

多组分聚合物体系中的相容和络合

项茂良 江 明^{*}

(复旦大学高分子科学系和聚合物分子工程开放实验室, 上海, 200433)

提要 在含可控特殊相互作用的多组分聚合物体系中, 随着体系中的相互作用密度的增强, 体系在本体中可经历由不相容到相容直至络合的不同物理状态。本文概述了相容、络合研究的进展, 着重讨论了相容和络合的区别和联系, 提出了含氢键相互作用的高分子共混体系中相容—络合转变存在的普遍性。

关键词 多组分聚合物, 相容, 络合, 相容—络合转变, 特殊相互作用, 氢键

在有关高分子共混物的研究中, 有两个特别引人注目的领域。其一是特殊相互作用(氢键、离子相互作用等)和相容性问题。通过引入特殊相互作用, 使不相容体系转化为相容体系, 是 80 年代以来高分子共混研究最富有成果的方向之一^[1~7]。其二是高分子络合物研究。含强相互作用的聚合物对(polymer pair), 在溶液(多为水或强极性溶剂)或本体混合时, 可形成高分子间络合物^[8,9], 并伴随着一些物理性能的跃变。这两个领域长期以来相互独立地发展着。图 1 为相容和络合关系的示意图, 可以看出相容和络合的驱动力都是高分子间的特殊相互作用, 但达到一般意义上的相容和形成络合对体系的相互作用密度的要求有很大的差别, 前者往往只需很少量的特殊相互作用, 而后者则几乎所有的重复单元均含有特殊相互作用点。本实验室在聚合物相容性方面进行了长期的研究工作, 发现在聚(甲基)丙烯酸酯/聚苯乙烯等不相容体系中, 逐步向聚苯乙烯引入羟基, 从而增加其与聚(甲基)丙烯酸酯类氢键相互作用密度, 共混体系可以转化为相容体系^[5~7]。近年来的研究进一步发现, 若在上述一般意义上的相容体系中继续增大相互作用密度时, 还可构成大分子络合物^[10,11]。这一成果沟通了高分子相容性与高分子络合这两大研究领域, 对发展含特殊相互作用的高分子共混物研究有重要的作用^[12]。

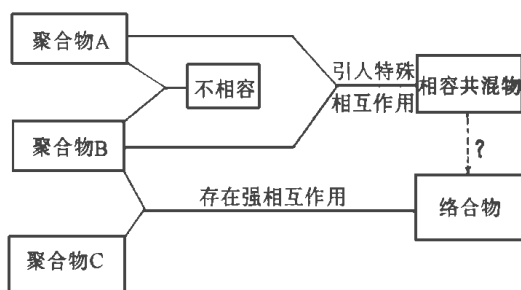


图 1 本体中的相容与络合

本文主要概述了含氢键相互作用的多组分聚合物体系的相容、络合研究, 并讨论了相容—络合转变的普遍性。

1 相容性研究

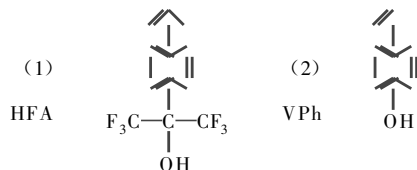
由高分子共混体系的混合热力学可知, 在没有氢键、离子相互作用等特殊相互作用存在的体系中, 由于高分子的摩尔体积大, 其混合熵很小, 而不利于混合的焓总是起决定性的影响, 因此在仅有范德华力存在的体系中, 混合自由能总是大于零, 体系不相容。一般地, 体系中必须存在有利的混合热, 才有可能取得相容。

早期的研究者通过对聚氯乙烯(PVC)或含丙烯腈单元的共聚物与其他聚合物组成的共混体系^[13~18]的研究, 用 FTIR、DSC 等方法发现这类聚合物可与(甲基)丙烯酸酯类等聚合物形成相容体系, 其相容本质在于氯乙烯或丙烯腈

^{*}联系人

单元上的 α -H 与羰基、醚键等质子受体形成较弱的氢键^[5]。这在共混物的 FTIR 谱上已得到了证明,如在 PVC/PCL(聚己内酯)体系中,羰基有 6 cm^{-1} 的位移^[14]。

正是认识到了氢键等特殊相互作用是形成相容共混体系的热力学驱动力,人们已不再满足从已有的聚合物中寻找相容的共混体系,而是有目的地利用氢键等特殊相互作用去增进聚合物间的相容性,即向本不相容的体系引入少量能形成较强相互作用的基团而使之相容。这里,共混体系往往由含酰胺、氨酯、羟基^[5~7, 19~26]或羧基等质子给体的聚合物,与含醚^[19, 20]、酯^[3, 21, 22]或吡啶^[23~25]等质子受体的配对聚合物组成。其中,以含羟基的体系研究得最为广泛。(1)、(2)给出两种在相容性研究方面应用得最为广泛有效的羟基单元。以下, HFA、VPh 与苯乙烯的共聚物分别简称为 PS(OH)和 STVPh。



Pearce 和 Kwei 等^[26]在利用上述两种羟基促进相容性方面较大的贡献,他们设计并合成了含以上两种单元的聚苯乙烯,应用 DSC、IR 等方法研究了其与聚氧化乙烯(PEO)、甲基丙烯酸酯类等聚合物的相容性,发现在 PS 中只要引入百分之几的 HFA 或 VPh 即可实现共混体系的相容。此后关于这两种羟基促进相容性的报道不断出现,江明等曾系统地研究了 PS(OH)与 PMMA、PBMA 的相容性^[5~7],以及氢键相互作用对该改性 PS 与聚丙烯酸丁酯 PBA 形成的互穿网络(IPN)的相容性的影响^[30]。由于这两种羟基能与多种质子受体形成氢键,文献中所研究的质子受体型聚合物包括甲基丙烯酸酯类^[3, 21, 22]、醋酸乙烯酯类^[27, 28]、聚酯^[29]、聚醚^[19, 20]、聚乙基吡咯烷酮^[28]等。其羟基的 IR 吸收峰位移可达几十至几百波数,因而也引起了理论工作者的广泛兴趣。

Coleman^[1]等研究了 STVPh 与不同质子受体型聚合物的相容性,应用缔合模型在理论上预测了这类共混体系的相行为,与实验数据相符甚好。近年来,这类相容性的研究正在推向更复杂的体系,如含 VPh 单元的共聚物与混合共聚酯二元共混体系^[31],以及两种酯类^[31, 32]或不同质子受体型聚合物^[33, 34]的三元共混体系。Coleman 等^[34]对部分三元体系进行了综述,提出了三元体系中存在的 $\Delta\chi$ 和 ΔK 效应。所谓 $\Delta\chi$ 效应,是指在 A/B/C 三元共混体系中,假定组分间没有特殊相互作用存在,如果组分 A 和组分 B、C 之间的物理作用力有差异,则体系表现为 χ_{BA} 与 χ_{CA} 不相等而导致相分离,尽管此时 χ_{BA} 与 χ_{CA} 可能均小于临界相互作用参数 χ_{crit} 。而 ΔK 效应是指,在含特殊相互作用的体系中,假定 A 与 B 和 C 均能形成氢键或其他特殊相互作用,如果其形成特殊相互作用(如氢键)的平衡常数 K_{B-A} 与 K_{C-A} 有较大的差别,则 A 与 B、C 中的一种亲和力较大,从而诱导相分离。典型的三元相容体系如聚乙基苯酚 PVPh/聚醋酸乙烯酯 PVAc/聚丙烯酸甲酯 PMA,由于 PVAc 与 PMA 的溶度参数非常接近,故没有 $\Delta\chi$ 效应,而 PVAc、PMA 与 PVPh 形成氢键的平衡常数分别为 58 和 48,故只存在极弱的 ΔK 效应,因此该体系在所有共混组成下几乎均相容。但如在上述体系的 PMA 中引入苯乙烯链节(该共聚物记为 STMA),则 PVPh/PVAc/STMA-72(MA 含量为 72%)体系在相图大部分区域上不相容,显然这里存在由于苯乙烯单元稀释而引起的 ΔK 效应。同样地,在 PVPh/PVAc/PEO 体系中,存在更明显的 ΔK 效应。以上事实说明了在三元体系中并不存在简单的相容促进作用。有关复杂体系正有待于深入研究。

至于相容性研究手段,除了 DSC、TEM、FTIR 等常规方法以外,还发展了敏感的固体 CP/MAS¹³C-NMR^[42] 和非辐射能量转移荧光光谱法^[3, 7]等,这些方法适合于在更小尺度下研究其相容性。

2 高分子间的络合研究

络合 (complexation) 和缔合 (association) 是自然界生命体中最普遍的物理化学现象。在生命过程中, 生物酶、细胞膜的形成均与蛋白质和酯类的组装有关, 因而可以说没有络合和缔合就没有生命。研究合成高分子在溶液状态和本体状态的络合现象将有助于理解生命过程, 对沟通合成高分子科学与生命科学具有重要意义。另外, 络合能赋予高分子以有序结构, 使之具有全新的性能, 有可能研究开发出新型功能高分子材料^[9]。下面简要介绍一些高分子间络合研究方面的进展。

1949 年, Fuoss^[33] 首先报道了合成聚电解质间形成的络合, 其后 Michaels 等^[36] 报道了聚电解质络合物的形成、性质以及各种应用的可能性。此后, 各种各样的聚合物间络合物不断有报道。Tsuchida 等^[8] 曾两次对有关聚合物间络合物的形成、结构及物理化学性质进行了系统的综述。

按照作用力的不同, 聚合物间络合物可分为四类, 即: (1) 聚电解质络合物 (polyelectrolyte complexes), 由具有相反电荷的聚电解质通过离子相互作用而形成; (2) 氢键络合物 (hydrogen-bonding complexes), 由聚合物间氢键相互作用而形成; (3) 立体络合物 (stereocomplexes), 由等规和间规聚合物 (如 PMMA) 通过范德华力复合而成; (4) 电荷转移络合物 (charge transfer complexes), 由含电子给体的聚合物和含电子受体的聚合物通过电荷转移作用而形成。

上述 4 类络合物中以氢键络合物的研究最为活跃。就研究对象而言, 绝大部分研究仍以水溶性均聚物为主, 如 PEO^[37~40]、聚乙烯醇 PVA^[41, 42]、聚乙烯基吡咯 PVPo^[39, 40]、聚酰胺^[43, 44]、聚羧酸^[41~43] 等。溶剂大多为水或强极性溶剂。主要研究了温度、聚合物结构、浓度、溶剂以及憎水作用 (hydrophobic interaction) 等因素对络合形成的影响。研究发现, 在稀溶液中, 在形成的络合物中质子受体均

聚物和质子给体均聚物的链节数之比常为简单整数比, 又以形成 1:1 络合物为多, 而在浓溶液中则以 2:3 为多。Tsuchida 等^[8] 认为溶剂对络合物的形成起着重要的作用, 溶剂与聚合物的相互作用能须小于聚合物间的相互作用能, 才能在溶液中形成聚合物间络合物。

近年来, Goh 等^[46] 研究了苯乙烯与烯丙醇共聚物 SAA 与亲水性聚合物的络合现象, 发现 SAA 能在丁酮溶剂中分别与聚乙基噁唑啉 [poly(ethyl oxazoline), PEO_x] 或聚 (N, N-二甲基丙烯酰胺, PDMA) 形成络合物, 甚至在 THF 溶剂中也能与 PDMA 形成络合, 但没有对 SAA 中的 OH 含量对络合形成的影响进行系统的研究。Kwei 等^[47] 也发现 PVPh 与 PEO_x、聚乙烯基吡咯烷酮 PVPo 或 PDMA 在二氧六环溶剂中能形成络合, 甚至在甲醇溶剂中也能产生络合。DSC 研究表明, 共混络合物的 T_g 比组分聚合物 T_g 的质量分数加和值高很多。Kwei 等^[48] 还报道了酚醛树脂和 PDMA 的络合行为, 研究了共混物的 T_g 及 NMR 化学位移的变化。Frechet^[24] 和 Goh^[49] 等都曾报道了 PVPh 能够与 PVPy 形成络合物。虽然在以上的诸多研究中报道了多种体系的络合作用, 然而, 没有任何作者讨论过这类络合体系和氢键导致的相容之间的联系。

对非水体系的聚合物间络合物的研究报道尚很少, 这有可能与含强相互作用基团的聚合物难以溶在一般有机溶剂中有关。本实验室^[10, 11] 近年来对分别含质子给体和质子受体的高分子共混物进行了系统的研究, 通过对氢键密度的控制, 发现和证实了有关相容性和络合的新的规律, 沟通了高分子共混物的相容性和络合作用这两个长期独立发展的研究领域。

3 含可控特殊相互作用体系本体中相容—络合转变

本实验室有关的研究是以共聚物 PS(OH) 和均聚物 PMMA 的共混体系开始的, 证实了 PS(OH) 中的 HFA 质量分数在 2 % 时即可导致相容^[5~7]。重要的是, 通过进一步逐步增加

PS(OH)中的HFA即OH含量,发现PS(OH)能够与PMMA在甲苯溶剂或本体中形成络合物,并用粘度、溶液及固体荧光法、高分辨NMR NOE方法全面地研究了这一体系。结果表明,虽然本实验室研究的PS(OH)中仅有少数的链节单元含有质子给体基团,但已能与质子受体聚合物形成络合^[10-11]。而在PS(OH)/聚甲基丙烯酸丁酯PBMA体系中发现存在类似的结果^[45],但形成络合所需的PS(OH)中的OH含量较前一体系为高。这里,作者提出了一个基本的然而长期为人们忽视的问题,即如何用恰当的方法来区分一般的相容体系和络合

体系。由于一般相容的共混物(miscible blend)和聚合物络合物都是均相的,即在相结构上是一致的,因此用于检测相结构的常规技术,如DSC、TEM、动态力学分析(DMTA)等,都无法对共混物是处于相容态还是络合态作出判断。然而,两者在分子水平上的链段排列方式是有所不同的,如图2所示。对于一般的相容共混物,异种链倾向于无序排列,而在聚合物络合物中,异种链则倾向于配对存在,在一种链附近为异种链所占有的几率大于为同种链所占有的几率。

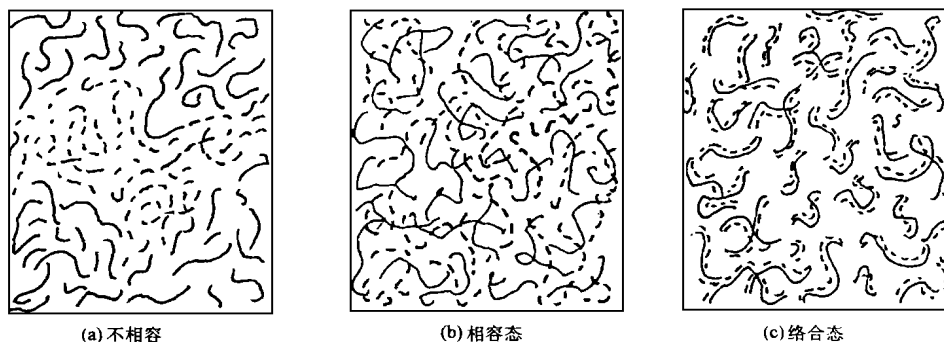


图2 链排列示意图

江明等^[10]首先用一般的非辐射能量转移(NRET)荧光方法研究了共聚物PS(OH)/PMMA体系。首先,分别在PS(OH)和PMMA上接上标记物卟啉(c, 能量给体)和蒽(a, 能量受体)。当共混物以只能被卟啉所吸收的光(294 nm)激发时,由于a、c间的非辐射能量转移的存在,体系中除了产生卟啉的发射外,也可观察到蒽的发射。其能量转移效率取决于a、c间的平均距离,而这一距离正反映了PS(OH)和PMMA链的接近程度。图3给出了PS(OH)/PMMA体系共混物能量转移效率随PS(OH)中的OH含量变化关系。 I_c 和 I_a 分别是卟啉在365nm处的发射强度和蒽在416 nm处的发射强度,体系能量转移效率愈高则 I_c/I_a 值愈小。以蒽标记的PMMA和卟啉标记的

PMMA共混物作为相容共混物的参考,其 I_c/I_a 值如图3中水平直线所示。共混物 I_c/I_a 值随OH含量的增加而减小,当OH的质量分数超过2.3%时, I_c/I_a 降低速率变缓且已低于参考值,表明体系已相容(相容性也为DSC、TEM等方法所证实)。但是,当OH的质量分数进一步增至~10%,其能量转移效率则增至相容共混物的2倍。由于分子水平上相容的共混物中,异种链应处于无序共混状态,因而这种异常高的NRET效率表明了体系中聚合物链间的不寻常排列。也就是说,PMMA链倾向于与PS(OH)链配对,从而形成了络合物。

进一步,江明和邱星屏^[11, 50]改进了NRET技术,将荧光给体和受体分别接在同一种聚合物上。其原理为:将给体标记的聚合物A、受体

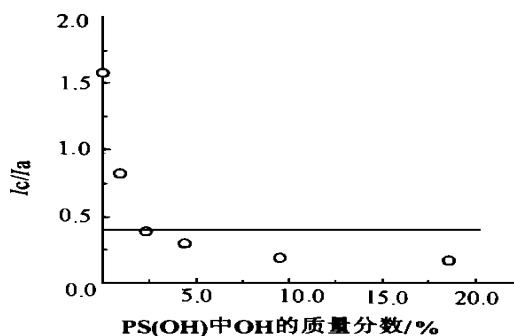


图3 PS(OH)/PMMA 甲苯浇铸膜的 I_c/I_a 值与 PS(OH)中的 OH 含量的关系, 图中直线上的 I_c/I_a 值为相容体系(PMMA-a/PMMA-c)的参考值

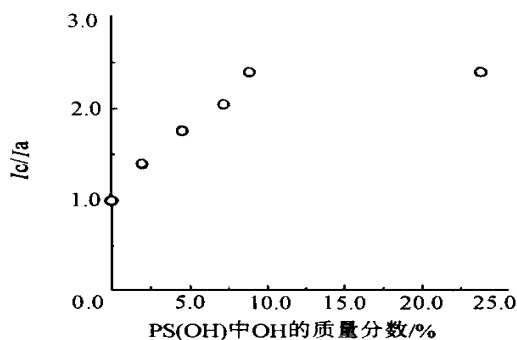


图4 PMMA-a/PMMA-c/PS(OH) (5/5/90) 甲苯共混膜的 I_c/I_a 值与 PS(OH)中的 OH 含量的关系

标记的聚合物 A 和无标记的聚合物 B 共混时, 如共混物不相容, 由于分别经给体和受体标记的聚合物 A 聚集在一相中, 而产生最大的能量转移效率; 而当聚合物 B 和聚合物 A 相容性增加时, 给体和受体间的平均距离由于聚合物 B 的“稀释作用”而增大, 从而能量转移效率降低。当两组分形成络合时, 标记有给体和受体的聚合物 A 分别与聚合物 B 配对, 因此, 给体和受体在一定程度上被 B 链所分隔, 导致能量转移效率的进一步降低。基于以上的考虑, 研究了 PMMA-a/PMMA-c/PS(OH) 体系。由图 4 可见, 当没有氢键作用存在时, I_c/I_a (1.0) 最小; 当 PS(OH) 中 OH 的质量分数为 2.0 % 时, I_c/I_a 增至 1.4 (此时体系已由一般 NRET 和 DSC 方法证实相容); 而当 OH 的质量分数继续增至 9 % 时, I_c/I_a 也随之增至 2.4。这里可看出, 由一般相容至络合导致的 I_c/I_a 变化远比由不相容至相容的变化为大。这一改进的方法为区别一般相容共混物和络合物之间的链段排列差别提供了有力的手段。应当指出, 在应用这一方法时, 含标记的聚合物 A 应为次要组分 (例如 10 %), 如增加其含量, 这种相容—络合转变引起的 I_c/I_a 变化将会变得模糊, 这是由于聚合物 B 不足以完全分隔聚合物 A 的缘故。

以上均为共混物本体的研究结果, 在有关上述共混物在甲苯的稀溶液研究中, 作者发现

当 PS(OH) 中的 OH 的质量分数达到 10 % 以上时, 溶液的 I_c/I_a 值比 OH 含量较低时的 I_c/I_a 值呈现了突然的降低, 表明异种链在溶剂中的接近和线团的贯穿。核磁共振的结果表明此时异种链间存在明显的 NMR NOE 效应, 即异种链间在小于 0.4 nm 的尺度下相互接近。这些都是两者在溶液中形成络合物的证据。另外, 粘度法的结果也支持体系在氢键密度足够高时形成络合的结论^[10]。

基于以上结果, 作者认为由于氢键的加强, 高分子在溶液中形成了络合。随着溶剂的挥发, 络合作用能够保持, 直到得到溶剂浇铸的本体共混络合物膜。随着氢键密度的提高, 在本体中可以实现从不相容到相容直到络合等的不同物理状态。这就是本体共混物中的相容—络合转变。这一转变虽不伴随相结构的变化, 但链排列 (chain arrangement) 和链组装 (chain assembly) 却从无规混合向链段配对 (segment pairing) 转化。这一结论主要是从 PS(OH)/PMMA 体系得到的。进一步的问题是, 这一相容—络合转变是不是可控相互作用体系的一种普遍物理化学现象呢?

4 相容—络合转变的普遍性

在上述已有发现的基础上, 作者重新审视了文献中有关特殊相互作用与相容性及大分子络合研究的结果与讨论, 发现确实存在概念不清和认识不足之处。有些工作虽然对含强相互

作用体系的相结构细节通过固体 NMR 等方法作了表征,但未能回答究竟是一般的相容还是络合^[42, 44]。在这些有关的共混物研究工作中,常将溶液混合时产生的沉淀称为络合物,而将仍可溶的并可以浇铸成膜的视为相容共混物,这显然没有抓住事物之本质,事实上溶液状态能否产生络合物很大程度上取决于所用溶剂的本质及其他因素。而有些情况下,研究对象含很强的相互作用,可能已经形成了络合物,而其作者却只用 DSC 等一般手段简单地将其认定为相容。因此,作者有必要重新考察一些目前认为是相容的含强相互作用的共混体系。

为此,作者进一步考察了多种含不同质子给体和受体的共混体系,包括 PS(OH)/PBMA^[43]、PS(OH)/PVAc、STVPh/PEMA、STVPh/苯乙烯与乙烯基吡啶共聚物 STVP_y^[51, 52]、含仲醇或叔醇基的聚苯乙烯/甲基丙烯酸丁酯与乙烯基吡啶共聚物等,研究了这些体系在溶液中的络合行为和本体中的相容—络合转变。特别是应用动态激光光散射的方法,对在非极性溶剂中氢键导致的络合提供了直观而清晰的证据。大量研究结果表明,在所研究的质子给体/质子受体型高分子共混体系中,随着氢键作用的增强,无例外地都可在溶液中产生络合,同时对许多体系也进一步获得了本体状态下相容—络合转变的实验证明。也就是说,作者进一步论证了这种转变是这类可控氢键相互作用共混体系中的普遍物理化学行为。

5 结语

相容和络合是高分子共混物中的两大重要研究领域,但各自独立发展着。作者通过对含可控氢键体系的研究,发现随着体系的特殊相互作用的加强,原本不相容的共混体系可在本体中实现相容甚至络合,实验更进一步证明这种相容—络合转变具有普遍性。在恰当溶剂中由于特殊相互作用增强也可实现由独立线团到络合聚集体的转变。这些结果沟通了高分子共混物的相容和络合研究两大领域,并为开拓共

混络合物材料提供了一定的理论依据。

致谢 本研究得到国家自然科学基金、攀登计划“高分子凝聚态物理基本问题研究”和国家教委博士点基金资助。

6 参考文献

- 1 Coleman M M, Graf J F, Painter P C. Specific Interaction and the Miscibility of Polymer Blends. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co, 1991
- 2 Smith P, Hara M, Eisenberg A. Current Topics in Polymer Science. Ottenbrite R, Utracki L, Inoue T, Eds. New York: Hanser Pub, 1987. Vol 2, Part 6
- 3 Chen C-T, Morawetz H. Macromolecules, 1989, 22: 159
- 4 Pearce E M, Kwei T K, Min B J. J Macromol Sci—Chem, 1984, A21: 1181
- 5 Cao X, Jiang M, Yu T. Makromol Chem, 1989, 190: 117
- 6 Jiang M, Cao X, Chen W, et al. Makromol Chem Macromol Symp, 1990, 38: 161
- 7 Jiang M, Chen W, Yu T. Polymer, 1991, 32: 984
- 8 (a) Tsuchida E, Abe K. Adv Polym Sci, 1982, 45;
(b) Tsuchida E, Takeoka S. in ref. 9, 183
- 9 Dubin P, et al. Eds. Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology. Berlin: Springer-Verlag, 1994
- 10 Qiu X, Jiang M. Polymer, 1994, 35: 5084
- 11 Jiang M, Qiu X, Qin W, et al. Macromolecules, 1995, 28: 730
- 12 江明. 高分子的缔合和络合. 高分子年会预印集. 广州: 1995. 22
- 13 Zakrozewski G A. Polymer, 1973, 14: 347
- 14 Olabisi O. Macromolecules, 1975, 9: 316
- 15 Vorenkamp E J, Challa G. Polymer, 1988, 29: 86
- 16 Coleman M M, Painter P C. Appl Spectrosc Revs, 1981, 20: 255
- 17 Walsh D J, McKeown J G. Polymer, 1980, 21: 1330
- 18 Suess M, Kressler J, Kammer H W. Polymer, 1987, 28: 957
- 19 Pedrosa P, Pomposo J A, Calaborra E, Cortazar M. Macromolecules, 1994, 27: 102
- 20 Seman C J, Xu Y, Painter P C, Coleman M M. Polymer, 1991, 32: 516
- 21 Seman C J, Painter P C, Coleman M M. Polymer, 1991, 32: 1049
- 22 Zhu K J, Chen S F, Ho T, Pearce E M, Kwei T K. Macromolecules, 1990, 23: 150
- 23 Lee J E, Moskala E J, Painter P C, Coleman M M. Appl Spectrosc, 1986, 40: 991
- 24 de Meftali M V, Fréchet J M J. Polymer, 1988, 29: 477

- 25 Frechet J M J. Science, 1994, 263; 1710
- 26 Ting S P, Bulkin B J, Pearce E M, Kwei T K. J Polym Sci—Chem Ed 1981, 19; 1451
- 27 Coleman M M, Moskala E J. Polymer, 1983, 24; 251
- 28 Moskala E J, Vanell D F, Coleman M M. Polymer 1985, 26; 228
- 29 Landry C J T, et al. Macromolecules, 1993, 26; 6299
- 30 (a) Xiao H, Jiang M, Yu T. Polymer, 1994, 35; 5523;
(b) Xiao H, Jiang M, Yu T. Polymer, 1994, 35; 5529
- 31 (a) Pomposo J A, Cortazar M, Calahorra E. Macromolecules 1994, 27; 245; (b) Pomposo J A, Cortazar M, Calahorra E. Macromolecules, 1994, 27; 252
- 32 Pomposo J A, Cortazar M, Calahorra E. Macromolecules, 1992, 25; 2104
- 33 Menestrel C, Bhagwagar D E, Painter P C, Coleman M M, Graf J F. Macromolecules, 1992, 25; 7101
- 34 Coleman M M. Progress Polym Sci, 1995, 20; 1
- 35 Fuoss R M, Sadek H. Science, 1949, 110; 552
- 36 Michaels A S, Miekka R G. J Phys Chem, 1961, 65; 1765
- 37 Ikawa T, et al. J Polym Sci, Chem Eds, 1975, 13; 1505
- 38 Osada Y. J Polym Sci, Chem Eds, 1979, 17; 3485
- 39 Iliopoulos I, Halary J L, Audebert R. J Polym Sci, Chem Eds, 1988, 26; 275
- 40 Maunu S L, Kinnunen J, Soljamo K, Sundholm F. Polymer, 1993, 34; 1141
- 41 Williamson G K, Wright B. J Polym Sci, Part A, 1965, 3; 3385
- 42 Zhang X Q, Takegoshi K, Hikichi K. Polym J, 1991, 23; 79
- 43 Sivadasan K, Somasundaran P, Turro N J. Colloid Polym Sci, 1991, 269; 131
- 44 Staszewska D, Bohdanecky M. Europ Polym J, 1981, 17; 245
- 45 Qiu X, Jiang M. Polymer, 1995, 36; 3601
- 46 Dai J, Goh S H, Lee S Y, Siow K S. Polymer, 1994, 35; 2174
- 47 Wang L F, Pearce E M, Kwei T K. J Polym Sci, Phys Eds, 1991, 29; 619
- 48 Yang T P, Pearce E M, Kwei T K, Yang N L. Macromolecules 1989, 22; 1813
- 49 Dai J, Goh S H, Lee S Y, Siow K S. Polym J, 1994, 26; 905
- 50 邱星屏, 江明. 高等学校化学学报, 1993, 11; 1625
- 51 Xiang M, Jiang M, Feng L. Preprints of First East—Asian Polymer Conference (EAPC—1). Shanghai; 1995. 20
- 52 项茂良. [学位论文]. 杭州—上海: 浙江大学—复旦大学, 1996

Miscibility and Complexation of Multicomponent Polymer Blends

Xiang Maoliang, Jiang Ming^{*}

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

Summary Polymer blends with controllable specific—interaction containing multicomponent may exist three physical states i. e., immiscibility, miscibility and complexation, with increasing the density of specific interaction. In this paper, we discussed the progress in the studies of miscibility and complexation with emphasis on the difference and similarity between miscibility and complexation. That miscibility—complexation transition is a universal phenomenon in the polymer blends with controllable hydrogen—bonding was proposed.

Key words Multicomponent Polymer Blend, Miscibility, Complexation, Miscibility—Complexation Transition, Specific Interaction, Hydrogen Bonding