http://pmse.scu.edu.cn

基于低临界溶解温度相行为实现离子液体凝胶的温敏响应及其可逆调节

杨溪然, 王彩虹
(四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 具有刺激响应性的聚合物在离子液体中能够智能响应温度变化。文中将这种体系应用于凝胶、掺入不同种类金属盐研究了聚(甲基丙烯酸苯乙酯)(PPhEtMA)在1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐($C_2MIM[TFSI]$)和1,3-二甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺($C_1MIM[TFSI]$)混合离子液体的相转变行为,深入探究了凝胶内部 PPhEtMA 温敏响应相变过程。结果表明,金属盐不同阴、阳离子掺杂可影响低临界溶解温度相行为(LCST)体系焓值,不同程度地提升 PPhEtMA 在离子液体中的相变温度,掺入 1 mol/L 的 NaOTF、1 mol/L 的 LiOTF 和 1 mol/L 的 $Mg(OTF)_2$ 凝胶,其相变温度分别为 67 ℃, 83 ℃和 96 ℃;通过凝胶相变前后 FT-IR 谱图可知,凝胶温敏响应的关键在于升温导致 PPhEtMA 中苯环与离子液体中咪唑基团的 π-cation 键断裂,Li^+与聚合物 PPhEtMA 的 O═C 作用减弱,促使聚合物析出聚集,形成微相分离结构。

关键词: 聚(甲基丙烯酸苯乙酯);离子液体;低临界溶解温度相行为;凝胶
中图分类号: O648.17 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)05-0157-09

离子液体是一种由结构不对称的有机阳离子(如咪唑、吡啶)和无机或有机阴离子组合而成的盐类,空间上不对称的结构削弱了库仑力作用,打破了传统盐类(如氯化钠)必须高温熔融才能液化的限制,其熔点低于 100 ℃,在室温呈液态,因而也被称为“室温熔融盐”[1,2]。不同于传统的分子溶剂,离子液体具有更多优异性质,如低蒸气压、很好的热稳定性、较宽的电化学窗口和优异的离子电导率等,这使得离子液体在超级电容器[3]、锂金属电池[4]、锌离子电池[5]等储能领域有广阔的应用前景。此外,通过改变阴离子或阳离子种类可以调节离子液体的物理化学性质,因此,离子液体也被称为“设计师的溶剂”[6,7]。

有报道称,某些聚合物在离子液体中的溶解度对温度敏感,通常称之为刺激响应性“智能”体系[8]。聚甲基丙烯酸苄酯(PBMA)在某些咪唑基离子液体如 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐($C_2MIM[TFSI]$)中会表现出低临界溶解温度相行为(Lower critical solution temperature, LCST)[9,10],在较低温度下聚合物溶于离子液体,而在较高温度下不溶于离子液体。这一现象被人们注意到并应用于实现更安全的电化学储存装置[11]。2015 年,Kelly 课题组[12]率先提出聚环氧乙烷(PEO)和离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($C_2MIM[BF_4]$)体系,发现 PEO 与 $C_2MIM[BF_4]$之间的 LCST 作用会影响整个体系的离子电导率,高温下发生 LCST 现象后离子电导率相比常温有所下降,揭示了一种应对储能设备热危害的安全防范途径。同年,Kelly 课题组[13]又提出,聚合物 PBMA 和离子液体 $C_2MIM[TFSI]$组成体系的 LCST 行为在高温会发生固-液

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0077
收稿日期: 2025-11-24
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22478259); 四川省自然科学基金面上项目(2026NSFSC0083)
通讯联系人: 王彩虹, 主要从事刺激响应材料设计与应用研究, E-mail: wangcaihong@scu.edu.cn

相分离。将其应用于锂离子电池中发现了一种防止电池热失控的新方法。2024 年,Wang 课题组[14]提出,由聚(甲基丙烯酸苯乙酯)(PPhEtMA)和咪唑基离子液体构成的体系可实现可逆 LCST 行为,应用于锂离子电池能实现可逆的热安全防范。这种温敏离子液体体系在液态领域有一定研究,但在半固体凝胶领域目前仅有少量的研究[15],因此,本文将 PPhEtMA 与离子液体组合,以聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVDF-HFP)为凝胶基底构筑温敏凝胶体系,成功制备了一种拥有稳定力学结构并能对温度快速智能响应的离子凝胶。通过改变金属盐种类及聚合物含量等方式研究了 PPhEtMA 相变行为的机制,揭示了凝胶内部相变机制以及相变温度的变化规律,有望用于半固态电池过热保护。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1,3-二甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺盐($C_1MIM[TFSI]$)、聚(甲基丙烯酸苯乙酯)、聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)、三氟甲磺酸钠(NaOTF)、三氟甲磺酸镁($Mg(OTF)_2$):分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司;三氟甲磺酸锂(LiOTf)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂盐(LiFSI)、四氢呋喃(THF)、丙酮(AC)、二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、1,4-二氧六环:分析纯,成都市化夏化学试剂有限公司;实验用水:去离子水。

实验室超纯水机:RO DI digital,上海和泰仪器有限公司;精密恒温工作热台:WT-3000-12S,上海微图仪器科技发展有限公司;LED 光源:PN-913,北京纽比特光学技术有限公司;USB 光纤光谱仪:NBT-4000,北京纽比特光学技术有限公司;旋转流变仪:MCR 302,奥地利安东帕有限公司;接触角测量仪:JC2000C1,上海中晨数字技术设备有限公司;常温/高温凝胶渗透色谱仪(GPC):DAWN HELEOS Ⅱ,美国怀亚特技术公司;傅里叶变换红外光谱仪:BRUKER INVENIO R,德国 Bruker 公司;差示扫描量热仪:TA Q2000,美国 TA 公司;万能力学试验机:5967 型,美国 INSTRON 公司;高分辨场发射扫描电镜配双探头能谱:Apreo S,美国赛默飞公司;热重分析仪(TGA):TG 209F1 型,德国耐驰公司。

1.2 制备过程

1.2.1 PPhEtMA 的合成:采取已报道的方法制备 PPhEtMA。在三颈烧瓶中分别加入 5.00 g 甲基丙烯酸 2-苯乙酯(PhEtMA)和 20 mL 1,4-二氧六环及 0.005 g 热引发剂[16]。向瓶内通入氮气,在氮气氛围中鼓泡 30 min 以排除溶剂中残留的氧气。确保内部充满氮气后将三颈烧瓶接上冷凝管,密封。将三颈烧瓶和冷凝管置于油浴锅中,打开冷凝水在 70 ℃聚合反应 48 h。聚合结束后取三颈烧瓶中溶液置于旋蒸瓶中,在 60 ℃旋蒸除去过量的 1,4-二氧六环。以 400 mL 乙醇为不良溶液,沉淀得到 PPhEtMA 聚合物丝状沉淀,将其放置于 60 ℃恒温真空干燥箱中真空干燥 24 h 得到结晶状 PPhEtMA 聚合物。通过凝胶渗透色谱仪对聚合物相对分子质量及其分布进行测试,得到 $\overline{M}_w = 98078$,$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4.5$。

1.2.2 温敏溶液的制备:采取共溶剂蒸发法制备具有温敏响应的溶液。按体积比 5∶5 在称量瓶中加入 1 mL 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰胺和 1 mL 1,3-二甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺作为离子液体基底,按配比取一定质量的 PPhEtMA 聚合物及各种锂盐置于称量瓶中,本文最终配比如下:PPhEtMA(0.181 g)、LiOTF(0.312 g, 1 mol/L),在称量瓶中加入 2 mL THF 作溶剂,室温磁力搅拌 12 h,待溶液均匀透明后,室温溶剂挥发 24 h,置于真空干燥箱中 70 ℃干燥 12 h,完全除去溶剂,得到具有温敏响应的溶液。

1.2.3 PVDF-HFP 基底的制备:按质量比 1∶3 将 PVDF-HFP(0.17 g)和 N,N-二甲基甲酰胺(0.51 g, 0.54 mL)加入瓶中,取丙酮(10 mL)作辅助溶剂加入瓶中,室温密封搅拌 24 h 后得到透明均匀无沉淀溶液,采用溶液浇铸法浇铸于聚四氟乙烯模具中,室温挥发丙酮;待丙酮挥发完毕后得到含 DMF 的透明 PVDF-HFP 膜,将 PVDF-HFP 膜浸泡在去离子水中进行多次浸泡,洗去 PVDF-HFP 膜中的 DMF 以得到半透明 PVDF-HFP 膜;将其转移至冷冻干燥机中干燥 24 h,彻底除去孔隙间的水分,得到纯白的 PVDF-HFP 薄膜,厚度控制在 100 μm 左右。

1.2.4 温敏离子凝胶的制备:采用溶胀法得到具有温敏响应的离子凝胶。将 PVDF-HFP 薄膜裁成直径为 15 mm 的圆形薄膜,厚度为 100 μm。为了控制薄

膜溶胀速率,采取液体滴定方法将温敏溶液滴加到圆形薄膜上溶胀,控制其溶胀速率,保障溶液与薄膜质量比为 4∶1,溶液吸附量为 80%。

1.3　测试与表征

1.3.1　*透过率测试*:采用 USB 光纤光谱仪进行测试。利用样品的温敏响应机制,样品的透光率会随着相变行为发生变化。随着温度升高,样品光透过通量会随之改变。取 468 cm^{-1} 为测试波长,记录不同温度时入射通量和光通量的百分比得到透过率-温度曲线,将透过率为 80% 时的温度定义为样品的温敏相转变温度(Temperature of cloud point,T_{cp})。

1.3.2　*相对分子质量及其分布测试*:采用常温/高温凝胶渗透色谱仪对聚合物相对分子质量及其分布进行测定。流动相选用四氢呋喃,将样品溶于 THF,浓度约为 2 mg/mL,经超滤膜过滤后进样,流速为 1.0 mL/min,测试温度控制在 25 ℃。

1.3.3　*接触角测试*:采用接触角测量仪测试。接触角测量(WCA)是用于表征液体与固体表面相互作用强弱的一种常用实验方法,通过接触角测试,可以评估溶液与固体材料之间的亲和作用。溶液采用由 $C_1MIM[TFSI]$、$C_2MIM[TFSI]$ 和温敏聚合物 PPhEtMA 混合而成的温敏溶液,固态材料采用 PVDF-HFP 薄膜。

1.3.4　*流变分析*:采用旋转流变仪测试物体在外力作用下的流动和变形特性,通过测试样品对外力的响应,可快速确定材料的流变性能。动态频率扫描测试在 0.1~100 rad/s 的范围内以 1% 的固定应变振幅进行,测试温度保持在 25 ℃。

1.3.5　*红外分析*:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行测试。扫描波数为 400~4000 cm^{-1},光谱分辨率为 0.4 cm^{-1},累计扫描 64 次。

1.3.6　*差示扫描量热分析(DSC)*:采用差示扫描量热仪进行测试。利用 DSC 测试材料内部热流与温度之间的关系,可研究材料相变特性。以 5 ℃/min 速率从 25 ℃升温至 200 ℃,再从 200 ℃以 10 ℃/min 速率降温至 25 ℃。

1.3.7　*扫描电镜表征*:采用高分辨场发射扫描电镜配双探头能谱对材料进行观察分析。加载电压为 5 kV,对表面喷金后进行形貌表征。

1.3.8　*拉伸性能测试*:采用万能力学试验机对离子凝胶进行拉伸测试。拉伸速率为 20 mm/min。

1.3.9　*热失重分析*:使用热重分析仪进行测试。氮气气氛,升温速率为 10 ℃/min,温度范围为 35~200 ℃。

2　结果与讨论

2.1　PPhEtMA 离子凝胶的结构与热稳定性

Fig.1(a)为 PPhEtMA、PVDF-HFP、咪唑基离子液体及不同金属盐分子的结构式。Fig.1(b)为温敏凝胶的制备工艺过程,包括 PVDF-HFP 多孔膜及温敏溶液制备 2 个过程。PPhEtMA 在较低温度下能与 $C_2MIM[TFSI]$ 和 $C_1MIM[TFSI]$ 混合,形成透明溶液;制备的 PVDF-HFP 膜具有多孔微观结构,如 Fig.2(a) SEM 图所示,便于离子液体快速浸润。Fig.2(b)接触角测试展示了离子液体液滴在 PVDF-HFP 膜上的接触角,很小,为 27°,这是由于 PVDF-HFP 与离子液体咪唑鎓有 Polar-ion 的作用,两者之间具有良好的相容性[17]。其良好的亲和性、多孔结构可使离子液体快速渗透并且溶胀 PVDF-HFP 网络结构,形成温敏离子凝胶。凝胶制备工艺参考了 PVDF-HFP 离子凝胶的制备[18]。但由于体系溶胀速率较大,不利于形成平整的表面,故采用控量滴加的溶胀方法制备了批量的离子凝胶。

凝胶的溶胀性如 Fig.2(c)所示。对比 PVDF-HFP 溶胀前、后的薄膜表面积,80% 液体负载量的凝胶比原本的 PVDF-HFP 薄膜表面积增大了约 32%,溶胀后厚度由 89 μm 增长至 109 μm,整体体积膨胀了 61.7%,与溶液与薄膜质量比 4∶1 相近,说明离子液体体系均匀分布在 PVDF-HFP 多孔结构中,且大量的离子液体溶液并没有破坏 PVDF-HFP 本身的网络空间结构。如 Fig.2(d)所示,通过流变动态频率扫描测试可知,凝胶本身的储能模量(G')和损耗模量(G'')在宽的频率范围内(0.1~100 rad/s)始终保持 $G'>G''$,且 G' 与 G'' 并没表现出明显的频率依赖性,凝胶的损耗因子 $\tan\delta=G''/G'$ 始终在 0.1~0.2,不随频率发生明显变化。这说明凝胶在高液体负载量下仍具有长久稳定的三维网络结构,表现更接近于固体行为,说明 PVDF-HFP 溶胀离子液体后表现为凝胶态,研究成功制备了含有温敏响应的离子凝胶。Fig.2(e)拉伸测试表明,凝胶具有一定的力学强度,

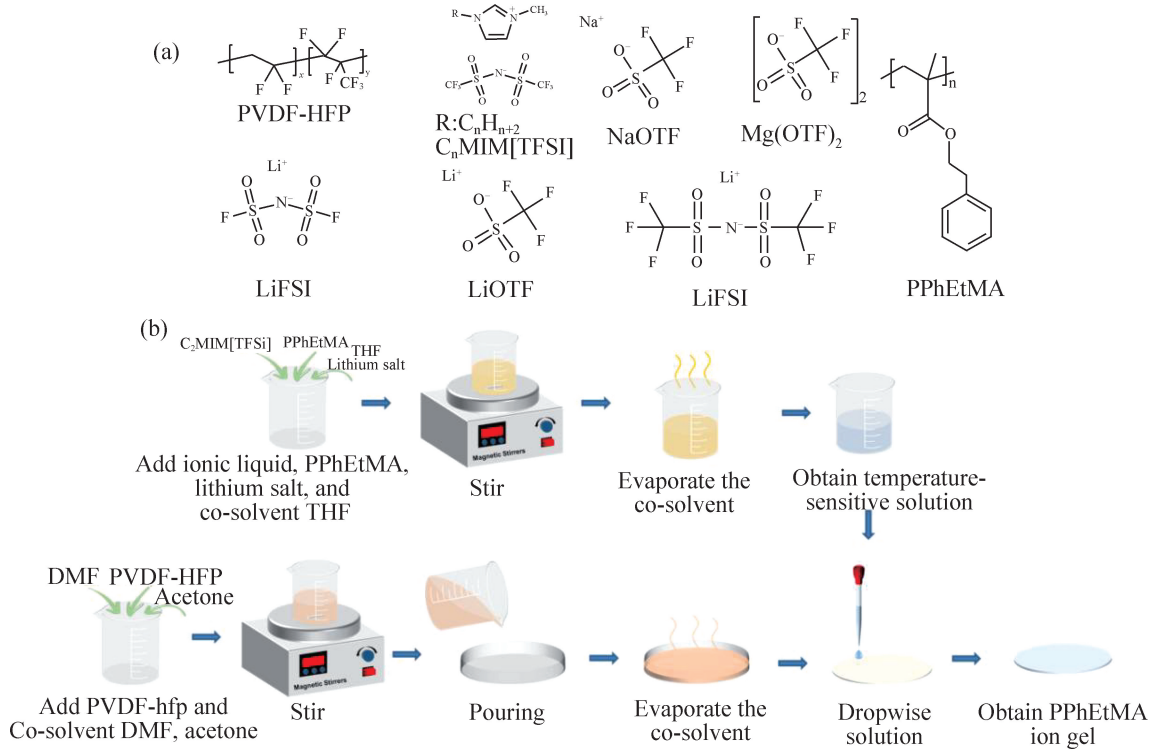


Fig. 1 (a) Chemical structures of PPhEtMA, PVDF-HFP, ionic liquids, and metallic salts used in this study; (b) schematic diagram of preparing PPhEtMA ion gel

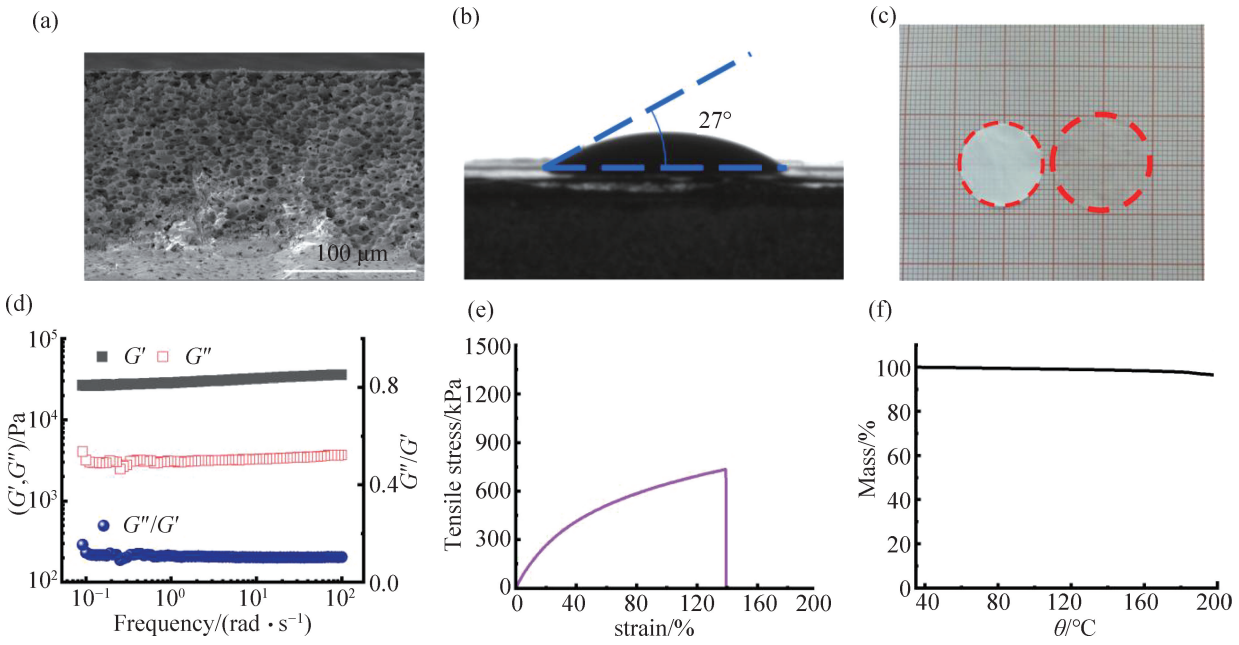


Fig. 2 (a) Porous structure of pristine PVDF-HFP membrane via SEM observation; (b) wettability of the thermoresponsive ionic liquids on porous PVDF-HFP membrane; (c) volume changes of PVDF-HFP before and after being swollen in the ionic liquid; (d) frequency dependence of G', G'', and G''/G' obtained for the PPhEtMA ion gel at room temperature; (e) tensile curve of the PPhEtMA ion gel; (f) mass loss for the PPhEtMA ion gel upon heating to 200 ℃

拉伸强度为 730 kPa,断裂伸长率为 140%,能够承受一定的载荷和变形。Fig.2(f)展示了该凝胶在宽温域(40~200 ℃)间仅有较少的失重,这得益于离子液体优异的热稳定性。以上测试说明,研究制备的温敏离子凝胶体系具有一定的拉伸性能与良好的热稳定性。

2.2　PPhEtMA 离子凝胶的温敏 LCST 行为

如 Fig.3(a)所示,在加热情况下,PPhEtMA 离子凝胶出现明显的 LCST 相转变行为,高温时离子凝胶呈现白色不透明状态,降温后凝胶恢复成透明状态。这归因于内部温敏聚合物 PPhEtMA 在离子液体中的 LCST 行为。相变前后凝胶体积没有明显变化,说明温敏聚合物的 LCST 行为未影响整体的三维空间结构。

如 Fig.3(b)所示,为了研究锂盐阴离子的结构如何影响 PPhEtMA 聚合物在 C_2MIM[TFSI]和 C_1MIM[TFSI]离子液体中的 LCST 相变行为,通过添加 1 mol/L 的不同锂盐(LiTFSI,LiFSI 和 LiOTF)制备了系列温敏凝胶。加入 1 mol/L 的 LiFSI 体系,在 127 ℃时透过率从 100% 开始下降,约 129 ℃达到温敏相转变温度;加入 1 mol/L 的 LiFSI 时,在约 174 ℃透过率从 100% 开始下降,约 179 ℃达到温敏相转变温度,而加入 1 mol/L 的 LiOTF,体系在约 75 ℃透过率从 100% 开始下降,约 83 ℃达到温敏相转变温度,此温度远低于加入 LiTFSI 和 LiFSI 的响应温度,以上测试结果说明,可以通过加入不同阴离子的锂盐大范围精准调控温敏响应温度,顺序为 OTF^-,83 ℃<FSI^-,129 ℃<$TFSI^-$,179 ℃。

为了考察不同阳离子对 LCST 热响应温度的影响,制备了分别含有 1 mol/L 的 NaOTF 及 $Mg(OTF)_2$ 的样品。如 Fig.3(c)所示,含有 1 mol/L 的 NaOTF 的样品热响应温度为 67 ℃;含有 1 mol/L 的 $Mg(OTF)_2$ 的样品热响应温度为 96 ℃,研究初步说明,不同阳离子也可以大幅调控温敏响应温度,顺序为 Na^+,67 ℃<Li^+,83 ℃<Mg^{2+},96 ℃。以上测试说明,可以通过改变阴离子与阳离子大幅调控响应温

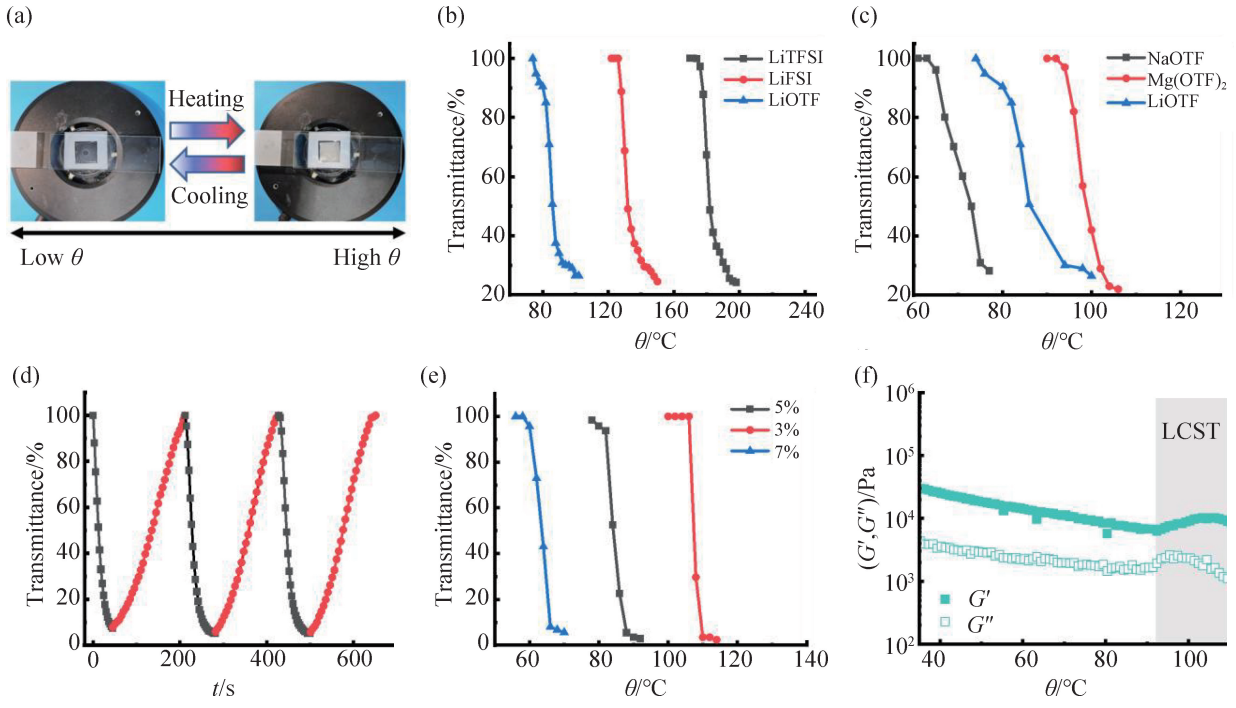


Fig. 3　(a) Reversible optical images of the PPhEtMA ion gel before and after the phase transition; (b) thermoresponsive transmittance measurements of the PPhEtMA ion gels containing different lithium salts with a fixed concentration of 1 mol/L; (c) thermoresponsive transmittance measurements of PPhEtMA ion gel containing different metallic cations; (d) reversibility of PPhEtMA ion gels switched at 25 ℃ and 90 ℃; (e) thermoresponsive transmittance measurements of LCST ion gels with different PPhEtMA contents of 3%, 5% and 7%; (f) temperature dependent *G′* and *G″* of PPhEtMA ion gel upon heating process

度,满足不同应用领域响应温度的需求。

热响应温度还可以通过调节聚合物占比来调控。如 Fig.3(e)所示,当聚合物含量从 3% 升高至 7%时,T_{cp} 从约 107 ℃降低至 61 ℃。该响应温度有利于实验表征,因此,选择 1 mol/L 的 LiOTF 及 5% PPhEtMA 聚合物的比例制备温敏离子凝胶作为主要研究对象。Fig.3(d)展示的是 PPhEtMA 离子凝胶的透过率在 25 ℃和 90 ℃切换,凝胶在 90 ℃时仅经过 45 s 便发生完全相变,在 25 ℃时经过 167 s 透过率恢复至 100%,经过多次热循环后仍能保持透过率 100%,展示出稳定的热可逆性。

PPhEtMA 离子凝胶的黏弹性可通过流变温度扫描测试表征,如 Fig.3(f)所示。随着温度升高,凝胶 G'及 G''均有所下降,是因为升温可降低体系黏度,软化聚合物网络结构刚性,但 G'依然大于 G'',体系保持凝胶固态行为。随着温度进一步升高,进入 LCST 相变阶段,体系的 G'表现出明显的上升,是因为 PPhEtMA 聚合物聚集增加了物理交联点,导致凝胶 G'增大。G''表现为先上升后下降。其短暂上升主要是因为凝胶网络密度增加,体系黏性增大,导致体系 G''短暂上升,持续加热后其微液相流动性再次增强,G''下降。

2.3 PPhEtMA 在凝胶中的 LCST 行为机制

为了进一步说明凝胶相变机制,进行了 FT-IR 分析。如 Fig.4(a)所示,随着温度逐渐升高至相转变温度,位于 1575 cm^{-1} 的咪唑环上的 $C_{4,5}H$ 振动峰受热后蓝移,这主要源于 PPhEtMA 分子链中苯环与咪唑阳离子之间形成的 π-cation 键作用[14],其咪唑环上峰的蓝移说明加热后,π-cation 作用减弱(Fig.4(b)),导致温敏 PPhEtMA 聚合物析出。与此同时,在 1280 cm^{-1} 处出现了芳香苯环 C═C 振动峰,这一特征峰的出现进一步证实了温敏聚合物 PPhEtMA 的强聚集,聚集体内的聚合物侧链芳香环形成了 π-π 聚集。此外,在 1680 cm^{-1} 处观察到的特征峰属于 PPhEtMA 中的 C═O 基元与 Li^+之间的相互作用[14],可促进 PPhEtMA 与离子液体/锂盐体系的相容性;升温后该峰消失,说明高温时聚合物与 Li^+作用力减弱(Fig.4(b)),促使 LCST 聚合物析出。因此,随着温度持续升高至相转变温度,凝胶中聚合物与离子液体的 π-cation 作用以及与金属盐的 C═O···Li^+ 作用均减弱,聚合物链段开始从离子液体连续相中析出。

LCST 行为本征为热力学过程,可通过 DSC 测试考察不同阴阳离子结构对 LCST 相变焓值和熵值的影响。如 Fig.4(c)所示,对含 LiOTF,LiTFSI,LiFSI,NaOTF 和 $Mg(OTF)_2$ 的系列离子凝胶进行 DSC 测试,其焓值和熵值列于 Tab.1 中。以 LiOTF 离子凝胶曲线为例,升温至 80 ℃时,DSC 曲线出现了 1 个明显的吸热峰,对应于 LiOTF 凝胶相转变过程,焓值为 4.9 J/g,相变温度与透过率测试的温度(T_{cp}=83 ℃)大体一致,根据吉布斯自由能计算,其熵值为 0.0137 J/(g·K)。其他样品曲线(LiTFSI,LiFSI,NaOTF 和 $Mg(OTF)_2$)也观察到类似规律,在升温至一定温度后出现 1 个吸热峰(峰值分别位于 180 ℃,LiTFSI、130 ℃,LiFSI、69 ℃,NaOTF、98 ℃,$Mg(OTF)_2$),其阴、阳离子结构调控响应温度变化与透过率测试的 T_{cp} 基本一致。本文中 LiTFSI 体系的响应温度最高,可能是因为大体积阴离子 $TFSI^-$与 Li^+之间的库仑力较弱,在离子液体中更容易解离出自由的 Li^+,与 PPhEtMA 相作用,导致体系相转变焓值相比 LiOTF 体系有所升高(Tab.1),需要更高的热能才能打破这些作用,表现为响应温度最高。而二价的 Mg^{2+}可吸附更多的 C═O 基元,形成更牢固的分子间作用力,亦可增大体系焓值(Tab.1),表现出较高的响应温度(96 ℃)。总之,通过改变金属阴、阳离子结构可以大范围调节 PPhEtMA 离子凝胶的热响应温度。

LCST 热响应过程微相分离结构可以通过电镜扫描表征。Fig.4(d)是发生相转变前的 SEM 图,离子凝胶表面呈现体积较大的均相结构,这是 PVDF-HFP 薄膜网络结构被离子液体充满且溶胀网络结构所形成的连续相,PVDF-HFP 为微固相,PPhEtMA 温敏离子液体体系为微液相。Fig.4(e)是发生相转变后的 SEM 图,凝胶表面原来的“大面积”的微相被切割成“小面积”的微相分离结构,这正是由于 LCST 行为诱导 PPhEtMA 聚合物从微液相析出后形成富聚合物相,将原来的连续微液相分割开所导致的。这一相转变示意图如 Fig.4(f)所示。以上研究说明,凝胶态内的 LCST 行为主要表现为微相分离行为,

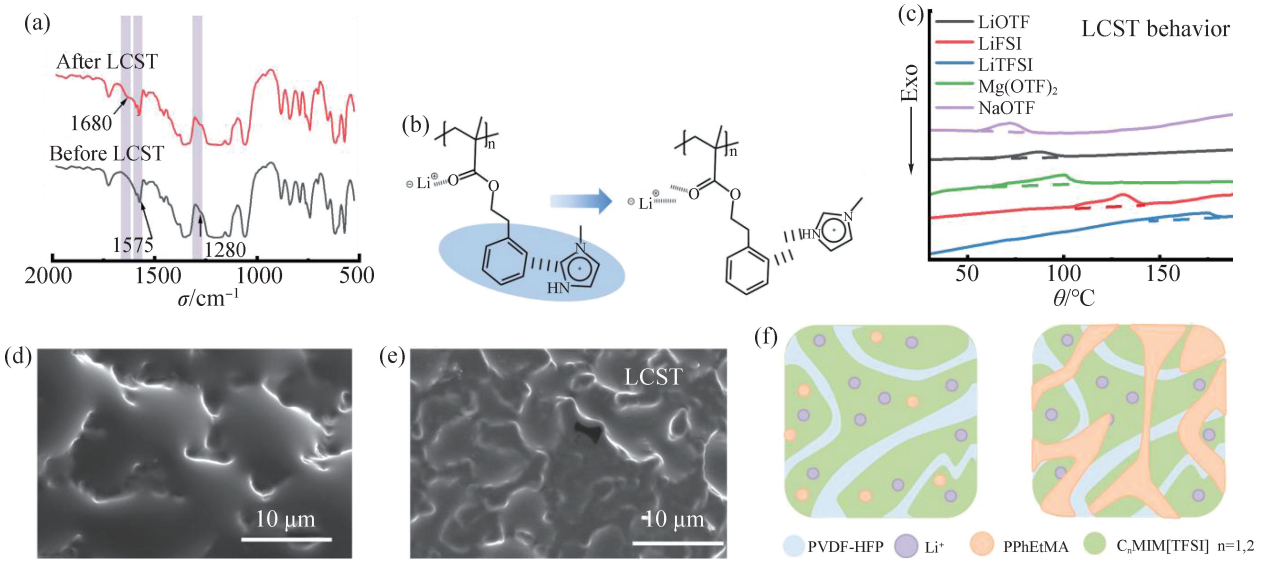


Fig. 4　(a) FT-IR spectra of PPhEtMA ion gel before and after LCST behaviors; (b) illustration of molecular interplay for PPhEtMA with ionic liquid and Li^+ before LCST and after LCST behaviors; (c) DSC curves for a series of PPhEtMA ion gels containing various metallic salts during the heating process at a heating rate of 5 ℃/min; scanning electron microscope images for the LCST ion gel (d) before and (e) after the phase transitions; (f) illustration of the LCST ion gel phase transition via the formation of a polymer-rich phase after LCST behavior

Tab. 1　Enthalpy and entropy of ion gels containing different metallic salts during heating process

Metallic salts	T_{cp}/℃	ΔH/(J·g^{-1})	ΔS/(J·g^{-1}·K^{-1})
LiOTF	83	4.9	0.0137
LiFSI	123	8.6	0.0217
LiTFSI	179	5.3	0.0117
$Mg(OTF)_2$	96	10.4	0.0282
NaOTF	67	5.8	0.0171

不发生宏观相分离。

3　结论

本文基于 PPhEtMA 在咪唑基离子液体中的 LCST 行为,以 PVDF-HFP 为骨架,溶液溶胀法制备了温敏离子凝胶。通过改变锂盐和聚合物浓度,实现了 67~179 ℃大范围温敏调控。透过率测试显示,90 ℃时 45 s 完全相转变,室温 167 s 恢复,多次过热后仍可逆恢复。FT-IR 和 DSC 表明,升温至相变温度以上,聚合物与离子液体、锂盐作用减弱,引起相分离析出;降温后作用增强重新溶解,呈现 LCST 行为。SEM 发现,凝胶半固态内发生微相分割,形成稳定微观结构,无体积突变,有利于实际应用。该凝胶温敏响应快、可逆、温度宽域可调,在智能窗户、电致变色、储能器件热保护等领域具有应用潜力,为刺激响应材料提供了基础数据与新思路。

参考文献:

[1] Lei Z, Chen B, Koo Y M, *et al*. Introduction: ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2017, 117: 6633-6635.

[2] Pei Y, Zhang Y, Ma J, *et al*. Ionic liquids for advanced materials[J]. Materials Today Nano, 2022, 17: 100159.

[3] Feng J, Wang Y, Xu Y, *et al*. Ion regulation of ionic liquid electrolytes for supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14: 2859-2882.

[4] Liu K, Wang Z, Shi L, *et al*. Ionic liquids for high performance lithium metal batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 59: 320-333.

[5] Lu Y, Gu Y, Li C, *et al*. Adsorption behavior of ionic liquid additives on aqueous zinc-based batteries with different substrates: a theoretical study[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 72: 107449.

[6] Lewandowski A, Swiderska M A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—an overview of electrochemical studies[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194: 601-609.

[7] Shiflett M B, Scurto A M. Ionic liquids: current state and future directions[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2017.

[8] Ueki T, Watanabe M. Lower critical solution temperature behavior of linear polymers in ionic liquids and the corresponding volume phase transition of polymer gels[J]. Langmuir, 2007, 23: 988-990.

[9] Hoogenboom R. Temperature-responsive polymers: properties, synthesis, and applications[M]//Smart polymers and their applications. Woodhead Publishing, 2019: 13-44.

[10] Zhang Q, Weber C, Schubert U S, *et al*. Thermoresponsive polymers with lower critical solution temperature: from fundamental aspects and measuring techniques to recommended turbidimetry conditions[J]. Materials Horizons, 2017, 4: 109-116.

[11] Yang H, Leow W R, Chen X. Thermal-responsive polymers for enhancing safety of electrochemical storage devices[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1704347.

[12] Kelly J C, Gupta R, Roberts M E. Responsive electrolytes that inhibit electrochemical energy conversion at elevated temperatures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 4026-4034.

[13] Kelly J C, Degrood N L, Roberts M E. Li-ion battery shut-off at high temperature caused by polymer phase separation in responsive electrolytes[J]. Chemical Communications, 2015, 51: 5448-5451.

[14] Lan Y Y, Xiang L J, Zhou J Y, *et al*. Thermal warning and shut-down of lithium metal batteries based on thermoresponsive electrolytes[J]. Advanced Science, 2024, 11: 2400953.

[15] Liu Z, Yu Q, Oli N, *et al*. A non-volatile, thermo-reversible, and self-protective gel electrolyte providing highly precise and reversible thermal protection for lithium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13: 2300143.

[16] Kodama K, Nanashima H, Ueki T, *et al*. Lower critical solution temperature phase behavior of linear polymers in imidazolium-based ionic liquids: effects of structural modifications[J]. Langmuir, 2009, 25: 3820-3824.

[17] Aoki K, Sugawara N A, Doi Y, *et al*. Structure and rheology of poly (vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene) in an ionic liquid: the solvent behaves as a weak cross-linker through ion-dipole interaction[J]. Macromolecules, 2022, 55: 5591-5600.

[18] Vo D T, Do H N, Nguyen T T, *et al*. Sodium ion conducting gel polymer electrolyte using poly (vinylidene fluoride hexafluoropropylene)[J]. Materials Science and Engineering: B, 2019, 241: 27-35.

Thermoresponsive and Reversible Modulation of Ionic Liquid Gels via Lower Critical Solution Temperature Behavior

Haoran Yang, Caihong Wang

(*School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Stimuli-responsive polymers that can achieve intelligent temperature response in ionic liquids have already received widespread attention. In this paper, such a system was applied to gels, incorporating different metal salts to investigate the phase transition behavior of poly(phenethyl methacrylate) (PPhEtMA) in a mixed ionic liquid of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (C_2MIM[TFSI]) and 1, 3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (C_1MIM[TFSI]), and to deeply explore the thermoresponsive phase transition process of PPhEtMA inside the gel. The results show that doping with different metal salt anions and cations can affect the enthalpy of LCST system and increase the phase transition temperature of PPhEtMA in the ionic liquid to varying degrees; the phase transition temperatures of gels incorporating 1 mol/L NaOTF, 1 mol/L LiOTF, and 1 mol/L $Mg(OTF)_2$ are 67 ℃, 83 ℃, and 96 ℃, respectively. FT-IR measurements before and after the phase transition reveal that the key to the thermoresponsive behavior of the gel lies in the fact that heating causes the π-cation interactions between the phenyl rings of PPhEtMA and the imidazolium groups of the ionic liquid to break, and the interaction between Li^+ and the O═C groups of PPhEtMA also weakens, thereby promoting the precipitation and aggregation of the polymer and the formation of a microphase-separated structure.

Keywords: poly(phenol methacrylate); ionic liquid; lower critical solution temperature; gel