm 的碳氢链壳层将离子簇与周围基质中的离子对隔离,壳层是由于离子簇与周围基质中的离子对之间的静电作用而形成,核和壳层间的相互干涉产生了离子峰;设核的半径为 R_1 ,壳的内、外径为 R_2, R_3 ,核区的电荷密度 ρ_1 大于壳区的电荷核密度 ρ_2 ,即电荷密度分布如图 4 所示,

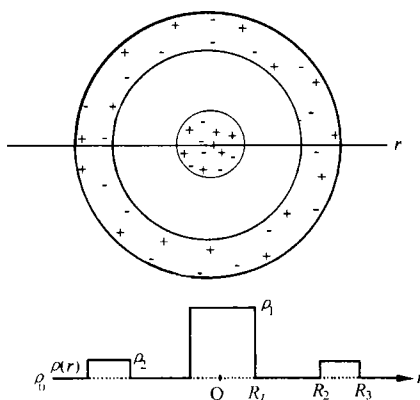


图 4 核-壳模型中离子簇的电荷密度分布
则衍射强度的模型值为:

$$I(q) = I_c(q) \frac{V}{v_p} \left\{ \frac{4\pi}{3} [\rho_1 R_1^3 \phi(qR_1) + \rho_2 (R_3^3 \phi(qR_3) - R_2^3 \phi(qR_2))] \right\}^2 \quad (19)$$

式中 $I(q)$ ——总的衍射强度, $q = (4\pi/\lambda) \times$

$\sin\theta, \lambda$ 为 X 射线的波长, θ 为半衍射角;

$I_e(q)$ ——实验条件下单个电子的衍射强度;

V ——试样被 X 射线扫描的体积;

v_p ——每个离子簇球体占有的平均体积;

$$\phi(qR_k) = \left\{ \frac{3[\sin(qR_k) - (qR_k)\cos(qR_k)]}{(qR_k)^3} \right\}^2$$

$k = 1, 2, 3。$

Fujimura 等^[18]对以上“核-壳模型”进行了修正, 提出如图 5 所示的离子簇的电荷密度

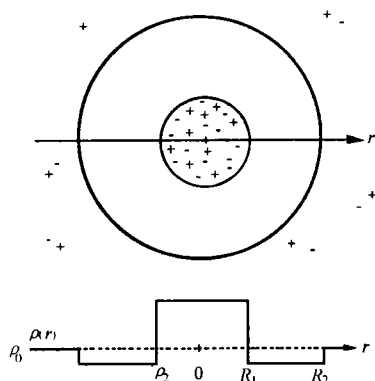


图 5 修正核-壳模型中离子簇的电荷密度分布, 核的半径为 R_1 、电荷密度为 ρ_1 , 核的外层是半径为 R_2 、电荷密度 ρ_2 为负的碳氢链层, 得到衍射强度的模型值为:

$$I(q) = I_e(q) \frac{V}{v_p} \left\{ \frac{4\pi}{3} [(\rho_1 - \rho_2) R_1^3 \phi(qR_1) + \rho_2 R_2^3 \phi(qR_2)] \right\}^2 \quad (20)$$

式中其他符号的含义同式(19)。

“核-壳”模型认为离子簇包含相当数目的离子对, 并具有一定的尺寸, 因此能解释离聚体的一些实验结果, 如出现除聚合物基质的 T_g 以外的较高的 T_g 。但 X 射线衍射强度的模型值与实际测定结果仍存在较大的差异^[7]。

此外 Roche^[19]提出的模型与“核-壳”模型相类似, 只是离子簇核的几何形状为片状。

3.4 改进硬球(modified hard-sphere)模型

Yarusso 和 Cooper^[7,20]提出的改进硬球模型(也称“液状模型”liquidlike model), 认为离子

簇硬球粒子间的相互干涉产生 SAXS 的离子峰, 并假设离子聚集为单一分布的、具有类似液状空间排列的球形(半径为 R_1 , 电荷密度为 ρ_1), 离子簇外面包含一层厚度为 R_{CA} 、电荷密度与聚合物基质一样的碳氢链层, 由于这一碳氢链层立体限制作用阻止了离子簇的进一步聚并。图 6 所示为该模型的结构及电荷密度分

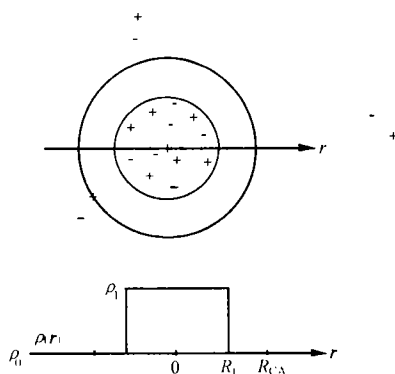


图 6 改进硬球模型的电荷密度分布, 得到的衍射强度的模型值如式(21)。

$$I(q) = I_e(q) \frac{V}{v_p} \left[\frac{4\pi}{3} R_1^3 \rho_1 \phi(qR_1) \right]^2 \times \frac{1}{1 + (8v_{CA}/v_p)\epsilon\phi(2qR_{CA})} \quad (21)$$

式中 $v_{CA} = 4\pi R_{CA}^3/3$;

ϵ ——聚合物介电常数;

其他符号的含义同式(19)。

Yarusso 和 Cooper 对不同络合度的磺化聚苯乙烯离聚体和不同的离聚体种类进行了 SAXS 研究, 并将实验结果与模型拟合结果进行比较, 模型除了不能较好地预测低 q 值区($q < 1.0 \text{ nm}^{-1}$)的衍射强度外, 其余拟合结果均很好, 而且由模型得到的离子对聚集态结构参数也能与其他实验结果相符。

Ding^[21]等的模型也认为由于离子簇粒子间的相互干涉产生 SAXS 离子峰, 但同时考虑了无规分布的孤立离子对对衍射强度的影响, 因此能较好地描述整个 q 值范围的衍射强度。

3.5 其他模型

Eisenberg 等^[22]认为离聚体要发生相分离行为, 必须具备以下一些条件:

(1)离子基团必须聚集形成多重离子对;

(2)多重离子对必须是刚性的,例如多重离子对内的离子基团必须紧密地锚在一起,从而使离子基团接触的高分子链的活动性下降;

(3)多重离子对之间的距离近到能使多重离子对周围的运动约束层重叠;

(4)在非离子簇相的 T_g 以上温度,虽然多重离子对中的离子对可发生相互迁移,但多重离子对必须仍然存在。

根据以上这些观点,Eisenberg 认为,对于苯乙烯/甲基丙烯酸钠离聚体具有如图 7 所示

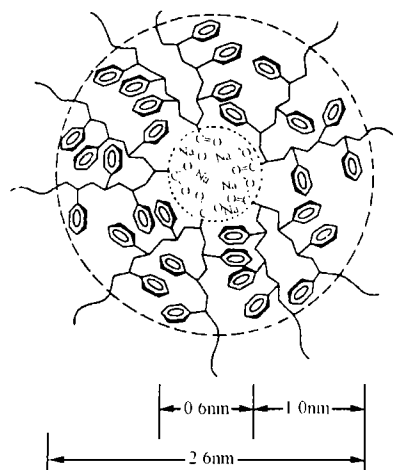


图 7 苯乙烯/甲基丙烯酸钠离聚体的多重离子对及约束层结构

的多重离子对核心和周围的约束运动壳层,当离子含量增加时,多重离子对之间的平均距离下降,当达到某一浓度时,多重离子对周围的约束层能发生重叠,当重叠程度足够形成一个大的具有其自身特征 T_g 的约束运动区域时,离聚体就呈现离子成簇和相分离行为。这一模

型的重要特点是离子簇并不具有一定的几何形状,可能存在各种不同的、无规则的形状,而且离子簇内的离子对数和多重离子对数目也是不定的。

4 参考文献

- 1 MacKnight W J, Earnest T R. J Polym Sci; Macromol Rev, 1981, 16: 41
- 2 Dreyfus B. Macromol, 1985, 18: 284
- 3 Eisenberg A, Navratil M. J Polym Sci; Polym Lett Eds, 1972, 10: 537
- 4 Suchocka - Galas K. Eur Polym J, 1989, 25: 1291
- 5 Peiffer D G, et al. J Polym Sci; Polym Phys Eds, 1985, 23: 1869
- 6 Longworth R, Vaughan D J. Nature, 1968, 218: 85
- 7 Yarusso D J, Cooper S L. Macromol, 1983, 16: 1871
- 8 Benjamin Chu, Lundberg R D, MacKnight W J. Macromol, 1993, 26: 994
- 9 Eisenberg A. Macromol, 1970, 3(2): 147
- 10 Forsman W C. Macromol, 1982, 15: 1032
- 11 Hsu W Y, Gierke T D. Macromol, 1982, 15: 101
- 12 Daye V K, Taylor P T, Hopfinger A J. Macromol, 1984, 17: 1704
- 13 Mauritz K A, Rogers C E. Macromol, 1985, 18: 483
- 14 Bonnoto S, Bonner E F. Polym Prepr, 1968, 9: 525
- 15 Marx C, Caulfield D F, Cooper S L. Macromol, 1973, 6: 344
- 16 Binsbergen F L, Kroon G F. Macromol, 1973, 6: 344
- 17 MacKnight W J, Taggart W P, Stein R S. J Polym Sci; Polym Symp, 1974, 45: 113
- 18 Fujimura M, Hashimoto T, Kawai H. Macromol, 1982, 15: 136
- 19 Roche E J, Stein R S, Russell T P. J Polym Sci; Polym Phys Eds, 1980, 18: 1497
- 20 Yarusso D J, Cooper S L. Polymer, 1985, 26: 371
- 21 Ding Y S, Hubaard S R, Hodgson K O. Macromol, 1988, 21: 1698
- 22 Eisenberg A, Hird B, Moore R B. Macromol, 1990, 23: 4098

The Aggregate Structure Models of Ionomers

Bao Yongzhong, Weng Zhixue, Huang Zhiming, Pan Zuren

(Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Summary Ionomer possess special micro-phase structure, such as multiplets and ionic clusters due to aggregation of ionic pairs. The aggregate structure models of ionomers were reviewed in this paper.

Key words Ionomer, Ionic pairs, Multiplet, Ionic cluster, Aggregate