

填充聚合物的熔体流变学

卢红斌, 杨玉良^{*}

(复旦大学高分子科学系, 教育部分子工程重点实验室, 上海 200433)

摘要: 颗粒填充聚合物(包括聚合物纳米复合材料)熔体通常表现出模量升高、频率依赖性的改变以及高含量填充体系的屈服行为等与单纯聚合物明显不同的流变行为, 并且这些流变特性还会受到填料含量、形状尺寸以及颗粒-聚合物之间相互作用等诸多因素的影响。填充聚合物的宏观流变行为是与其微观结构的形成和演化以及高分子链在特定条件下的阻尼松弛过程密切联系在一起。本文综述了颗粒填充聚合物(包括聚合物纳米复合材料)在力场作用下的流变特性以及各种因素对其流变行为的影响, 尤其是着重阐述了聚合物纳米复合材料的流变松弛机理和基于热力学理论建立起来的、描述填充体系熔体流变行为的 Leonov 模型。

关键词: 填充聚合物; 纳米复合材料; 流变学

填料对于聚合物材料熔体流变行为的影响即取决于固体填料本身的物理化学性质, 也与填料和基体聚合物之间的相互作用有关, 并最终影响着整个填充体系的加工和使用性能。而且, 近年来聚合物纳米复合材料的迅速发展对于材料科学与技术带来的巨大影响, 也使人们对于填充体系结构和性能的研究更加活跃。聚合物熔体流变学研究一方面能够为材料的成型加工提供丰富信息, 同时也是研究高分子材料结构与性能的重要手段。考虑到填充聚合物熔体流变学研究的广泛性, 本文将内容限制在无机颗粒填充聚物流变行为的研究领域, 结合目前人们在聚合物纳米复合材料流变学研究所取得的一些新结果, 综述目前包括纳米复合材料在内的填充聚合物熔体流变学的研究进展。

1 填充聚合物的流变特性

用于聚合物填充改性的无机填料是多种多样的, 如各种粘土、滑石粉、碳酸钙、碳黑、二氧化硅、氢氧化镁等, 填料尺寸大小也各不相同, 范围从几十纳米到几十微米^[1]。各种填充体系的流变学研究也已广泛报道^[2~5], 这里我们分别从填料形状、浓度和尺寸、颗粒与基体之间的相互作用等几个方面论述颗粒填充聚合物的流变特性以及聚合物纳米复合材料的流变行为。

就填充聚合物而言, 颗粒不仅增加了体系的粘度, 也影响其流变行为的剪切速率依赖性, 而且, 这种影响对于片状颗粒表现得尤为明显^[6~10]。一般而言, 对于具有相同体积分数的片状和粒状颗粒填充的聚合物熔体, 前者具有更高的粘度, 且在低频区表现出更为显著的剪切变稀行为。片状颗粒填充体系的流变特性对其微观结构的发展具有明显的依赖性, 这通常被归因于颗粒的不规则形状造成了颗粒之间表面接触和相互作用程度的增加所致。当用广角 X 射线衍射(WAXD)研究平行

基金项目: 国家重点基础研究专项经费(G1999064800)和上海市博士后基金资助项目;

作者简介: 卢红斌, 男, 34 岁, 湖北襄樊人, 复旦大学高分子科学系博士后, 1999 年毕业于中国科学院长春应用化学所高分子化学与物理专业, 研究方向为高分子及其纳米复合材料的流变学;

^{*} 通讯联系人: 杨玉良教授, email: ylyang@srcap.stc.sh.cn.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

板流变实验后得到的滑石粉填充聚苯乙烯样品时,人们发现这些片状颗粒均发生了沿流场方向的取向,并且填充体系的熔体粘度随填料含量增加和尺寸减小而升高^[2,10]。

填料浓度和尺寸对填充聚物流变行为的影响已在许多聚合物填充体系发现。根据文献结果,人们通常可以观察到填充体系的复合粘度(η^*)、储存模量(G')和损耗模量(G'')随填料含量增加会升高几个数量级(尤其是低频区),且在高浓度时会更多地表现出似固体行为,对频率显示出一定的独立性^[11~13]。另一方面,随着填料尺寸的减小,影响材料对于外部力场响应的因素发生改变,逐渐由流体力学相互作用转向颗粒间的相互作用起决定作用,这使得随着颗粒尺寸减小,颗粒间相互作用增强,颗粒填充体系的粘度也随之增大。此外,对于颗粒间相互作用较强的填充体系,颗粒间的聚集也可能会包裹部分基体树脂,造成材料内局部颗粒浓度升高,从而引起体系粘度的进一步增大^[14]。

填料表面处理通常能够改善填料与基体之间的界面粘结,从而使得填料粒子能够很好地分散在基体树脂中,避免颗粒的聚集。它对于填充聚合物熔体流变行为的影响主要取决于填料表面与基体树脂之间相互作用的类型和表面处理的方法,而且常可以观察到两种相反的趋势,即用偶联剂处理后的填充粒料在一些情况下使得填充体系的粘度下降,而另外一些情况下却造成体系粘度的升高^[15,16]。如果偶联剂能够有效地使聚合物分子吸附或粘接到填料颗粒表面,并且能够在颗粒周围形成一个稳定的界面层,这种情况下应会导致填充体系粘度的升高。因此, Han^[17]认为,填充体系的流变行为能够直观地反映出偶联剂的偶联效率。

屈服行为是高含量颗粒填充聚合物熔体流变行为的一个共同特征^[12,18,19]图1给出了滑石粉填充聚苯乙烯(PS)在不同浓度下的流变行为,从中可以看出,随着滑石粉含量增至20%时,可以明显地观察到低频区的屈服现象^[12]。填充聚合物的这种屈服行为对于体系浓度、填料的尺寸形状、基体树脂类型以及填料-树脂间相互作用强弱等具有明显的依赖性,但一般认为它是独立于温度和聚合物分子量的。产生屈服行为的原因主要是由于颗粒之间的强烈相互作用以及由此而形成的网络结构所致^[12]。

聚合物纳米复合材料也是一种颗粒填充聚合物,但其纳米粒子的含量通常不超过10%^[20~22]。用于填充的纳米粒子主要有两种,球形颗粒(如SiO₂、TiO₂等)和长径比在100~1000的片状颗粒(如各种层状粘土)。对于层状粘土-聚合物纳米复合材料主要有插层和剥离两种形式,前者是指聚合物分子插入粘土的层状孔隙之间,而后者是指粘土以剥离的形式一片片地分散于聚合物基体中。

目前对于聚合物纳米复合体系的流变行为的理解远不如大颗粒填充体系深入和系统。但无论是球形颗粒还是层状粘土颗粒的填充体系,人们通常可以观察到与高浓度大颗粒填充体系类似的

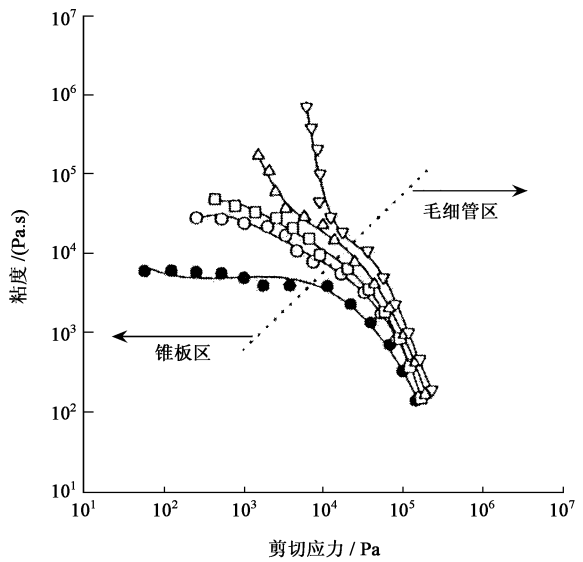


图1 滑石粉填充聚苯乙烯体系粘度-剪切应力曲线表现出的屈服行为^[12]
填料含量(vol%): (●) 0; (○) 5; (□) 10; (△) 20; (▽) 40

流变特征^[23~28], 即: 在整个频率范围内, 模量均随纳米粒子的浓度升高而增大, 且当填料浓度超过临界值后, 储存模量在低频区会表现出似固体的平台发展(非末端行为)。典型的蒙脱土/聚苯乙烯(MMT/PS)纳米复合材料的流变曲线如图 2 所示^[25]。由于非常低的填充粒子浓度, 纳米复合体系流变行为反映出的这种似固体行为显然无法用高浓度大颗粒填充体系的网络形成来解释。考虑到纳米颗粒周围的受限条件以及层状粘土在力场作用下可能发生取向等因数, 受限高分子链的阻尼松弛^[25]和局部有序造成的逾渗^[24]都曾被用来说明纳米体系的这种流变行为, 但对其流变松弛机理的理解似乎仍需进一步深入, 这方面的内容将在下面做更详细的论述。

2 填充聚物流变行为的粘弹机理

填充聚合物在力场作用下的流变行为是与其内部微观结构的演化以及聚合物分子特殊的粘弹松弛行为相联系的。当填充体系的固体含量超过某个临界阈值以后, 随填料含量升高在低频区表现出更加明显的剪切稀化行为, 说明了其内部网络结构对剪切应力和频率的依赖性^[14, 29~34]。

对于颗粒填充聚合物而言, 颗粒间相互作用的产生主要来自静电斥力、范德华引力、粘弹性流体力学力和布朗作用力^[35]。当填充粒子的粒径足够大时, 颗粒间相互作用在临界浓度以前几乎是不起作用的, 这种情况下的主要因素是流体力学作用力; 相反, 如果颗粒很小, 颗粒间的相互作用就是主要因素, 而且, 当基体树脂粘度足够低时, 颗粒的布朗运动十分显著, 这时体系流变行为的发展应该是服从逾渗机理的, 并且对逾渗阈值(或凝胶点)具有明显的依赖性^[36]。

对于高粘度的聚合物-颗粒填充体系, 目前还没有机理能够解释体系中的颗粒在静止状态时的无规行走情况, 因此, 在研究其粘弹松弛行为时通常假设体系中的颗粒胶束是在制备过程中形成的。在这种情况下, 体系可能表现出非常尖锐的一级相转变, 即从颗粒胶束向颗粒网络的转变^[37], 正如 Yanovsky 等在研究碳黑填充聚异丁烯(PIB)的熔体流变行为时所观察到的, 当填料含量超过临界值 0.12 时, 其储存模量(G')增加了三个数量级, 而在该临界值以前, G' 只是稍微随填料浓度增加而升高^[38]。

关于填充体系中这种网络结构是如何形成的同样是人们所关心的内容之一。尽管早期 Chahal 和 St. Pierre 曾建议了颗粒胶束(或颗粒聚集体)之间有直接接触的可能^[39], 然而, 对于大多数颗粒表面具有很好润湿性能的填充体系而言, 网络的形成可能仍然是通过聚合物分子连接起来的。Macosko 等在研究 SiO₂-聚二甲基硅烷(PDMS)体系时, 基于 Kosinshi 和 Cautheers 的结果建议了三种可能导致颗粒聚集形成网络的类型^[40](图 3)。

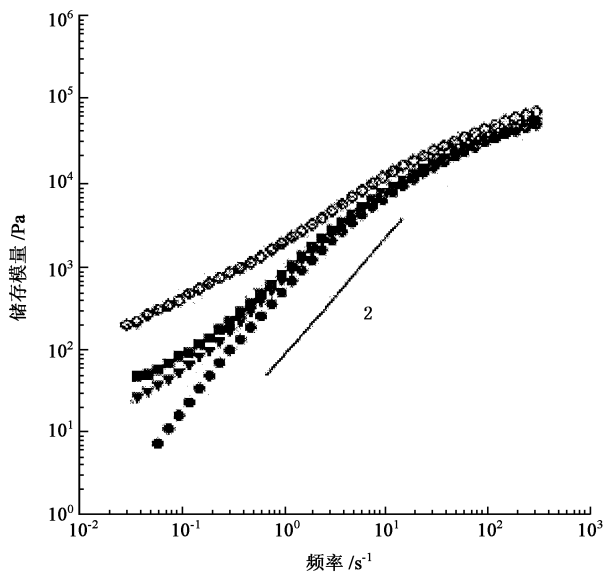


图 2 蒙脱土-聚苯乙烯纳米复合材料在低频区的似固体行为: 储存模量随频率和填料含量的变化^[25]
填料含量(wt %): (●) 0; (▼) 3; (■) 5; (◇) 10。

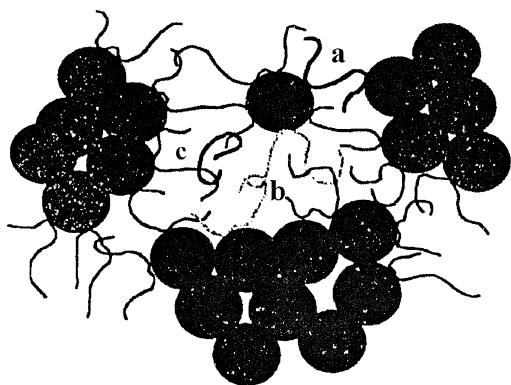


图3 Macosko等提出的填充聚合物中颗粒填料-聚合物之间三种不同相互作用的示意图^[4]

- (a) 颗粒通过一个吸附在不同颗粒上的大分子链直接连接;
(b) 颗粒通过吸附大分子链之间的缠结连接起来;(c) 颗粒通过非吸附大分子链之间的缠结连接起来

(1) 通过一条吸附或偶联的高分子链直接将两个颗粒/聚集体连接在一起;

(2) 通过分别吸附/偶联在不同颗粒或其聚集体上的不同高分子链之间的缠结互相连接;

(3) 通过非吸附高分子链(但是与吸附/偶联高分子链发生缠结的)之间的缠结形成连接。

填充聚合物中网络的形成与演化使其在力场作用下表现出明显高于单纯聚合物的弹性模量,并在低频区表现出近似固体的流变行为,因此,有吸效地解释了人们所观察到的一些填充体系的流变特性。

粘土/聚合物纳米复合材料在线性粘弹实验中表现出的似固体行为显然也是与其内部结构密切相关的。Ren和Krishnamoorti等^[24]发现它与液晶和嵌段共聚物的流变行为存在一定的共同之处,这使他们推测在纳米复合体系中可

可能存在局部有序的区域以及纳米粒子之间的相关性。基于流变和X射线衍射(XRD)的实验观察,他们提出:纳米复合体系的介观结构包含了由几十个有序程度很好的粘土片层的流体力学球体(tactoid,用Scherer方程^[40],根据XRD实验数据计算得到这些流体力学球体的最小堆砌尺寸15nm,大约相当于6个单片硅酸盐层)和偶尔脱离出来的单层片状粒子组成。低浓度时,这些流体力学球体的相对取向是不相关的,而当浓度超过临界值以后,这些流体力学球体之间就会形成一定程度的相关性,从而使得纳米复合材料表现出低频区的平台发展和似固体行为、通过一个简单的产生逾渗时层状硅酸盐重量分数($W_{sil,per}$)和临界流体力学球体尺寸(R_h)之间的简单关系(式1),他们定性地计算了纳米复合材料发生逾渗时的临界重量分数,结果与他们的实验观察是一致的。式中, N_{per} 是每个流体力学球体中含有的层状粘土的数目, ϕ_{per} 是逾渗时层状硅酸盐的体积分数, R_h 是流体力学球体半径, h_{sil} 是硅酸盐层的厚度。

$$N_{per} = \frac{4}{3\phi_{per}} \left[\frac{W_{sil,per} \rho_{org}}{W_{sil,per} \rho_{org} + (1 - W_{sil,per}) \rho_{sil}} \right] \frac{R_h}{h_{sil}} \quad (1)$$

此外,他们也注意到,这种由局部有序的流体力学球体构成的结构在大形变作用下会发生优势取向,使得逾渗网络发生破坏,从而会表现出一种似液体的流动行为,并且,储存和损耗模量都要低于大形变以前的模量值,见图4。通过观察恢复实验的结果,他们推测这种优势取向由于布朗运动得以恢复(解取向)的时间大约在20000s。

然而,这种应变诱发取向在除去应力后的恢复过程是否源于布朗运动在最近关于聚丙烯/粘土纳米复合材料流变学的研究中受到了怀疑^[41]。首先,布朗效应只有在结构尺寸小于500nm时才是重要的。对于纳米复合材料而言,发生布朗运动的临界尺寸可以通过考虑布朗圆盘的旋转扩散来计算得到。对于这样一个旋转松弛过程,计算表明,当树脂粘度(η_0)在2000Pa·s温度为180℃时,布朗运动的松弛时间在 10^4 s数量级,并且圆盘主轴不能大于300nm;其次,通过采用流动反向实验(flow reversal experiments)可以考察布朗运动的特征时间尺度。

一般而言,对于含有棒状和盘状颗粒的非布朗悬浮体系,应力随应变发生明显变化是这类材料

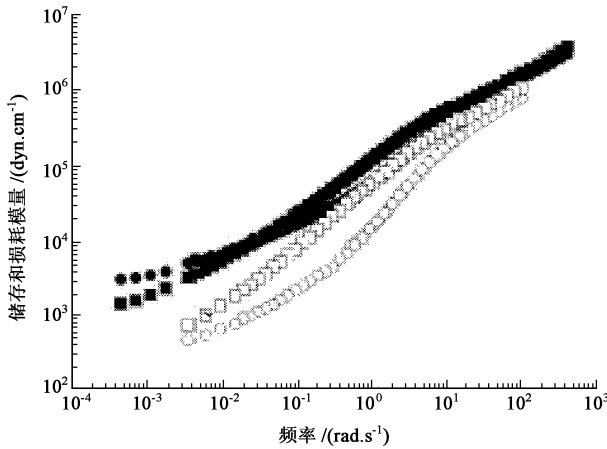


图 4 蒙脱土-苯乙烯/异戊二烯共聚物纳米复合材料 (6.7wt%) 在大形变剪切前后储存和损耗模量随频率的变化 (大形变剪切后的似液体行为)^[41]
叠加曲线的参考温度为 85℃; 大形变剪切前: (■) 损耗模量, (●) 储存模量; 大形变剪切后: (□) 损耗模量, (○) 储存模量

热力学不稳定状态的结构会由于更小的聚集颗粒区域之间的相互作用而发生结构重组。因此, 纳米复合体系的流变特性是由于网络结构而非单个布朗颗粒的取向松弛所致。

关于聚合物/粘土纳米复合材料与大颗粒填充材料之间流变特性差异, Galgali 等^[42] 认为二者基本是类似的, 目前可以认识到的差别主要是体系中颗粒含量的不同 (前者 < 10wt%, 后者 > 40wt%)。造成这种差异的原因可能是纳米复合材料中片状纳米粒子有更好的分散以及极高的长径比。

3 填充聚合物的流变模型

对于填充聚合物这样一个多相体系, 当考虑到填料粒子与基体之间的相互作用、中间相高分子链的松弛行为以及高颗粒含量填充体系的屈服行为时, 其熔体流变行为的数学描述是比较困难的, 因此, 唯象描述有时是非常必要的。

当填料含量低于临界阈值时, 填充体系的粘度通常可以用一个维里扩展 (virial expansion) 表

的一个共同特征, 而这种特征从聚丙烯/粘土纳米复合材料的流动反向实验得到了很好的反映 (图 5)。此外, 从线性粘弹实验中时-温叠加得出的移动因子结果也可看出, 正是由于这些无机粒子是非布朗的, 它们没有与体系热能相应的特征时间, 因此也就不会影响整个体系的移动因子。

因此, 基于线性小振幅剪切应变和流动反向实验, Solomon 等^[41] 建议: 在聚合物/粘土纳米复合材料内部, 包含有一些由多个颗粒聚集形成的局部颗粒微区, 这些局部的颗粒聚集区域在力场作用下会破碎并发生沿力场方向的取向, 同时也正是这种结构演化过程使得线性粘弹实验中表现出似固体的非末端行为和流动反向实验中的应力过火现象。当除去应力后, 处于

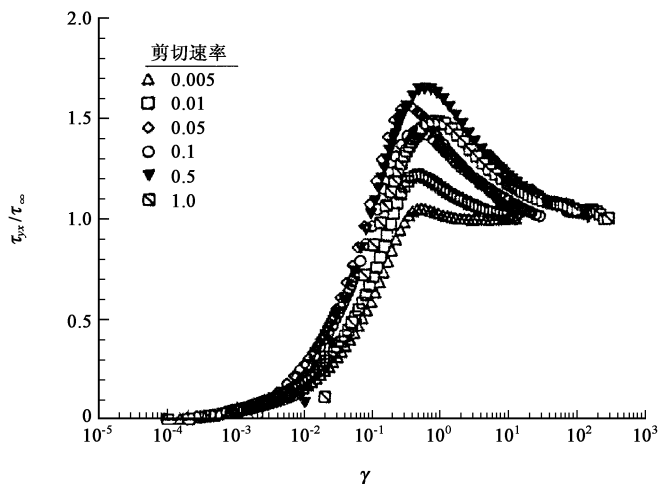


图 5 蒙脱土-聚丙烯纳米复合材料的流动反向实验结果^[41]
 τ_{yx}/τ_{∞} 是约化剪切应力, τ_{yx} 和 τ_{∞} 分别为剪切应力和稳态时的剪切应力 ($t \rightarrow \infty$), γ 是剪切应变

达式来预测^[4],

$$\eta_r = \frac{\eta_c}{\eta_p} \approx 1 + [\eta] \Phi + k_H \Phi^2 + \dots \quad (2)$$

这里, η_r 是填充聚合物的相对粘度, η_c 是填充聚合物的粘度, η_p 是聚合物基体的粘度, Φ 是填料的体积分数, $[\eta]$ 是填充聚合物的特性粘数, k_H 是 Huggins 系数, 通常反映了颗粒之间相互作用的强度^[43, 44]。在低浓度区域, 维里扩展(式 2)的高次项可以忽略, 于是简化为

$$\eta_r = 1 + [\eta] \Phi \quad (3)$$

各向异性填料体系的固有粘度和填料颗粒长径比(A_f)之间的近似关系为^[45]

$$[\eta] \approx \frac{1012 + 2904A_f - 1855A_f^{1.5} + 1604A_f^2 + 80.44A_f^3}{1497A_f + A_f^2} \quad (4)$$

在 $0.001 \leq A_f \leq 1000$ 的范围内, 式 3 对于针状颗粒($A_f > 1$)、片状颗粒($A_f < 1$)和球状颗粒($A_f = 1$)都是适用的。

对于填料含量处于 $\Phi_s \leq \Phi \leq \Phi^*$ 的填充体系(Φ_s 是粘度偏离线性维里表达时的颗粒体积分数, Φ^* 是填充体系的逾渗阈值), 其粘度变化需要用维里扩展(式 2)的高次项来描述, 但获得高次维里系数通常是比较困难的。Douglas 和 Garboczi 导出了高浓度体系($\Phi \rightarrow \Phi^*$)相对粘度与颗粒体积分数的抛物型关系^[45]:

$$\eta \approx K \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi^*} \right)^{-2} \quad (5)$$

式中, K 是比例常数。这里应该注意的是, 填充体系的临界体积分数 Φ_s 随颗粒各向异性的增加而急剧减小。

对于具有屈服行为的填充聚合物体系也有了许多尝试^[46~52], Hutton 等曾采用不变量方法来描述屈服体系的粘弹行为^[51], White 等也基于 Slibar-Pasley^[53] 提出的屈服值时间依赖性思想和粘弹行为的积分表达, 发展了一种更为专门的数学模型^[52]。然而, 这些模型多数对问题的数学处理过于复杂, 并且需要一些其它的假设和 Von Mises 屈服标准来描述体系的屈服和触变行为^[37]。而 Leonov 基于网络破坏机理以及粘弹行为的热力学描述, 对高含量填充聚合物体系流变行为的分析似乎更加简洁和清晰。

Leonov 模型^[37, 54]认为, 当应变速度场作用于填充体系时, 颗粒网络即被破坏, 释放的能量一部分以能量耗散的形式被消耗, 其余部分以弹性能形式储存于网络破坏后产生的颗粒絮凝体中, 在外加力场作用下, 颗粒絮凝体中的弹性储能不断增大, 当超过某一临界值时, 颗粒絮凝体破裂为更小的絮凝体, 如此反复直至颗粒被完全分散于基体中(如果力场作用时间足够长)。当假设填充聚合物熔体流变行为是整个体系许多微结构单元总体平均后的结果时, 体系总的平均应力张量 σ 可以表示为

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_p \quad (6)$$

式中 σ_m 是填充体系中基体树脂的平均应力张量, σ_p 是颗粒相中由于颗粒间相互作用产生的外加平均应力张量。对于不考虑颗粒间相互作用的填充体系, σ_p 可以忽略。体系的总自由能 W 是基体和树脂的弹性势能(W_M 和 W_p)以及絮凝体破裂时储存于颗粒相中的平均弹性能 $W_p^{(f)}$ 之合, 即

$$W = W_M + W_P + W_P^{(f)} \quad (7)$$

为了简化, 当仅考虑一个非线性单元时, 树脂相的能量和应力可以表示为

$$W_m = \frac{1-s}{2} G_m (I_{lm} - 3), \quad \sigma'_m = (1-s) G_m C_m + 2\eta_m^0 s E, \quad (I_{lm} = \text{tr} C_m) \quad (8)$$

式中 σ'_m 是额外应力张量, C_m 是 Finger 应变张量, G_m 是 Hook 弹性模量, η_m^0 是牛顿粘度, s 是无量纲参数 ($0 < s < 1$), E 是应变速率张量。类似地, 对于颗粒相, 有

$$W_p = \frac{G_p}{2} (I_{lp} - 3), \quad \sigma'_p = G_p C_p, \quad (I_{lp} = \text{tr} C_p) \quad (9)$$

式 9 中的符号与式 8 相同, 只是下标 P 表示颗粒相。于是总的应力张量可以写为

$$\sigma = -p \delta + G_p C_p + (1-s) G_m C_m + 2\eta_m^0 s E \quad (10)$$

式 10 中树脂相和颗粒相的 Finger 张量可以写为一般形式

$$C_n - C_n \circ (\Delta u) - (\Delta u) \circ C_n + 2C_n \circ E_{i,n} = 0$$

$$E_{i,n} = \frac{b_n}{4\theta_n} \left[C_n - C_n^{-1} - \frac{1}{3} \delta (I_{1,n} - I_{2,n}) \right] \quad (11)$$

$$\det C_n = 1, \quad I_{1,n} = \text{tr} C_n, \quad I_{2,n} = \text{tr} C_n^{-1} \quad (n = P, M)$$

式中下标 P 和 M 分别表示颗粒相和树脂组; u 是速度矢量; b 是取决于 C_m 和 C_p 不变量的标量; θ_p 和 θ_m 分别表示颗粒絮凝体的破裂时间和基体树脂的松弛时间; $E_{i,n}$ 是不可逆应变速率张量。

用 Leonov 模型描述填充聚合物在特定条件下的熔体流变行为时, 还需建立标量 b_m 的表达式以及参数 G_m 、 η_m^0 和 S_m 对于颗粒含量和尺寸的依赖性。这些在文献中已有很好描述, 不再重复。Leonov 模型预测不同含量炭黑填充聚苯乙烯体系的粘度随剪切速率变化的结果如图 6 所示, 从中可以看出, 模型的理论预测与实验结果是一致的。

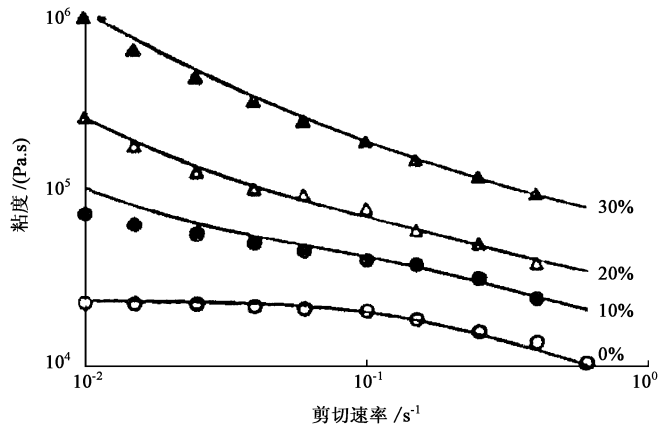


图 6 Leonov 模型预测炭黑填充聚苯乙烯体系粘度随剪切速率变化的结果与实验数据的比较³⁷⁾

4 结束语

填充聚合物熔体的流变学已获得了许多规律性认识, 然而对其粘弹松弛行为的研究仍然需要进一步深入。与单纯聚合物的松弛过程不同, 填充体系的流变行为明显要受到颗粒网络结构演化以及颗粒-聚合物之间中间相高分子链松弛行为的影响, Leonov 模型虽然提供与实验结果较吻合的理论预测, 但其基于网络破碎的热力学考虑显得有些过于简化。相比之下, 聚合物纳米复合材料的流变学研究则更为薄弱一些, 虽然它们与高浓度大颗粒填充体系具有类似的流变松弛行为, 但其粘弹松弛机理还是有所不同的。目前的报道基于一些特定的实验结果虽然提出了可能的松弛机理, 但对其结构与粘弹性质之间仍缺乏完整的理解和有力的实验证实, 相应的理论模型也还没有很好地建立起来。

参考文献:

- [1] Rotheron R. Particulate-Filled Polymer Composites, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1995, Chapt 2.
- [2] Homsby P R. Adv Polym Sci, 1999, 139: 155.
- [3] Shenoy V A. Rheology of Filled Polymer Systems, Kluwer Academic Publisher, Chapte 6 and 7, 1999.
- [4] Bicerano J, Douglas J F, Brune D A. Rev Macromol Chem Phys, 1999, C39(4): 561.
- [5] Khan S A, Prud'homme R K. Rev Chem Eng, 1987, 4: 205.
- [6] Larson R G. The Structure and Rheology of Complex Fluid, Oxford University Press, New York, 1999, Chapt 6.
- [7] Fisa B, Utracki L A. Polym Compos, 1984, 5(1): 36.
- [8] Utracki L A. Polym Compos, 1984, 5(4): 277.
- [9] Utracki L A. Polym Compos, 1986, 7(5): 274.
- [10] Gahleitner M, Bemreitner K, Neibl W. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 283.
- [11] Poslinski A J, Ryan M E, Gupta R K, et al. J Rheol, 1988, 32: 703.
- [12] Suh C H, White J L. J Non-Newtonian Fluid Mech, 1996, 62: 175.
- [13] Homsby P R, Mthupha A. J Mater Sci, 1994, 29: 5293.
- [14] Aranguren M I, Mora E, DeGroot Jr J V, et al. J Rheol, 1992, 36(6): 1165.
- [15] Song J H, Evans J R G. J Rheol, 1996, 40(1): 131.
- [16] Malik T M, Carreau P J, Gmela M, et al. Polym Compos, 1988, 9(6): 412.
- [17] Han C D. Multiphase Flow in Polymer Processing, Academic Press, 1981, Chapt 3.
- [18] Malkin A Y. Adv Polym Sci, 1990, 96: 69.
- [19] Lin L, Masuda T. Polym Eng Sci, 1990, 30(14): 841.
- [20] MacLachlan M J, Manners I, Ozin G A. Adv Mater 2000, 12: 675.
- [21] Giannelis E P. Adv Mater 1996, 8: 29.
- [22] Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E. Adv Polym Sci, 1999, 138: 107.
- [23] Krishnamoorti R, Giannelis E P. Macromolecules, 1997, 30: 4097.
- [24] Ren J, Silva A S, Krishnamoorti R. Macromolecules, 2000, 33: 3739.
- [25] Lim Y T, Park O O. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 231.
- [26] Hoffmann B, Dietrich C, Thomann R, et al. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 57.
- [27] Vaia R A, Sauer B B, Tse O K, et al. J Polym Sci, Polym Phys, 1997, 35: 59.
- [28] Burns S D, Giannelis E P. J Polym Sci, Polym Phys, 2000, 38: 1595.
- [29] Isayev A I, Fan X. J Rheol, 1990, 34(1): 35.
- [30] Kanai H, Navarrete R C, Macosko C W, et al. Rheol Acta, 1992, 31: 333.
- [31] Liu S F, Lafuma F, Audebert R. Colloid & Polymer Sci, 1994, 272: 196.
- [32] Kosinski L E, Caruthers J M. Rheol Acta, 1986, 25: 153.
- [33] Wong K, Lixon P, Lafuma F, et al. J Colloid Interface Sci, 1992, 153: 55.
- [34] Spalla O, Cabane B. Colloid & Polymer Sci, 1993, 271: 357.
- [35] Nelson R D. Dispersing Powders in Liquids, Elsevier, Amsterdam, 1988, Vol. 7.
- [36] Stauffer D. Introducing to Percolation Theory, Taylor and Francis, Philadelphia, 1985.
- [37] Leonov A I. J Rheol, 1990, 34(7): 1039.
- [38] Yanovsky Y G, Viogradov G V, Barancheva V V. Rheol Acta, 1988, 27(Suppl.): 218.
- [39] Chahal R S, St Pierre L E. Macromolecules, 1969, 2: 193.
- [40] Warren B R. X-ray Diffraction, Dover Publications, New York, 1990.
- [41] Solomon M J, Almusallam A S, Seefeldt K D, et al. Macromolecules, 2001, 34: 1864.
- [42] Gargali G, Ramesh C, Lele A. Macromolecules, 2001, 34: 852.
- [43] Thomas C U, Muthukumar M. J Chem Phys, 1991, 94: 5180.

- [44] Cichocki B, Felderhof B U. J Chem Phys, 1988, 89; 3705.
- [45] Douglas J F, Garboczi E J. Adv Chem Phys, 1995, 91; 85.
- [46] Doi M, Chen D. J Chem Phys, 1989, 90; 5271.
- [47] Tsenogbu C. J Rheol, 1990, 34; 15.
- [48] Patel P D, Russel W B. Colloids Surf, 1988, 31; 355.
- [49] Hunter R J. Adv Colloid Interface Sci, 1982, 17; 197.
- [50] Stanley H E, Family F, Gould H. J Polym Sci, Polym Symp, 1985, 73; 19.
- [51] Hutton J F. Rheol Acta, 1975, 14; 979.
- [52] White J L, Tanaka H. J Non-Newt Fluid Mech, 1981, 8; 1.
- [53] Slihar A, Pasley P R. in 2nd Order Effects in Elasticity, Plasticity and Fluid Dynamics(ed. by Reiner M and MacMillan DA), 1964.
- [54] Leonov A I. J Non-Newt Fluid Mech 1987, 14; 121.

Advances in the Rheology of Filled Polymer Melts

LU Hong-bin, YANG Yu-liang *

(*Department of Macromolecular Science, The State Key Laboratory of Molecular Engineering,
The Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: Particle-filled polymers(including polymer-based nanocomposites) usually exhibit higher moduli, variation in frequency dependence and the yield behavior of concentrated filled systems, which is distinctly different from the Rheology of plain polymers. Furthermore, these rheological characteristics could be influenced by many factors such as the filler's loading, shape, size, and the interaction between particles and polymers. The rheological behavior of filled-polymers is closely associated with the formation and evolution of microstructure involved in materials as well as the damped relaxation processes under specific conditions. In this paper, the rheological characteristics of filled polymers(including polymer-based nanocomposites) under the force field and various influencing factors acted on them were reviewed, especially elucidating the rheological mechanism of polymer-based nanocomposites and Leonov model used to describe rheological behaviors of filled polymers.

Key words: Filled polymers; Nanocomposites; Rheology