

改性酚氧树脂/聚(甲基丙烯酸丁酯-co-4-乙烯基吡啶)共混物的相容-络合行为和表面表征

刘世勇¹, 蔡倩², 朱蕙², 江明²

(1. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026;

2. 复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程教育部重点实验室, 上海 200433)

摘要 合成了一系列不同 4-乙烯基吡啶含量的聚(甲基丙烯酸丁酯-co-4-乙烯基吡啶)(BVPy)共聚物, 并对酚氧树脂(Phenoxy)的仲羟基进行了不同乙酰化程度的改性. 用粘度法和激光光散射(LLS)研究了 BVPy/改性 Phenoxy 共混物在溶液中的络合行为对氢键相互作用基团密度的依赖性, 并用 DSC 研究了共混体系在主体中的相容性. 将粘度法及 LLS 的结果结合起来, 得到了改性 Phenoxy/BVPy 共混体系的不相容-相容-络合转变相图. 在此基础上, 用 XPS 初步考察了共混物的相容性对其表面组成的影响. 结果表明, 大分子间的络合相互作用可抑制共混物的表面富集.

关键词 特殊相互作用; 氢键; 酚氧树脂; 络合; 表面表征

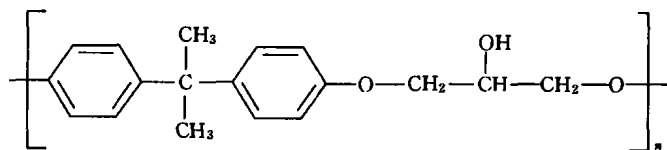
中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)06-1149-07

在分子共混物中逐步引入氢键等特殊相互作用导致相容的系统研究结果表明^[1~4], 通过引入氢键相互作用不仅可使不相容的体系转化为相容体系, 而且随着氢键作用的增强还可以使之形成大分子络合物^[4]. 由于组分聚合物间强烈的特殊相互作用, 高分子络合物具有较高的玻璃化转变温度(T_g)和较强的力学性能, 这说明高分子络合物在特殊材料领域中具有潜在的应用价值. 有关高分子共混物或络合物的研究大多集中在实验室合成, 这使开发新型络合物材料受到一定程度的限制; 而有关高分子共混物的表面性质和组分间的特殊相互作用强度以及本体相容性的关系的研究相对较少^[5~9].

高分子-酚氧树脂(Phenoxy)是由双酚 A 与环氧氯丙烷反应制得的一种热塑性高分子, 带有可作为质子给体的仲羟基, 其化学结构见下式:



首先对羟基进行不同程度的酯化反应, 用基团密度控制其氢键. 由于脂肪族仲羟基和酯基之间的氢键作用很弱, 如 Phenoxy 和聚(甲基丙烯酸丁酯)均聚物(PBMA)不能形成大分子络合物, 我们选择了共聚有强质子受体[4-乙烯基吡啶(VPy)]单元的聚(甲基丙烯酸丁酯-co-4-乙烯基吡啶)(BVPy)作为质子受体聚合物, 其中 VPy 的摩尔分数在 18%~100%之间变化. 这样质子给体聚合物和质子受体聚合物的特殊相互作用的基团密度均可以在很大范围内系统地变化.

用粘度法和激光光散射(LLS)研究了 BVPy/改性 Phenoxy 共混物在氯仿溶液中的络合行为对氢键相互作用基团密度的依赖性; 用 DSC 研究了共混体系在主体中的相容性, 以建立不相容-相容-络合转变相图, 并用 XPS 初步考察了这种共混物或络合物材料的本体相容性对共混物表面组成和性质的影响.

收稿日期: 2004-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50425310)资助.

联系人简介: 刘世勇(1972 年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事高分子化学及超分子自组装研究. E-mail: sliu@ustc.edu.cn

1 实验部分

1.1 样品合成及 Phenoxy 树脂的乙酰化

单体及溶剂均按标准方法处理. Phenoxy 为白色工业品, 使用前将其溶解于 THF, 然后在大量甲醇中沉淀, 于室温真空干燥. 将 5.112 g Phenoxy 树脂(0.018 mol)溶解在 30 mL 无水吡啶中, 加入适量的乙酸酐, 回流 1 h, 然后在质量分数为 0.5% 的 Na_2SO_4 中沉淀. 烘干后将产物溶解于 THF, 在大量己烷中沉淀, 于 50 °C 真空干燥. 通过改变乙酸酐的用量, 得到不同乙酰化程度的改性 Phenoxy.

BVPy 共聚物及聚(4-乙烯基吡啶)(PVPy)由自由基本体聚合制备, 控制转化率 < 20% 以降低分子量分布.

1.2 样品表征

改性 Phenoxy 的乙酰化程度用 Bruker MSI-300 ^1H NMR($\text{CH}_3\text{CO}-$, $\delta=2.07$)测定以 d-CHCl_3 为溶剂. 改性 Phenoxy 标记为 Phenoxy- x (其中 x 为未乙酰化的羟基占改性前总羟基的摩尔分数, 未改性 Phenoxy 标记为 Phenoxy-1.00). Phenoxy 及改性 Phenoxy 的分子量及分子量分布由 SEC 测得, 以单分散聚苯乙烯为基准, THF 为溶剂, 流速 1 mL/min, 紫外和示差检测仪. PVPy 的分子量由粘度法测得. 络合物沉淀的组成由元素分析测得. 改性的 Phenoxy 和 BVPy 共聚及 PVPy 的表征数据分别见表 1 和表 2.

Table 1 Characteristic data of the modified phenoxy

| Polymer | Molar fraction of hydroxyl | \bar{M}_n | \bar{M}_w/\bar{M}_n | T_g/K | Polymer | Molar fraction of hydroxyl | \bar{M}_n | \bar{M}_w/\bar{M}_n | T_g/K |
|--------------|----------------------------|--------------------|-----------------------|----------------|--------------|----------------------------|--------------------|-----------------------|----------------|
| Phenoxy-0 | 0.00 | 2.73×10^4 | 2.21 | 338.4 | Phenoxy-0.59 | 0.59 | 2.68×10^4 | 2.49 | 346.4 |
| Phenoxy-0.05 | 0.05 | 2.78×10^4 | 2.38 | 340.5 | Phenoxy-0.82 | 0.82 | 2.59×10^4 | 2.67 | 347.7 |
| Phenoxy-0.21 | 0.21 | 2.71×10^4 | 2.34 | 342.9 | Phenoxy-0.96 | 0.96 | 2.67×10^4 | 2.57 | 348.2 |
| Phenoxy-0.32 | 0.32 | 2.82×10^4 | 2.20 | 344.0 | Phenoxy-1.00 | 1.00 | 2.63×10^4 | 2.46 | 349.8 |

Table 2 Characteristic data of BVPy copolymers and PVPy

| Polymer | Molar fraction of VPy | \bar{M}_n | \bar{M}_w/\bar{M}_n | T_g/K | Polymer | Molar fraction of VPy | \bar{M}_n | \bar{M}_w/\bar{M}_n | T_g/K |
|-----------|-----------------------|--------------------|-----------------------|----------------|-----------|-----------------------|--------------------|-----------------------|----------------|
| BVPy-0.18 | 0.18 | 2.62×10^4 | 1.38 | 309.4 | BVPy-0.67 | 0.67 | 1.50×10^4 | 1.75 | 385.1 |
| BVPy-0.23 | 0.23 | 1.70×10^4 | 1.83 | 314.5 | BVPy-0.89 | 0.89 | 1.09×10^4 | 1.84 | 397.7 |
| BVPy-0.31 | 0.31 | 3.41×10^4 | 1.88 | 320.9 | PVPy | 1.00 | 9.80×10^4 | — | 403.2 |
| BVPy-0.50 | 0.50 | 2.81×10^4 | 1.92 | 344.0 | | | | | |

粘度测试: 用乌氏粘度计于 (25 ± 0.05) °C 下测定粘度, 氯仿为溶剂. 各聚合物的初始质量浓度均为 4 g/L. 测试时, 分别移取所需的两组分溶液, 未见沉淀析出时, 直接在粘度计中混合测试; 有沉淀析出时, 先在一个小烧杯中混合均匀, 并经 3 μm 砂芯漏斗滤入粘度计后测定.

动态光散射测试: 聚合物初始浓度为 0.01 g/L, 分别经过 0.5 μm 滤膜除尘后在散射池中混合, 立即在 DLS ALV/SP-125 型光散射仪[配有 multi- τ digital time correlator(ALV-5000)和固体激光器(AD-LAS DPY 425 I, 输出功率为 400 mW, $\lambda=532$ nm)]上测试^[10,11].

DSC 测试: 将两组分聚合物分别溶解在氯仿中, 按 50/50 质量比在聚四氟乙烯池中混合. 剧烈搅拌避免产生大块沉淀, 让溶剂缓慢挥发(2~3 d), 然后在 80 °C 真空烘干. 取成膜样品 10 mg 左右, 用铝坩埚压制成样. 共混样品经 150 °C 加热 15 min, 然后用液氮淬火消除热历史. 所有测试均在 Shimadzu DSC-50 上进行, 升温速度为 10 °C/min, N_2 流速为 30 mL/min. 热容变量 ΔC_p 一半处的温度定为玻璃化转变温度(T_g).

XPS 测试: 对于不形成络合物沉淀的共混物溶液, 配成质量分数为 2.0% 的溶液在硅片上旋转涂布形成 200~300 nm 的薄膜. 对于形成络合物沉淀的共混物样品, 离心分离出络合物沉淀, 用新鲜氯仿反复清洗, 在硅片上压制成膜. 将所制得的高分子膜真空抽干溶剂, 然后用 PHI 5600 X 射线光电子能谱仪(配有单色 Al $K\alpha$ X 射线源, 通过能量为 23.4 eV)进行 XPS 测试. 所有的核电子能谱都以饱和碳的 C_{1s} 结合能(284.8 eV)为基准. 发射角为 45°, 探测深度约为 4.7 nm, 谱图经计算机分峰处理. 络

合物本体组成由元素分析测得^[12,13].

2 结果与讨论

2.1 粘度法

在络合物的研究中,溶剂的选择至关重要,DMF和THF等强极性溶剂具有较强的受质子能力,会产生氢键竞争作用.本文采用氢键惰性的溶剂氯仿作为溶剂.高分子溶液的线团接触浓度 $c^* = 1/[\eta]$ ($[\eta]$ 为高分子溶液的本体粘度),对于改性Phenoxy及BVPy, $[\eta]$ 的最大值小于46 mL/g,即 $c^* > 2.17 \times 10^{-2}$ g/mL,而我们在粘度方法研究中所用高分子浓度仅为 4×10^{-3} g/mL,大大低于线团接触浓度 c^* .当高分子共混溶液中没有特殊相互作用时,高分子线团将是相互独立的,其粘度将符合加和规则.图1为Phenoxy-1.00/BVPy或PVPy共混物溶液的表现增比粘度随混合溶液组成和BVPy中VPy含量的变化情况.当VPy摩尔分数达到0.50时,共混物溶液不产生任何浑浊或沉淀,异种链线团相对独立,共混物溶液的增比粘度值符合粘度加和规则(图1).说明BVPy中的VPy作用基团密度不足以使它和Phenoxy形成络合物.

将VPy的摩尔分数增加到0.67时,二者混合产生白色凝胶状沉淀,对应的粘度曲线出现最低值,其最低点出现在Phenoxy-1.00/BVPy-0.67质量比为1:1至3:2之间,异种分子链之间形成络合,链段坍塌从而导致增比粘度降低.继续增加VPy含量,粘度变化趋势相同,只是出现增比粘度最低值的质量比范围略有变化,如对于Phenoxy-1.00/PVPy,最低值出现在2:3和3:2之间.在此质量比范围内,增比粘度值接近0左右,表明此时络合物形成的产率最高,几乎所有高分子链都参与络合物形成.表明异种链线团之间更紧密的接触导致异种分子链间的充分聚集,所有的络合物几乎都以络合物沉淀的形式析出.

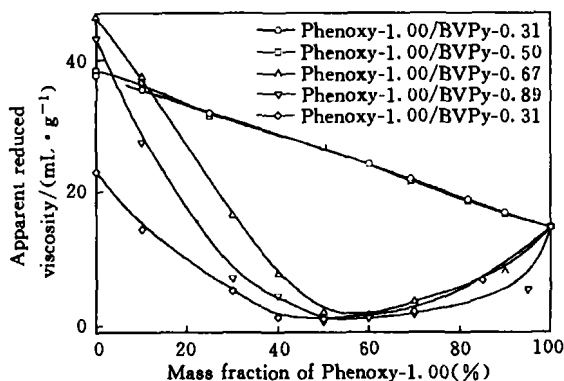


Fig. 1 Apparent reduced viscosities of blend solutions of Phenoxy-1.00/BVPy with different VPy contents as a function of weight fraction of Phenoxy-1.00

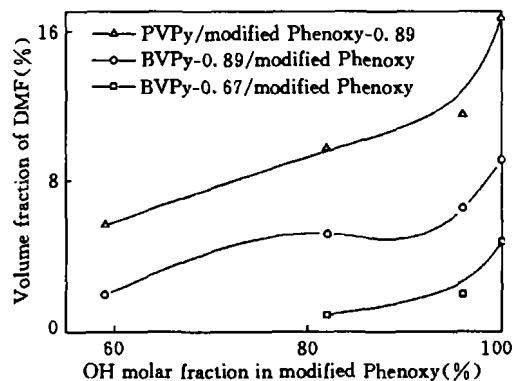


Fig. 2 Volume fractions of DMF in the mixed solvents needed for decomplexation in modified Phenoxy/BVPy solution as a function of hydroxyl content in modified Phenoxy

通过类似的方法,可以测得不同改性程度的Phenoxy和BVPy在溶液中络合所需的最低VPy摩尔分数.基本的结论是,特殊相互作用基团的密度越高,形成络合物的可能性越大.此体系中观察到了形成络合物所需要的“临界特殊相互作用基团密度”,如Phenoxy-0和Phenoxy-0.05与所有的BVPy共聚物甚至PVPy都不能形成络合物.只有当改性酚氧树脂的自由羟基摩尔分数超过0.05时,才有可能形成络合物.进一步说明高分子间络合对特殊相互作用基团密度的依赖性.

DMF是一个强的质子受体,它能产生氢键竞争作用.图2描述了消除体系络合(形成的浑浊状沉淀消失)所需要的DMF在溶液中所占的体积分数.由图2可知,随VPy含量的下降,所需DMF量减少,这从另一侧面反映出随VPy含量增加,组分聚合物之间氢键作用强度提高,解络合所需要的DMF量也提高.

2.2 动态激光光散射

激光光散射是一种直观地观察溶液中分子链、聚集体和粒子的有效方法.在分子稀溶液中,通

过光散射可清楚地观察到高分子链的聚集导致高分子流体力学尺寸的改变. Phenoxy-1.00 和 BVPy-0.50 纯组分的流体力学半径分布分别在 11 nm 和 23 nm 左右(图略). Phenoxy-1.00/BVPy-0.50 共混物溶液的流体力学半径分布相对于纯组分聚合物的来说并无很大变化. 这说明组分聚合物分子链间没有相互穿插, 相应地在粘度-组成曲线上共混物溶液的增比粘度相对于加和值也无出现负偏差. 而对于 Phenoxy/BVPy-0.67 共混物溶液, 则在 100 nm 左右出现了新的流体力学半径分布峰(图略), 对应于络合物聚集体的流体力学半径分布. 此时异种链之间发生了相互穿插进而导致聚集. 通过光散射方法可直接观察到络合物聚集体, 从而确证了络合反应的发生.

2.3 DSC

图 3 给出了 PVPy, BVPy-0.67 和一系列不同程度乙酰化保护的改性 Phenoxy 共混物氯仿浇铸膜的 DSC 谱图. 由图 3(A) 可以看到, 达到相容所需的羟基摩尔分数最低为 0.05 (即 Phenoxy 的乙酰化程度需小于或等于 95%). 图 3(B) 为 BVPy-0.67/改性 Phenoxy 共混物的 DSC 谱图. 此时由于体系中的 VPy 含量降低, 与图 3(A) 相比, 体系的不相容-相容区域发生了改变; 当改性 Phenoxy 的羟基摩尔分数达到或超过 0.21 时, 共混物体系就可达到相容状态. 而对于 BVPy-0.31/改性 Phenoxy 系列共混物(DSC 谱图未列出), 当 Phenoxy 的羟基摩尔分数为 0, 0.05, 0.21, 0.32 时, DSC 谱图上有两个 T_g , 共混物体系不相容. 当羟基摩尔分数达到或超过 0.59 (即乙酰化程度小于 0.41 时), 共混物膜的 DSC 谱图上只有一个玻璃化转变温度, 表明体系已达到相容. 类似可以得出不同 VPy 含量的 BVPy 共聚物和改性 Phenoxy 达到相容所需要的最低羟基含量.

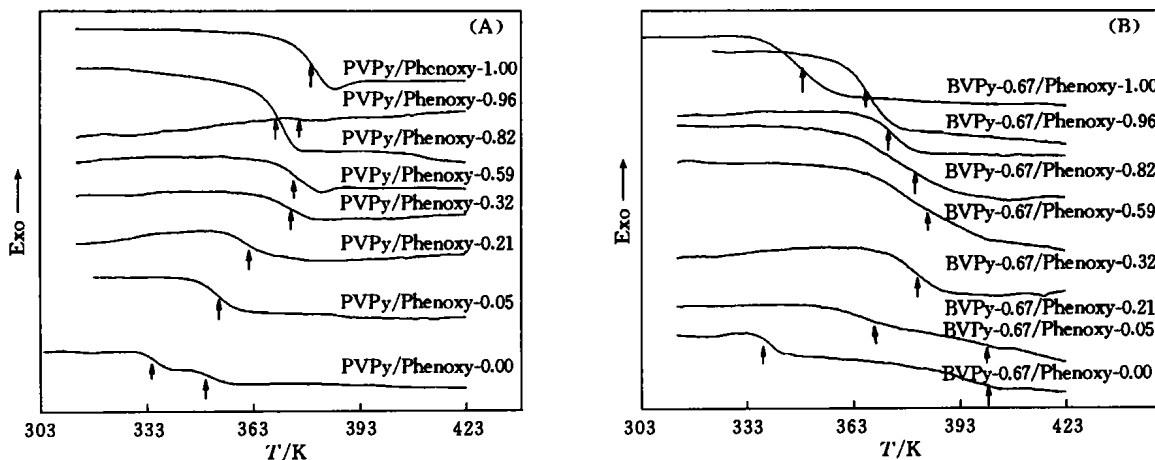


Fig. 3 DSC thermograms of PVPy/modified phenoxy blends(A) and BVPy-0.67/modified Phenoxy blends(B) with different hydroxyl contents

结合前面的粘度法得到的关于在溶液中的络合行为对特殊相互作用基团密度的依赖性, 可以得到 BVPy/Phenoxy 共混物体系不相容-相容-络合转变对改性 Phenoxy 中的羟基含量和 BVPy 中的 VPy 含量的依赖性(图 4). 从图 4 可以看出, Phenoxy-0 与所有的 BVPy 共聚物及 PVPy 都不相容, 因为 Phenoxy 中所有的羟基都被乙酰化保护, 从而不能与 VPy 单元形成氢键. PVPy 和 BVPy-0.89 能与所有的羟基含量达到或超过 0.21 的改性 Phenoxy 形成络合物. 而当 VPy 含量降低到 0.67 时, 它只能与羟基含量达到或超过 0.82 的改性 Phenoxy 形成络合物. VPy 含量进一步降低后, BVPy 和所有的改性 Phenoxy 及 Phenoxy-1.00 都不能形成络合物. VPy 摩尔分数小于 0.31 的 BVPy 共聚物只能与羟基摩尔分数超过 0.59 的改性 Phenoxy 形成相容共混物. 总之, 共混物体系达到相容和络合具有极大的特殊相互作用基团密度的依赖性. 对于不相容的

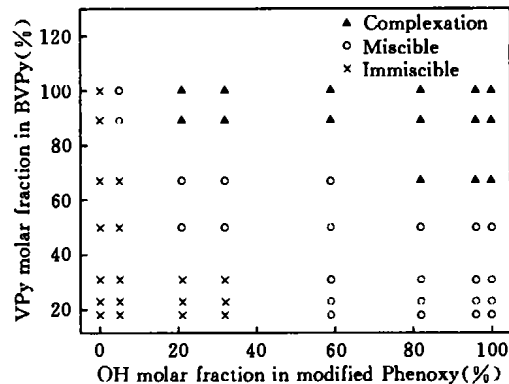


Fig. 4 The immiscibility-miscibility-complexation phase map of modified Phenoxy/BVPy blends

共混物,可以通过增加特殊相互作用基团密度,形成相容共混物,从而达到络合状态.

2.4 XPS 表面分析

XPS 可以提供高分子共混物表面的微观结构和组成等多种信息.一般说来,只要高分子共混物的组分聚合物存在表面自由能的微小差别,共混物的表面就会产生表面富集,低表面能组分优先富集在表面,降低整个体系的总自由能^[14,15].本研究中分析了两组样品:(1)Phenoxy-1.00,Phenoxy-0和Phenoxy-0/PVPy不相容共混物;(2)Phenoxy-1.00/PVPy络合物(投料质量比为50/50;络合物本体组成由元素分析测得,其中PVPy质量分数为72.4%).图5(A)为Phenoxy-1.00,Phenoxy-0的C_{1s}XPS谱图.在Phenoxy-1.00的C_{1s}谱图中,经分峰处理可以得到3组峰,结合能分别位于284.8,286.5和291.5 eV,对应于饱和碳(284.8 eV)和与氧原子连接的碳(286.5 eV,—C—O—)两种C的化学环境,其中结合能位于291.5 eV的XPS峰对应于Phenoxy-1.00上的苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁卫星峰,不具有定量的特性.两种C环境的峰面积之比大约为1:5,这和Phenoxy的化学结构相符合.而对于Phenoxy-0,与Phenoxy-1.00相比,在289.6 eV处出现了一个新的峰,对应于—OOCCH₃的结构.位于284.8,286.5和289.6处的三个峰的峰面积之比接近为12:5:1,表明Phenoxy-0的羟基被完全乙酰化.

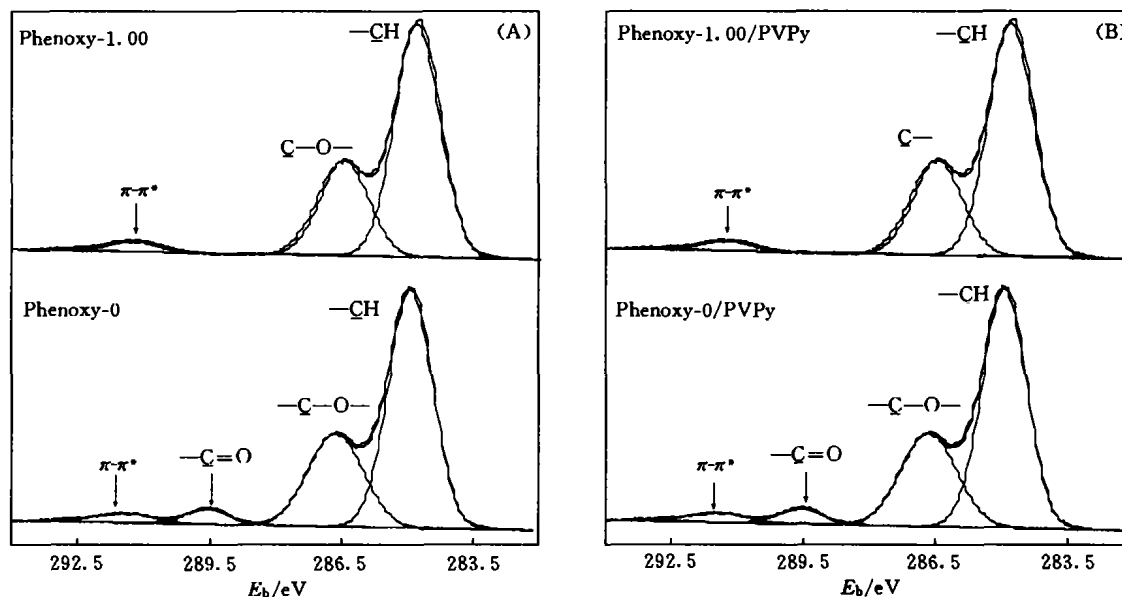


Fig. 5 XPS C_{1s} spectra of Phenoxy-1.00, Phenoxy-0(A) and Phenoxy-1.00/PVPy, Phenoxy-0/PVPy blends(B)

图5(B)为Phenoxy-1.00/PVPy络合物和Phenoxy-0/PVPy不相容共混物膜的C_{1s}XPS谱图.经分峰处理,Phenoxy-1.00/PVPy络合物的C_{1s}谱图可以分为4个峰,分别位于284.8,285.8,286.5和291.5 eV,其中286.5 eV处的峰对应于PVPy吡啶环上和N相连接的C,前3个峰的峰面积之比为77.38:14.68:4.82.而对于Phenoxy-0/PVPy共混物薄膜,其C_{1s}谱图更接近于纯Phenoxy-0的XPS谱图,其XPS谱图可以分成5个峰,分别位于284.8,285.8,286.6,289.5和291.5 eV,其中前4个峰的峰面积之比为62.41:1.06:29.04:4.13.

通过各种不同C环境对应的XPS峰面积之比,可方便地计算出组分聚合物的表面浓度.在Phenoxy-1.00/PVPy络合物中,PVPy的单体与Phenoxy-1.00的结构单元摩尔比为8.52/1.而在Phenoxy-0/PVPy共混物膜的表面,PVPy的单体与Phenoxy-0的结构单元摩尔比为1:8.77.PVPy在Phenoxy-1.00/PVPy络合物和Phenoxy-0/PVPy共混物的表面质量分数分别为75.9%和3.5%.这样在不相容的Phenoxy-0/PVPy的表面就大量富集了Phenoxy-0,富集程度达到0.465,这是由于表面自由能的差别引起的.PVPy是具有高表面自由能的聚合物(68.2 mJ/m²)^[16],低表面自由能的Phenoxy-0倾向于富集在共混物的表面.而对于Phenoxy-1.00/PVPy络合物,PVPy在本体和表面的质量分数分别为72.4%和75.9%,两者较接近,这说明在络合物的表面基本不存在表面富集.这是因为形成络合物以后,异种分子链结为一个整体,链运动大大降低,从而可以克服表面自由能的差别,使表面不

发生富集.

图 6 为 PVPy, Phenoxy-1.00/PVPy 络合物, Phenoxy-0/PVPy 共混物的 N_{1s} XPS 谱图, 纯 PVPy 的 N_{1s} 结合能位于 389.8 eV, 而在络合物中, N_{1s} 谱图可以分成 2 个峰, 分别位于 389.8 和 399.7 eV 处, 其中 399.7 eV 处的峰对应于和 Phenoxy-1.00 上的羟基氢键结合的吡啶 N 的信号. 这种氢键作用使 N 原子的电子云密度下降, N_{1s} 电子受到的屏蔽作用减小, 从而导致结合能增大. 相应地也可以根据这两个峰的峰面积计算出络合物的表面上发生氢键作用的吡啶基占总的吡啶基的摩尔分数为 0.393, 表明并不是所有的吡啶基都参与了氢键作用. 这是因为即使络合物采取链段—配对的构象, 由于 Phenoxy-1.00 的结构单元和 PVPy 的结构单元所占的体积分数差别较大, 必然有部分吡啶基未参与形成络合物. 而对于 Phenoxy-0/PVPy 共混物膜的 N_{1s} XPS 谱图, 由于表面 PVPy 的浓度较低, 产生很大的噪音峰, 但仍可以看出, 由于缺乏质子给体, 体系中没有氢键作用形成. 这一点也可以从 Phenoxy-1.00, Phenoxy-0, Phenoxy-1.00/PVPy 络合物, Phenoxy-0/PVPy 共混物的 O_{1s} XPS 谱图(图 7)看出.

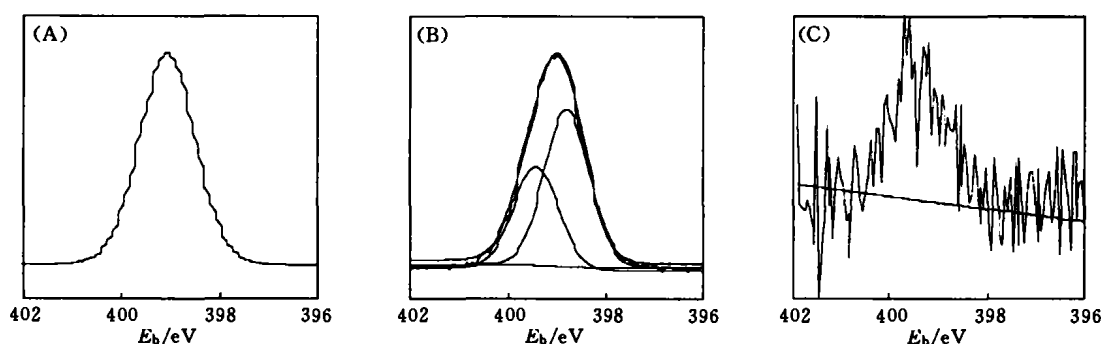


Fig. 6 N_{1s} XPS spectra of PVPy(A), Phenoxy-1.00/PVPy complexes(B) and Phenoxy-0/PVPy blends(C)

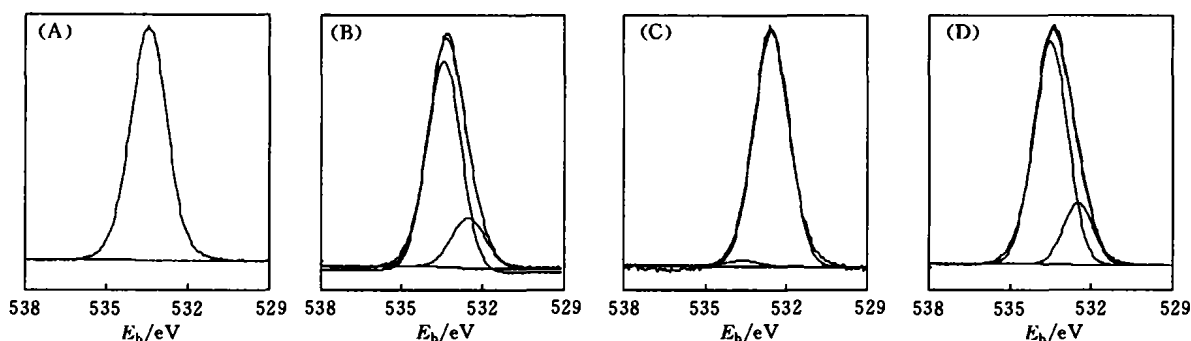


Fig. 7 O_{1s} XPS spectra of Phenoxy-1.00(A), Phenoxy-0(B), Phenoxy-1.00/PVPy complexes(C) and Phenoxy-0/PVPy blends(D)

纯 Phenoxy-0 的 O_{1s} 谱图可以分辨出两种 O 环境, $-C-O-$ 和 $-C=O$ 分别位于 533.5 和 532.6 eV, 而在 Phenoxy-0/PVPy 的 O_{1s} 谱图中, O 的化学环境基本无变化. Phenoxy-1.00 的 O_{1s} 谱图只有一种化学环境, 位于 533.5 eV 附近, 而在 Phenoxy-1.00/PVPy 络合物中, O_{1s} 的结合能明显移向 532.6 eV 附近. 这显然是因为羟基和吡啶基之间的强氢键作用使氧原子的电子云密度上升, O_{1s} 的结合能减小, 从而在低结合能处出现了 O_{1s} XPS 峰.

3 结 论

综上所述, 采用粘度法、激光光散射和 DSC 相结合建立了 BVPy/改性 Phenoxy 共混体系的不相容-相容-络合转变相图, 发现这种转变的特殊相互作用基团密度依赖性. 特殊相互作用基团密度越高, 共混物体系越容易达到相容和络合状态.

用 XPS 初步考察了共混物的表面微观结构和本体的相容性状态对共混物表面性质的影响, 发现大分子间的络合作用极大地减小了共混物的表面富集, 另外氢键作用使络合物中的 N_{1s} 和 O_{1s} 结合能分别向高结合能和低结合能方向移动.

参 考 文 献

- [1] Coleman M. M., Graf J. J., Painter P. C. . Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends[M], Lancaster, Technomic Publishing Co., 1991
- [2] Smith P., Hara M., Eisenberg A. . Current Topics in Polymer Science, Vol. 2, Part 6[M], New York, Hanser Pub., 1987
- [3] Pearce E. M., Kwei T. K., Min B. Y. . J. Macromol. Sci., Chem. [J], 1984, A21, 1181—1184
- [4] Jiang M., Li M., Xiang M. *et al.* . Adv. Polym. Sci. [J], 1999, 146, 121—196
- [5] Liu S., Jiang M., Chan C. M. *et al.* . Macromolecules[J], 2001, 34, 3802—3804
- [6] Liu S., Weng L. T., Chan C. M. *et al.* . Macromolecules[J], 2002, 35, 5623—5629
- [7] Huang H. L., Goh S. H., Lai D. M. Y. *et al.* . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2004, 91, 1798—1805
- [8] Huang H. L., Goh S. H., Zheng J. W. *et al.* . Langmuir[J], 2003, 19, 5332—5335
- [9] Yi J. Z., Goh S. H. . Polymer[J], 2002, 43, 4515—4522
- [10] Berne B. J., Pecora R. . Dynamic Light Scattering[M], New York, Wiley, 1976
- [11] Chu B. . Laser Light Scattering, Basic Principles and Practice[M], London, Academic Press, 1991
- [12] Chan C. M. . Polymer Surface Modification and Characterization[M], New York, Hanser, 1994
- [13] Briggs D., Fletcher I. W., Reichmaier S. *et al.* . Surf. Interface Ana. [J], 1996, 24, 419—421
- [14] Briggs D. . Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS[M], London, Cambridge University Press, 1998
- [15] Li L., Chan C. M., Weng L. T. *et al.* . Macromolecules[J], 1998, 31, 7248—7255
- [16] Jiang X., Tanaka K., Takahama A. *et al.* . Polymer[J], 1998, 39, 2615—2620

Miscibility-complexation Behavior and Surface Characterization of Modified Phenoxy Resin/Poly(butyl methacrylate-co-4-vinyl pyridine) Blends

LIU Shi-Yong^{1*}, CAI Qian², ZHU Hui², JIANG Ming²

(1. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract A series of poly(butyl methacrylate-co-4-vinyl pyridine) copolymers with varying 4-vinyl pyridine (VPy) contents were synthesized. Phenoxy resin was modified to different extents by acetylation. Viscometry and laser light scattering (LLS) were then used to study the dependence of complexation behavior on the densities of specific interaction groups, while DSC was used to investigate the bulk miscibility of the polymer blends. Combined with viscometry, LLS and DSC data, a complete immiscibility-miscibility-complexation phase map was obtained. Finally, XPS was used to investigate the surface composition of the polymer blends or complexes with different strengths of specific interactions and probe the effect of bulk miscibility states on the surface properties. It was found that interpolymer complexation can greatly eliminate the surface enrichment in polymer blends with different surface free energy.

Keywords Specific interactions; Hydrogen bonding; Phenoxy resin; Complexation; Surface characterization

(Ed.: W, X, Z)