

高分子在溶液中的复合

潘雁^{1,2}, 傅伟文¹, 薛锋¹

(1. 华南理工大学材料学院, 广州 510641;

2. 中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要:概括了高分子在溶液中复合的研究状况。一方面综述了研究高分子复合的各种实验方法; 另一方面依据复合驱动力的不同, 将高分子复合体系总结为对应的几类: 以库仑力作用、氢键作用、范德华力作用、电子转移作用、特殊离子相互作用稳定的复合体系, 并分别讨论了各类复合体系的影响因素。

关键词:复合; 高分子; 溶液

很早以来人们就观察到, 在溶液中, 化学上或结构上互补的高分子之间可通过某些次价力作用产生复合(complex 或 association), 形成大分子复合体, 甚至聚集体(aggregate 或 cluster)。由于这些复合体的产生, 大分子溶液往往出现异常的溶液行为, 甚至出现沉淀、凝胶、凝聚、液晶等等。而且, 这些大分子聚集体往往具有一些不同于其组分大分子的性能。尤其是随着生命科学的深入发展, 人们发现分子间的次价力作用在生物体系中具有重要的作用, 许多生物大分子的生物功能的实现, 都与其分子间的复合密切相关。这些都促使人们对大分子间的复合作用进行更深入的研究。近几十年来, 许多实验室对此作了大量的工作, 开发研究了一系列聚合物复合体系; 并对稳定复合体系的次价力、复合产生的条件、复合物的结构和性能等进行了较系统的研究, 具有重要的学术及应用价值^[1,2]。

1 研究高分子在溶液中复合的实验方法

1.1 粘度法^[3,4]

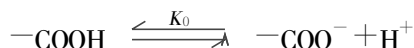
这是最经典、最常用的方法, 几乎所有研究者都有采用这种方法。一般认为, 如果两种聚合物之间没有特殊相互作用、不形成某种形式的复合, 则它们的混合物的粘度应等于该两种聚合物的粘度的重均值。所以, 如果混合物的粘度偏离其重均值, 通常就认为这两种组分聚合物间产生了复合, 而且偏离得越多, 表示复合的程度越大。如对 *st*-PMMA/*it*-PMMA 体系的立体复合^[3]研究发现, 在某一类溶剂中, 如 DMF、THF、丙酮等, 混合物的比浓粘度都小于其比浓粘度重均值, 出现较大的负偏离, 则表明在这类溶剂中两聚合物间产生了较强的复合, 且粘度最小值处就对应最大程度的复合。

1.2 电势分析法^[5,6]

在某些复合体系中(主要是一些含有聚弱酸的体系), 弱酸本身存在一个离解平衡, 而复合物的形成往往会破坏原有的平衡, 伴随 pH 值的变化, 所以 pH 值是否变化以及变化的程度可用于复合体系的研究。特别是在研究一些以氢键作用稳定的复合体系及聚电解质复合体系时, 电势分析法成为一种很重要的方法, 因为基于它的测量, 可以对复合程度做一些定量的估算。以聚甲基丙烯酸

作者简介:潘雁(1970—), 女, 讲师。1993 年于清华大学化工系获工学学士学位; 1996 年于中科院广州化学所获理学硕士学位; 1999 年于华南理工大学获(高分子)材料学博士学位。主要从事高分子溶液理论及高聚物制备等方面的研究工作。

(PMAA)/聚乙二醇(PEG)在水溶液中的复合为例,没有 PEG 时,PMAA 本身存在离解平衡:



K_0 为离解平衡常数, $K_0 = [\text{COO}^-]_0[\text{H}^+]_0/[\text{COOH}]_0$ 。当有 PEG 时,通过氢键作用,PMAA 和 PEG 产生复合,假设此时 PMAA 的离解平衡常数和没有 PEG 时基本相同,定义一个复合度 θ , θ 等于 PMAA 中可能与 PEG 复合的结合点的数值(以 $[\text{PMAA}]_i$ 表示)除实际参加反应的结合点的数值(以 $[\text{PMAA}-\text{PEG}]$ 表示),

$$\theta = [\text{PMAA}-\text{PEG}]/[\text{PMAA}]_i$$

$[\text{PMAA}]_i$ 是已知的,只需测定 PMAA 复合前后的 pH 值,就可以解出 θ 确定的值, θ 就定量的表示了复合的程度。

1.3 光散射法^[7,8]

聚合物分子间复合后,其表观分子量会显著增加,所以用光散射测量混合前后溶液的表观分子量,可以研究其中大分子间的复合。如用光散射研究 *syn*-PMMA/*iso*-PMMA 在 DMF 中的立体复合^[7],混合溶液的表观分子量远远大于两组分的分子量重均值,并且最大表观分子量对应的组成比为 *syn*-PMMA/*iso*-PMMA=2/1。这和用其它方法测出的最大程度复合所对应的组成比完全一致。另外,用动态光散射研究溶液中大分子的流体力学半径的变化,也是一种研究复合的有效方法^[8]。

1.4 浊度法^[5,9]

当两种互补聚合物复合后,通常复合物的溶解性减弱,有时会出现混浊,甚至沉淀。所以通过测定复合溶液的相对浊度或透射率,也可以定性的研究复合的程度。

1.5 电导滴定法^[10~12]

这主要是用于聚电解质复合体系。当聚阳离子和聚阴离子复合时,它们的对离子离解出来,溶液的导电率就增大。如磺化聚苯乙烯的钠盐(NaPSS)和聚(4-乙烯苄基三甲基氯化胺)(VBTACl)^[7,11]在稀水溶液中产生复合时,在组成比为(NaPSS)/(VBTACl)=1/1 处得到最大的电导率,对应于最大程度的复合。

1.6 量热法^[13,14]

当互补聚合物在溶液中复合时,会产生复合生成热,所以测量其生成热的大小,也可用于复合的研究。如 *syn*-PMMA/*iso*-PMMA 复合体系^[13],在氯仿中测量到的热量几乎可忽略,表明几乎没有复合产生;而在 DMF 中混合后产生的热量相对很大,产生最大生成热的组成约为 *syn*-PMMA/*iso*-PMMA=2/1,它就对应于最大的复合度。这和用其它方法研究的结果相一致。而且在相同溶剂 DMF 中,用不同规整度的 *syn*-PMMA 和 *iso*-PMMA 混合时,所测得的生成热也不同。和预期的一样,规整度高的样品产生的热量更多,即更有利于复合。

1.7 荧光光谱法^[15~17]

荧光光谱被广泛应用于聚合物复合的研究,是一种研究大分子复合物结构的有力手段。它的基本方法是先将小分子荧光‘标记’(‘探针’)引入聚合物,再通过测量荧光光谱复合前后的变化,提供大分子线团间相互作用、相互穿透的信息。从现在的报道看,主要又分三类。

1.7.1 一般的荧光发射光谱法^[15] 聚合物复合后荧光标记物的局部浓度增大,当生色团的激发态与其基态足够接近时,可形成激基复合物。所以通过测量激基复合物和单生色团的发射强度比,可反映荧光标记物的局部环境的变化,从而说明复合物的局部结构。

1.7.2 极化荧光光谱法^[16] 聚合物复合后流动性减弱,则结合在聚合物上的荧光标记物的流动性

也减小。荧光标记物的流动性的大小可用发射各向异性(r)来表征。它的流动性越好, r 值越小。发光分子在溶液中的发射各向异性的变化,通常是和介质粘度的变化类似的。所以通过测量荧光标记物复合前后 r 值的变化,可表示复合的程度和复合物的局部结构。如以此研究聚丙烯酸(PAA)/聚氧化乙烯(PEO)在水溶液中缔合^[16]。将少量PAA的羧酸基用NaOH水溶液中和,被中和的羧酸基的分率定义为中和度。由于PAA是通过羧酸的羟基和PEO的醚氧形成氢键而缔合的,所以中和后的羧酸根阴离子不能参加缔合反应,称为‘惰性基团’。从图1可见,随PEO的加入, r 值迅速增大。同时粘度测量表明,混合溶液粘度显著减小。这表明PAA-PEO缔合物形成了一种很紧密的结构,使荧光标记物被镶嵌在聚合物序列中,流动性大大减弱。而PAA中出现少量‘惰性基团’时, r 值明显减小。此时混合溶液的粘度增加,大于其组分聚合物的粘度重均值。而且随浓度的增大,这种粘度增加更为显著。由此认为,PAA中出现少量‘惰性基团’时,PAA分子的丙烯酸序列有的大于、有的小于临界链长,即含有可缔合序列和不可缔合序列。浓度足够高时,每个PAA分子链可同时和几个PEO分子作用,反之亦然,得到一种松散网络结构,所以荧光标记物的流动性有所增加,宏观粘度增大。但当PAA中‘惰性基团’含量过高时,PAA分子的所有丙烯酸序列都小于临界链长,则完全不产生缔合, r 值在整个组成范围都不变。

1.7.3 非辐射能量传递荧光光谱法(NRET)^[17] 它的基本原理是,荧光给体和受体的能量传递的有效性在 $2\sim 4\text{nm}$ 的范围,它强烈的依赖于两者的邻近程度,由于这个尺寸小于大分子无规线团的直径,所以NRET的测量可作为检测聚合物分子在溶液中相互贯穿程度的有效方法。这是最近几年才发展起来的研究方法。

1.8 红外光谱法^[18,19]

互补的聚合物复合后,其功能基的红外吸收峰会相应产生变化,所以可用于复合的研究,尤其多用于有氢键形成的复合体系。定量的分析功能基复合前后的吸收峰变化,还可用于计算复合平衡常数。但需指出大多数这类研究,其样品都是铸膜所得,而不是溶液样品。以聚(2,6-二甲基-4-乙烯苯酚)(PDMVPh)/聚(n -丁基-丙烯酸甲酯)(PBMA)在四氢呋喃/甲苯(90/10, v/v)混合溶剂中的复合研究^[18]为例,用在KBr片上涂膜的方法测得混合物的红外光谱,如图2示。纯PBMA的羰基伸

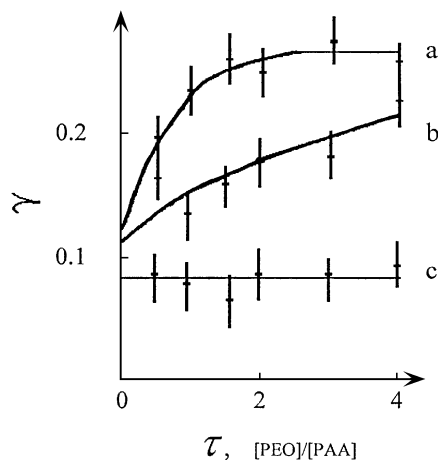


图1 PEO/PAA在水溶液中的发射各向异性(r)和组成的关系^[16]

PAA的浓度为 0.02 base mol/L ;
PAA的中和度:a-0%;b-1%;c-25%

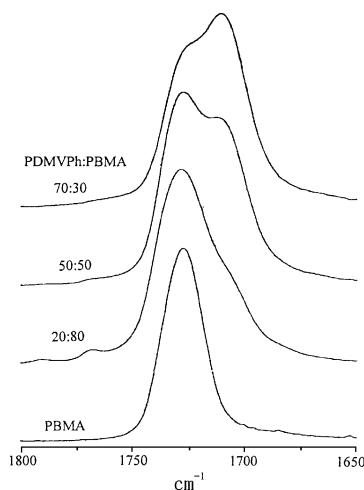


图2 PBMA/PDMVPh混合物在羰基伸缩振动区的

红外吸收谱(室温)

缩振动频率在 1730cm^{-1} , 它被认为是非氢键化的(自由的)羰基峰。当 PBMA 的羰基和 PDMVPh 的羟基产生氢键作用后, 氢键结合后的羰基峰在 1710cm^{-1} 产生。组成比变化时, 没有产生氢键作用的和氢键作用后的羰基峰的比例随之变化。通过小心的分峰和曲线拟合, 可将这两个重叠的峰分开, 进而定量计算出产生了氢键作用的羰基含量。

1.9 核磁共振法^[20]

和红外光谱法类似, 互补聚合物复合后其功能基的核磁共振吸收也会相应变化, 所以从功能基复合前后吸收峰的变化可研究复合的情况。此外, 最近有用 NOE 测量说明复合后分子间的紧密邻近程度。

2 异种高分子在溶液中形成的复合体系及其影响因素

从过去的研究看, 导致分子间复合的次价力作用主要有: 库仑力作用、氢键作用、范德华力作用、电子转移作用、特殊离子相互作用、以及水溶液中的憎水作用。本文依据复合驱动力的不同, 将大分子复合体系分为对应的几大类, 分别讨论它们各自的影响因素。

2.1 库仑力作用

这种作用主要表现在聚电解质的复合中, 带有相反电荷的聚电解质通过库仑力作用产生复合, 同时离解出对离子。聚电解质间的复合反应主要受组分聚电解质的性质(离子基的性质和位置, 分子链的刚性)和化学环境(如溶剂、离子强度、浓度、pH 值、温度、反应物的组成等)的影响。它又可分为以下三类。

2.1.1 强聚酸-强聚碱复合体系 被大量研究的强聚酸主要是一些磺化的聚合物及其钠盐, 如磺化聚苯乙烯的钠盐和聚(4-乙烯苄基三甲基氯化胺)、季胺化的聚(4-乙烯吡啶)、聚(二甲基氨基乙基异丁烯酸)、聚乙烯亚胺的复合。无论 pH 值和浓度如何, 强聚电解质总是可完全离解的, 所以一般都可产生复合。如磺化聚苯乙烯的钠盐(NaPSS)和聚(4-乙烯苄基三甲基氯化胺)(VBTAcl)^[11]复合体系, 在稀水溶液中($<0.2\text{g/dl}$)可得到不溶于水的聚盐复合物微粒, 无论其中某一组分是否过量, 复合物总是含等当量的聚酸和聚碱, 而且几乎不含对离子。这表明分子间的复合不是无规的, 而是按某种形式、在相当长的链段间进行的有序配对, 它类似于拉“拉链”的过程。

2.1.2 弱聚酸-强聚碱或强聚酸-弱聚碱体系 弱聚电解质的离解程度直接影响到复合反应的进行及产物的组成和结构。同时这种复合还极易受浓度、溶剂的影响。如聚甲基丙烯酸(PMAA)/聚(4-乙烯苄基三甲基氯化胺)(PVBTAcl)复合体系^[21], 在较稀的水溶液中可得到复合物沉淀, 当浓度较高时没有沉淀产生而是逐渐形成胶体。在更稀的水溶液中, 在组成比为 $[\text{PMAA}]/[\text{PVBTAcl}] = 2/1$ 时, 出现一个粘度的最大值, 表明在该组成产生最大程度的复合。这是因为 PMAA 是弱酸, 只能部分离解, 所以需要更多的 PMMA 才能和 PVBTAcl 形成最大复合。而当其中部分羧酸基为氢氧化钠中和后, 其离子化程度增大, 最大复合点往左移, 即趋向于等当量复合(如图 3 示)。此外, 该体系在甲醇中也能产生复合, 但最大复合点出现在 $[\text{PMAA}]/[\text{PVBTAcl}] = 5/1$ 处(如图 4 示), 而且产生胶体的浓度比在水溶液中的高, 这是因为在有机介质甲醇中, 只有更少部分的 PMAA 离解所致。

2.1.3 弱聚酸-弱聚碱复合体系 弱聚电解质的离解程度取决于溶液的 pH 值, 因此其复合物的形成及其组成也主要取决于溶液的 pH 值, 当 pH 值太高(或太低)时, 弱聚碱(或弱聚酸)的离解度太低, 则不能产生复合; 只有在中性的 pH 值范围, 两种弱聚电解质都能部分离解时, 才能产生复合。

2.2 氢键作用

这种作用主要表现在一些含质子给体的聚合物和含质子受体的聚合物之间的复合中。以氢键

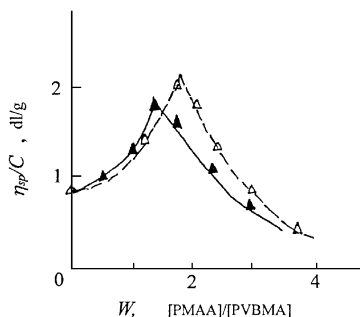


图3 PMAA 的离子化对 PMAA/PVBMA 复合体系的影响^[21]

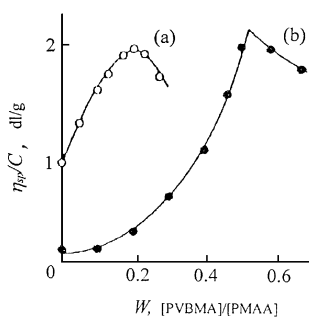


图4 PMAA/PVBMA 复合体系在不同溶剂中的复合比较^[21]
a—甲醇;b—水溶液

作用稳定的复合体系被大量的研究。其中聚羧酸是被研究得最多的质子给体聚合物,它和聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVPO)、聚乙烯吡啶(PVP)、聚乙二醇(PEG)、聚二甲氧基乙烯、聚丙烯酰胺等都能通过氢键作用产生复合。PVPO 作为一种质子受体聚合物,具有很强的形成氢键的潜力,能和多种聚酸形成复合物。这种通过氢键作用在大分子间产生的复合,主要受浓度、溶剂、pH 值、聚合物性质、温度、及憎水作用的影响。

在稀溶液中,通过氢键作用产生的高分子复合一般会导致溶液粘度减小^[8,15~17]。目前认为,这种粘度减小是由于此时协同效应的影响很大,它促使两条复合链的互补基团逐个结合配对(如图 5a),使复合物总的流体力学体积小于自由链的总流体力学体积。但当浓度较大时(分子量足够大时),粘度则会随浓度增加迅速增大。这是由于分子浓度足够高后,复合不再局限于一个分子对应一个分子,而是发生多链复合,形成高度支化的、或类似物理交联的网络结构(如图 5b),使复合溶液的粘度迅速增大。由于某些质子给体(如羧酸基)的离解程度受 pH 值的影响,所以存在一个临界的 pH 值,只有在小于该值,并有足够多的未离解酸基时,才能形成稳定的复合物。另一方面,荧光测量表明,当 pH 值太小时,分子链扩张的线团构象逐渐坍塌,形成紧密的结构,也不利于分子间的复合。

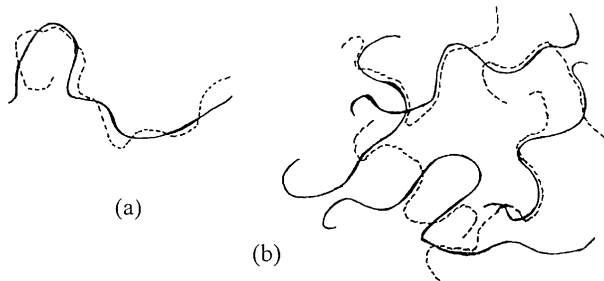


图5 以氢键作用稳定的大分子复合物的结构^[16]
a—紧密复合;b—松散网络结构

只有聚合物间的相互作用大于溶剂和聚合物间的相互作用时,聚合物间才能产生复合。此外,在水溶液中,聚合物上的碳氢链的憎水作用,作为一种辅助作用,能有效的促进复合。

2.3 范德华力作用

最早发现的以范德华力作用稳定的复合体系是不同立构的 PMMA 之间产生的立体复合(stereocomplex)。从 1961 年 Watanabe 等报道等规(*is*-)PMMA 和间规(*st*-)PMMA 在 DMF 中能形成立体复合物以来,人们用不同的技术对该体系作了大量的研究^[22~24],一般认为这种复合源于这两种 PMMA 构像的互补。同时也发现了另一些立体复合体系^[25]。结果表明,立体复合的产生强烈的依赖于所用的溶剂。如对 *is*-PMMA/*st*-PMMA 的立体复合,溶剂可分为三类:a.强烈复合的溶剂,如

DMF、DMSO、THF、丙酮、四氯甲烷等；b. 弱复合的溶剂，如甲苯、苯、二氧六环；c. 不复合体系，如氯仿、二氯甲烷。如图 6 示，在氯仿中，溶液的比浓粘度和理论值几乎没有偏离，说明没有产生复合。在苯中，比浓粘度略比理论值大些，是由于形成了一些几乎看不到的膨胀的凝胶微粒，也认为是没有复合产生。而在 DMF 和丙酮中，比浓粘度明显偏离理论值，且都在 $(i\text{-PMMA})/(st\text{-PMMA})=1/2$ 处出现最小值，表明形成了结构更紧密的复合物。一般在 a 类溶剂中，强烈的立体复合的产生往往使溶液变混浊或出现不溶微粒。一些研究表明^[22, 23]， $st\text{-PMMA}$ (或 $st\text{-PMAA}$) 实际上是通过它的 α 甲基和 $i\text{-PMMA}$ 的醚氧基作用而实现立体复合的。Vorenkamp 等^[24]的研究表明， $i\text{-PMMA}/st\text{-PMMA}=1/2$ 是立体复合物的唯一组成，且复合物的结构不同于其组分的结构。而 Tadokoro 等^[26]认为复合物应为类似 $i\text{-PMMA}$ 的双螺旋结构。目前对此尚无定论。

2.4 电荷转移作用

这种作用主要表现在电子给体和电子受体间的复合中。通过电荷转移形成复合物 (CT 复合物) 主要存在于小分子之间或小分子和大分子之间，Sulzberg 等最早合成和研究了大分子间产生的 CT 复合物^[27]。以聚(苯基亚氨基二羟乙基-间苯二酸盐)为电子给体，聚(1,6-己二醇-5-亚硝基邻苯二甲酸盐)为电子受体，两者混合溶液的比浓粘度小于其重均值，这是由于 CT 复合物的形成使聚合物链段收缩所致。Tszuke 等^[28]研究了带咪唑基侧基的聚醚和带茚酮基侧基的聚氨酯在二氧杂环己烷中形成的 CT 复合物，结果表明，聚合物对的结构匹配能有力的促使紧密的复合物的形成。

2.5 特殊离子相互作用

这种作用主要表现在一些离聚物共混体系中，通过离聚物的离子基和某些聚合物上的杂原子形成特殊离子作用 (如过渡金属离子的配位作用，离子-偶极作用等)，从而产生高分子间的复合。含磺酸锌盐的聚(乙烯-丙烯三聚物) (EPDM) 和含乙烯吡啶的聚苯乙烯 (PSVP) 共混体系在己烷中就表现出很高的粘度^[29]，远大于两者的重均值。一般认为这是锌离子和吡啶基形成的配位作用使两聚合物产生了复合。含磺酸锌盐的聚苯醚和带氨基的聚苯醚在氯仿中也通过锌离子和氨基的配位作用产生复合^[30]。又如磺化的聚苯乙烯离聚体和聚(苯乙烯-乙烯吡啶)在 DMF 中表现出较高的比浓粘度^[31]，主要是由于前者的磺酸盐和后者的吡啶基的相互作用所致。对于这类体系溶剂的影响非常大，一般溶剂极性增强，有利于更好的溶剂化离聚物，破坏离聚物的自聚集，从而可促进聚合物间的复合。但如果溶剂和离聚物的功能基之间有较强作用，则可能完全屏蔽聚合物间的复合。

总之，过去的几十年人们对异种高分子在溶液中的复合作了大量的研究，对稳定复合体系的次价力的本质、各种反应条件对复合的影响等等的研究，都取得了极有价值的结果。使我们对复合过程、复合物的结构有了一个定性的了解。但大多研究都主要是采用实验表征的方法，即用溶液粘度的变化、pH 值的变化、浊度、光散射等来表征复合的存在，同时再用各种光谱测量 (荧光、红外、核磁

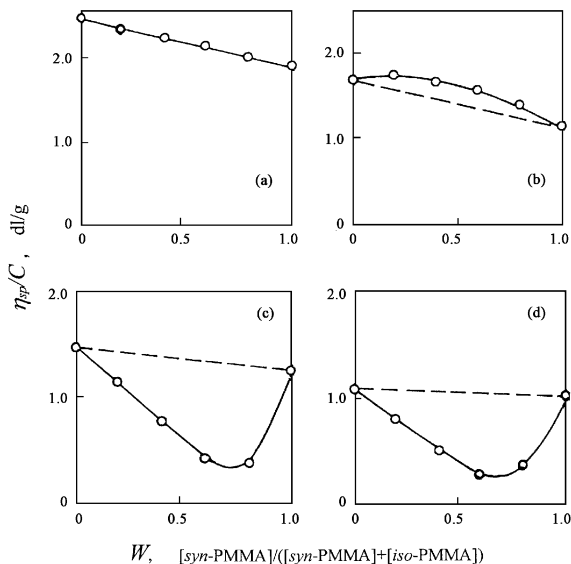


图 6 溶剂对 $syn\text{-PMMA}/iso\text{-PMMA}$ 复合体系的影响
a—氯仿；b—苯；c—DMF；d—丙酮

共振等)的方法对复合物的产生及其结构加以证实。而较少用理论方法定量的对复合进行研究,对于两种高分子间产生复合的具体形式和过程也还不是很清楚,有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Bekturov E, Bimendina L A. *Adv Polym Sci*, 1981, 41, 79~112.
- [2] Tsuchida E, Abe K. *Adv Polym Sci*, 1982, 45, 2~99.
- [3] Vorenkamp E J, Bosscher F, Challa G. *Polymer*, 1979, 20, 59~64.
- [4] Lohmeyer J H G M, Kransen G, Tan Y Y, et al. *J Polym Sci Polym Lett*, 1979, 13, 725~729.
- [5] Hiroko S, Akio N. *Polym J*, 1975, 7, 241~247.
- [6] Hemker D J, Garza V, Frank C W. *Macromolecules*, 1990, 23, 4411~4418.
- [7] Liquori A N, Savino M D, Alagni M D. *J Polym Sci Polym Lett*, 1966, 4, 943~945.
- [8] Xiang M, Jiang M, Zhang Y, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 5339~5344; 1997, 30, 2313~2319.
- [9] Abe K, Koide M, Tsuchida E. *Macromolecules*, 1977, 10, 1259~1264.
- [10] Bimendina L A, Roganov V V, Bekturov E A. *J Polym Sci Symposium*, 1974, 44, 65~74.
- [11] Michaels A S, Miekka R G. *J Phys Chem*, 1961, 65, 1765~1769.
- [12] Michaels A S, Mir L, Schneider N S. *J Phys Chem*, 1965, 69, 1447~1455.
- [13] Biros J, Masa Z, Pouchly J. *Polym J*, 1974, 10, 629~632.
- [14] Brinke G T, Schomaker E, Challa G. *Macromolecules*, 1985, 18, 1925~1937.
- [15] Bednar B, Li Z M, Huang Y H, et al. *Macromolecules*, 1985, 18, 1829~1833.
- [16] Iliopoulos I, Audebert R, Halary J L. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1988, 26, 275~284.
- [17] Qiu X P, Jiang M. *Polymer*, 1994, 35, 5084~5090.
- [18] Coleman M M, Yang X M, Painter P C, et al. *Polymer*, 1996, 37, 4753~4761.
- [19] Yang X M, Painter P C, Coleman M M, et al. *Macromolecules*, 1992, 25, 2156~2165.
- [20] Jiang M, Qiu X P, Qin W, et al. *Macromolecules*, 1995, 26, 730~735.
- [21] Eishun T, Yoshihito O, Koji A. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1976, 14, 767~771.
- [22] Lohmeyer J G, Kransen G, Tan Y Y. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1975, 13, 725.
- [23] Lohmeyer J H G M, Tan Y Y, Lako P, et al. *Polymer*, 1978, 19, 1171.
- [24] Vorenkamp E J, Bosscher F, Challa G. *Polymer*, 1979, 20, 59~64.
- [25] Kitayama T, Fujimoto N, Hatada K. *Polym Bull*, 1991, 26, 629.
- [26] Kusanagi H, Tadokoro H, Chatani Y. *Macromolecules*, 1976, 9, 531.
- [27] Mulvaney J E, Brand R A. *Macromolecules*, 1980, 13, 244.
- [28] Shigeo T, Hajime N. *Makromol Chem*, 1980, 181, 2217~2227.
- [29] Lundberg R D, Phillips R R. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1989, 27, 245.
- [30] Pan Y, Huang Y H, Cong G M, et al. *Europ Polym J*, 1998, 34, 211~217.
- [31] Lu X Y, Weiss R A. *Macromolecules*, 1991, 24, 5763~5769.

Polymer-Polymer Complex in Solution

PAN Yan^{1,2}, FU Wei-wen¹, XUE Feng¹

(1. College of Science and Engineering of Materials, South China University of Science & Technology, GuangZhou 510641, China;

2. State Key Laboratory of Physics and Chemistry of Polymer, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The research and development of polymer-polymer complex in solution was reviewed. On one
(下转第 42 页)

- [10] Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses. New York: John Wiley & Sons, 1968.
- [11] Hansen H K, Rasmussen P, Fredenslund Aa, et al. Ind Eng Chem Res, 1991, 30, 2352.
- [12] Saeki S, Holste J C, Bonner D C. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1983, 21, 2049.
- [13] Matsumura K, Katayama T. Kagaku Kogaku, 1974, 38, 388.
- [14] Panayiotou C, Vera J H. Polym J, 1984, 16, 89.
- [15] Booth C, Devoy C J. Polymer, 1971, 12, 309.
- [16] Booth C, Devoy C J. Polymer, 1971, 12, 320.
- [17] Saeki S, Holste J C, Bonner D C. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1982, 20, 793.
- [18] Tait P J T, Livesey P J. Polymer, 1970, 11, 359.
- [19] Bae Y C, Shim J J, Soane D S, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 47, 1193.
- [20] Bawn C E H, Wajid M A. Trans Faraday Soc, 1956, 52, 1658.
- [21] Saeki S, Holste J C, Bonner D C. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1981, 19, 307.
- [22] Bawn C E H, Freeman R F J, Kamaliddin A R. Trans Faraday Soc, 1950, 46, 677.
- [23] Eichinger B E, Flory P J. Trans Faraday Soc, 1968, 64, 2053.
- [24] Eichinger B E, Flory P J. Trans Faraday Soc, 1968, 64, 2061.
- [25] Baker C H, Brown W B, Gee G, et al. Polymer, 1962, 3, 215.
- [26] Masuoka H, Murashige N, Yorizane M. Fluid Phase Equilibria, 1984, 18, 155.

Comparison of the Activity Coefficient Models for the Calculation of Diffusion Coefficients of Polymer Solutions

ZHONG Chong-li, HE Jing-tao

(Dept. of Chem. Eng., Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three representative activity coefficient models were compared for the calculation of the thermodynamic factor relating self to mutual-diffusion coefficients of polymer solutions using the experimental data of 40 polymer solution systems. The calculated results show that the three models have similar accuracy, and the AADs are around 20%. This work shows a potential problem in the calculation of mutual-diffusion coefficients from self-diffusion coefficients, that is, the big uncertainty caused by the calculation of the thermodynamic factor with an activity coefficient model.

Key words: Polymer solution; Diffusion coefficient; Activity coefficient

(上接第 15 页)

hand, the experimental methods to study polymer-polymer complex in solution were summarized; on the other hand, the complex systems were classified according to the different driving forces: Coulomb attraction, Van der Waals attraction, Hydrogen bond interaction, antigen-antibody interaction, ion interaction. And the influencing factors of each kind of complex system were discussed.

Key words: Complex; Polymer; Solution