

多组分聚合物体系的动态流变行为与其相行为的关系

姜苏俊^{1,2}, 贾向明¹, 李光宪^{1,*}, 陈大华²

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要:对多组分聚合物体系相行为所采用的常规研究方法都存在不可避免的缺陷。而用动态流变学方法研究具有独特的优点, 其理论依据是: 对具有临界相行为(LCST、UCST)或微相分离行为的多组分聚合物体系, 在小应变状态下的动态流变行为对体系在相分离过程中形态和结构的形成与演化极其敏感, 非均相结构的产生使体系在长时松弛区域表现出与均相聚合物体系不同的粘弹松弛行为, 即弹性显著增加、松弛时间明显增长以及时-温叠加原理失效, 偏离经典的线性粘弹理论模型。本文综述了用 Han 曲线、Cole-Cole 曲线、时-温叠加失效和 $G' \sim T$ 曲线等动态流变学方法对多组分聚合物体系相行为的研究进展。

关键词:多组分聚合物体系; 相行为; 长时松弛区域; 动态流变行为

多组分聚合物体系包括聚合物共混体系和嵌段共聚物体系等。对于嵌段共聚物体系, 微相分离后, 微区规整地排列成周期性结构; 当温度上升到某一临界值时, 微相分离结构将完全消失, 形成各相同性的均相。这种现象称为嵌段共聚物的有序-无序转变。对于聚合物共混体系, 有下临界共溶温度(LCST)型和上临界共溶温度(UCST)型的; 这些体系的形态结构与其组分间的相容性和相分离是密切相关的。对多组分聚合物体系相行为的研究具有重大的学术价值和应用价值, 多年来一直倍受重视。通常是用差示扫描量热法(DSC)^[1~4]或者动态力学分析(DMA)^[5]测定玻璃化转变温度(T_g)及其变化来表征多组分聚合物体系是否相容; 用固体核磁共振(S-NMR)^[6,7]、荧光光谱^[8]、红外光谱(FTIR)^[9,10]、小角 X 射线散射(SAXS)^[11]、小角中子散射(SANS)^[12,13]和小角激光散射(SALS)^[14~16]等方法对相行为的研究也取得了不少有价值的成果。然而, 上述方法均有明显的局限性。近年来, 由于动态流变学方法独特的优点, 对多组分聚合物体系相行为的研究越来越受到重视, 也取得了一些很有意义的成果。

1 动态流变学方法的基本原理、可行性和优点

动态流变学方法是在周期性应力或应变下进行振荡剪切测试的方法, 常用仪器为应力或应变控制型动态流变仪。现以动态应力流变仪(如美国流变科学公司的 SR500 型流变仪)为例简单说明动态流变测试的基本原理。给样品施加一正弦应力 $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$, 得到相应的应变 $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta)$, 其中 τ_0 、 γ_0 、 ω 、 δ 和 t 分别为应力常数、应变常数、角频率、损耗角和时间。将 γ 展开为 $\gamma = \gamma_0 (\sin(\omega t) \cos \delta - \cos(\omega t) \sin \delta)$, 从而得到与应力同相位的储能模量 G' 和相位差为 δ 的损耗模量 G'' , 即 $G' = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta$, $G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta$ 。此外, 复数模量 G^* , 复数粘度 η^* 、实数粘度 η' 、虚数粘度 η'' 和损耗正切 $\tan \delta$ 可以从以下关系式得到: $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$, $\tan \delta = G'' / G'$, $\eta' = G' / \omega$, $\eta'' = G'' / \omega$,

作者简介:姜苏俊(1975—), 男, 重庆开县人, 四川大学高分子科学与工程学院博士生, 主要从事多组分高分子体系相行为理论预测和实验研究以及聚合物基无机纳米复合材料的研究;

* 通讯联系人。

$\eta^* = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2}$ 。主要有动态应力(应变)扫描、动态频率扫描、动态温度扫描和动态时间扫描等,分别获得 G' 、 G'' 、 η' 、 η'' 和 $\tan \delta$ 等粘弹函数随应力(应变)、频率、温度和时间的变化情况,还可以获得零剪切粘度 η_0 和稳态柔量 J_e^0 等重要的流变参数。

对具有临界相行为(LCST 或 UCST 型)的聚合物共混体系或者微相分离行为的嵌段共聚物体系,在小应变状态下体系的动态流变响应对相分离过程中形态和结构的形成与发展极其敏感,非均相结构的产生使体系表现出不同于均相体系的流变行为,并且偏离经典的线性粘弹理论模型。其中,最受关注的是长时松弛区域的动态流变响应。与均相聚合物体系相比,多相聚合物体系均在低频区域($10^{-4} \sim 10^{-2}$ rad/s),呈现出特殊的粘弹行为^[17],表现为弹性显著增加和松弛时间明显增长以及时-温叠加失效。这些流变行为的物理本质在于:临近相分离温度时,体系出现显著的浓度涨落(Enhanced Concentration Fluctuation)^[18~23]。因此,用动态流变学方法研究多组分聚合物体系的相行为是可行的。

常规的研究方法存在不可避免的缺陷。DSC 和 DMA 难以准确判定组分的 T_g 差值小于 20K 的共混体系的相容程度;荧光光谱法仅适用于组分之一可以形成激基缔合物的多组分体系;FTIR 根本不能检测到非键合作用体系中相关官能团的谱带位移;SANS 法为了扩大反差常常需要对共混组分进行同位素标记,这无疑会给实验带来误差(研究发现氘代对体系的相容性会产生一定的影响^[24]);SAXS 法由于受体系电子密度差的限制,需要引入重原子,也改变了聚合物的结构,进而会影响实验结果;如果聚合物共混体系不透明或者组分之间的折射率比较接近的话,SALS 就无能为力了。因此,用动态流变学方法研究多组分聚合物体系相行为的优点在于:(1)不受聚合物本身结构、化学特性和样品是否透明的限制,对几乎所有多组分聚合物体系的相行为都能进行可靠的研究;(2)聚合物熔体的结构特征在小振幅动态测定过程中几乎不受影响或者破坏;(3)在小应变振荡剪切条件下,多组分聚合物体系表现出线性粘弹响应,对其相形态结构的形成和演化十分敏感,因此能够准确地感知相行为的变化。Utrackit^[25]就指出,动态流变学在研究聚合物共混物相容性方面的独到之处应该引起足够的重视,测定小应变状态下的流变行为是获得多组分聚合物体系相容性的最优方法。

早期对多组分聚合物体系的流变学研究多采用毛细管流变仪或转矩流变仪,停留在用流动曲线对流变行为作唯象描述的阶段。虽然也认识到了粘度-组成曲线中出现的偏离线性加和性(所谓“正偏差”或“负偏差”)的现象与体系中分子链之间的相互作用或者相分离有关,却难以阐明这些现象与体系微观结构及分子链段状态之间的关系^[26,27]。由于动态流变学方法突出的优点,它在研究多组分聚合物体系的相行为方面得到了应用,取得了一些颇有价值的研究成果^[28]。

2 Han-曲线与相行为的关系

$\log G' \sim \log G''$ 关系曲线是 Han 在 1982 年以单分散和多分散均聚物的分子粘弹性理论为基础针对均聚物提出来的,所以又称为 Han-曲线(HanPlot)^[29]。一般而言,均相聚合物体系的 Han-曲线与多相聚合物体系的明显差异在于:前者不存在温度依赖性;而后者却存在温度依赖性,并且这种温度依赖性与相行为的变化有关。因此,就可以将 Han-曲线开始出现温度依赖性的临界温度作为多组分聚合物体系的相分离温度。Han^[17]就指出,Han-曲线对多组分体系的形态变化非常敏感,可以用来确定嵌段共聚物体系的微相分离温度和热致性液晶聚合物体系的各向同性-各向异性转变温度。

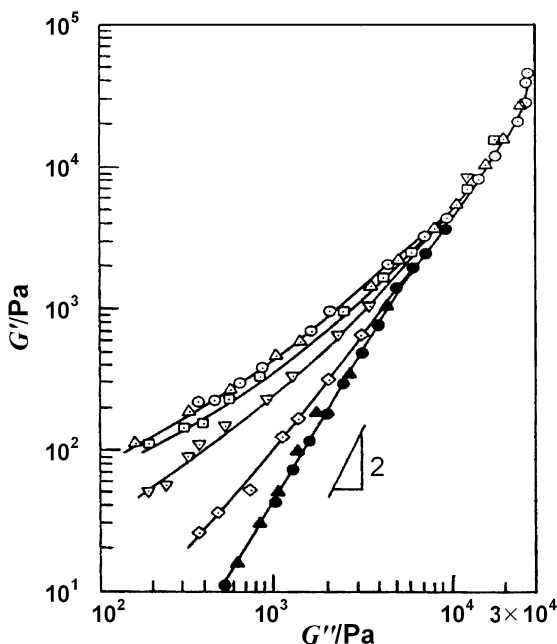


图1 SI二嵌段共聚物在不同温度下的 Han 曲线

Figure 1 Han plots of SI at various temperatures;

(○)100°C; (△)105°C; (□)110°C; (▽)115°C; (◇)117°C; (●)120°C; (▲)125°C

Han^[17]考察了苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SI)的 $\log G' \sim \log G''$ 关系,如图1所示。他从 Han-曲线呈现出的温度依赖性和在末端区域斜率的变化得出此嵌段共聚物具有 UCST 行为,且据此得出其微相分离温度为 120°C。尽管聚合物共混物和嵌段共聚物之间存在一定的相似性,但也有不同之处,即稳态结构的尺度不同、分子链动力学(Chain Dynamics)不同和相分离动力学不同^[30]。但是,这并不能排除聚合物共混体系也会在接近临界温度时出现异常的低频粘弹行为。因此,对于聚合物共混体系,也可以根据 Han-曲线的温度依赖性和斜率的变化来研究其相行为。Kapnistos 等^[18]发现 PMMA/PVME 体系在均相区的 Han 曲线不依赖于温度,而在相分离区则出现温度依赖行为。Nesarikar^[31]就用此方法确定了 HPB/DPB 体系的相分离温度,并根据获得的相分离温度确定了体系 Flory 相互作用参数及其温度依赖性,结果与 SANS 获得的结果非常吻合;他还发现对处于临界组成的共混物,用动态流变方法确定相分离温度比非临界共混物要难得多,因为前者的相分离过程是连续的,而后者却是非连续的。此外, Han^[32,33]和 Nesarikar^[31]认为 Han 曲线比时-温叠加对相变更敏感。

3 Cole-Cole 曲线与相行为的关系

如果 Cole-Cole 曲线(即 $\eta' \sim \eta''$ 曲线)出现双峰就表示体系发生了相分离^[34]。Zheng 等^[23]发现在 PMMA/SAN 体系中,当温度低于用静态浊点时, Cole-Cole 曲线呈一个圆弧,而当温度接近相分离温度时,在圆弧的右边出现一个尾巴,表明体系已不再是均相的了。Aji^[35]发现 Cole-Cole 曲线比 G' 的频率依赖性(即时-温叠加可适性)对相分离更敏感。Chopra 等^[36]得出了 PMMA/SMA 体系在一系列温度下的 Cole-Cole 曲线,如图2所示。由图可知,相分离后, Cole-Cole 曲线将整个频率范围分成两个区域,分别对应于不同的松弛机理;在高频区的松弛现象缘于组成相的松弛,而低频区的则

主要缘于悬浮粒子的可变形性;在临界温度 245℃时开始出现第二个峰,且该峰随着温度的升高更加明显。他们将该临界温度作为体系的分相分离温度。

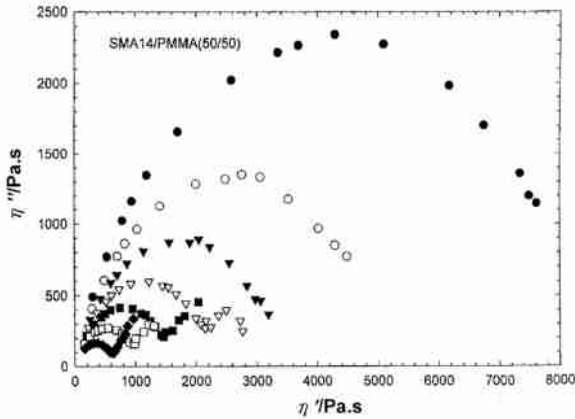


图 2 SMA14/PMMA(50/50)在不同温度下的 Cole-Cole 曲线

Figure 2 Cole-Cole plots of SMA14/PMMA(50/50) blends at various temperatures:
(●)230℃; (○)235℃; (▼)240℃; (▽)245℃; (■)250℃; (□)255℃; (◆)260℃

4 时-温叠加(TTS)可适性与相行为的关系

时-温叠加(Time-Temperature Superposition, TTS)原理广泛应用于均聚物^[37]。Han^[17]认为,在试图将 TTS 应用于多组分聚合物体系之前,必须要清楚该体系的 $\log G' \sim \log G''$ 曲线是否与温度有关;同时指出,即使存在温度无关性,也不足以保证 TTS 能用于多组分聚合物体系。但是,研究表明,TTS 对许多相容性聚合物共混体系是适用的,如 PS/PPO^[38~40]、PS/PVME^[18, 19, 35, 41~44]、PMMA/PVDF^[39, 45, 46]、PS/PCHMA^[47]、PMMA/SAN^[46, 48, 49]、PMMA/ α -MSAN^[50~52]、PMMA/SMA^[36, 53]、PB/PI^[54]、HPB/DPB^[31]、PS/PMPS^[55]等。然而,TTS 却不适用于有些相容性聚合物共混体系,如 PMMA/PEO 体系^[56]。此外,TTS 往往不能适用于多相聚合物共混体系,这是由于温度改变对不同相的松弛时间的影响不同造成的。

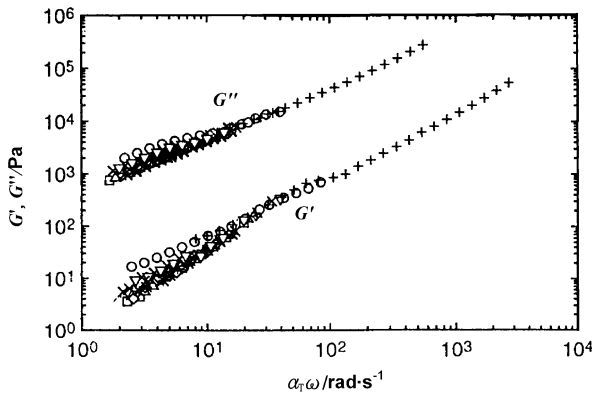


图 3 PS/PMPS(70/30)的时-温叠加主曲线

Figure 3 Master curves of time-temperature superposition for PS/PMPS(70/30) blends:
(□)120℃; (△)115℃; (◇)110℃; (*)105℃; (×)102℃; (▽)98℃; (○)94℃; (+)90℃。

参考温度为 102℃, a_T 为频率移动因子。

如上所述, TTS 适用于均相聚合物共混体系。如果体系发生了相分离, 在末端区域就会出现特殊的粘弹松弛行为, TTS 就不再适用了^[18, 22, 23, 31, 36, 52, 53, 55]。因此, 存在一个临界温度, 使得共混物在高于(LCST)或低于(UCST)此温度时, TTS 失效, 该临界温度称为 TTS 的失效温度。许多研究证实 TTS 的失效与相分离有着密切的关系, 失效温度与相分离温度是一致的^[17, 23, 35, 50, 52, 55]。重要的是, 失效温度不受分子量多分散性的影响。

Ajji 和 Stadler 等^[35, 42]研究了 PS/PVME 体系, 发现在多相区, TTS 失效, $\log G' \sim \log \omega$ 主曲线在低频下出现中间平台(Intermediate Plateau)。Ajji 等^[35]还发现在 PS/PVME 体系中 Han-曲线出现温度依赖性的临界温度稍微低于浊点。这表明即使在均相区也会有微小的浓度涨落发生^[19], 导致 TTS 在稍低于浊点的温度下失效。其它研究者也有类似的发现, 如 Kapnistos^[18]、Kim^[22]等。这些体系有个共同的特点, 那就是组分间存在较大的玻璃化温度差值。Zheng 等^[23, 52]发现在浊点温度以下, TTS 适用 PMMA/SAN 和 PMMA/ α -MSAN 体系, 而在临近和高于浊点时, TTS 不再适用, 这些体系在末端区的粘弹响应偏离经典的线性粘弹行为。Vlassopoulos 等^[55]根据 TTS 失效(如图 3 所示)获得了 PS/PMPs 体系(UCST)的流变学 Binodal 相图, 结果与浊点在实验误差范围内是吻合的。Han 认为用 DSC 或者 DMA 以单玻璃化温度判定的相容聚合物体系并不一定符合时-温叠加原理, 因为 DSC 和 DMA 均不能探测到尺寸小于 50nm 的微区(Microheterogeneity)的存在。这表明动态流变学方法能够比 DSC、DMA 和光散射(亚微米级)探测到更小尺度的相分离。

5 $G' \sim T$ 曲线与相行为的关系

对于嵌段共聚物, Chung^[57]、Gouinlock^[58]、Widmayer^[59]和 Bates^[60~62]等研究者在动态温度扫描测试中, 发现粘弹函数(G' 、 G'')在临近微相分离温度时出现非连续性, 特别是在低频区域。这些反常行为是因为在临近微相分离温度时存在松弛缓慢的浓度涨落。上述实验结果表明, 粘弹函数随温度出现非连续性肯定与体系相行为的变化有关。因此, 就可以用这一实验现象来确定多组分聚合物体系的相分离温度。

Kapnistos 等^[18]对 PS/PVME 体系进行了低频下的动态温度扫描测试, 如图 4 所示。结果表明: 在低温区(即均相区), G' 随着温度的上升而下降, 这是因温度与玻璃化温度间的距离增加使分子链的活动性(Mobility)增加所致; 当温度接近相分离温度时, G' 开始随着温度逐渐上升, 达到最大值后又开始下降。这是由于活动性和热力学力(浓度涨落)两种效应竞争的结果: 活动性增加降低 G' , 而浓度涨落对 G' 有额外的贡献^[63~65]。他们认为热力学力起主要作用的温区应与相分离有关, 并且把 $G' \sim T$ 曲线在此温区的拐点(即 dG'/dT 最大值点)所对应的温度作为流变相分离温度(T_{theo})。可喜的是, T_{theo} 与用光散射法测定的浊点吻合。另外, 其它粘

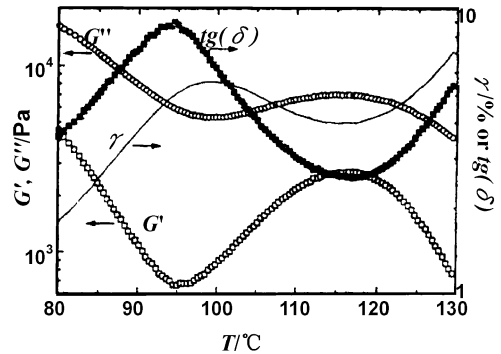


图 4 PS/PVME(40/60)体系的
动态温度扫描曲线

应力 $\tau = 1000 \text{ dyn/cm}^2$; 频率 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$;
升温速率为 0.1°C/min

Figure 4 Dynamic temperature sweep curves
of PS/PVME(40/60) blend, where stree
 $\tau = 1000 \text{ dyn/cm}^2$;
frequency
 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$, and the heating
rate is 0.1°C/min .

弹函数也有类似的行为。特别地, G'' 也对上述的分子链活动性和热力学之间的相互作用敏感, 但是敏感程度比 G' 要小得多, 这是因为体系中的浓度涨落具有弹性本质(Elastic Origin)^[64,65]。在嵌段共聚物体系中也获得了相似的实验结果^[66,67]。而 Chopra 等^[36,53]在对 SMA/PMMA 体系进行动态温度扫描测试时却发现: 储能模量 G' 开始随温度的升高而线性下降; 当温度接近相分离温度时, $G' \sim T$ 曲线却不出现拐点, 只是斜率开始明显下降, 如图 5 所示。Vlassopoulos 等研究者^[55]在研究 PS/PMPS 体系时也有类似的发现。Chopra^[36,53]等将 $G' \sim T$ 曲线斜率明显下降的起点所对应的温度作为体系的相分离温度, 结果与用浊度法测定的相分离温度吻合较好。还有 Jeon 等研究者^[54]发现 $G' \sim T$ 曲线斜率突变点所对应的温度 ($T_X(\omega)$) 具有频率依赖性; 频率越高, $T_X(\omega)$ 越高。他们将 $T_X(\omega)$ 外推至 $\omega=0\text{rad/s}$ 获得了 PB/PI 体系的相分离温度, 结果与浊点一致。

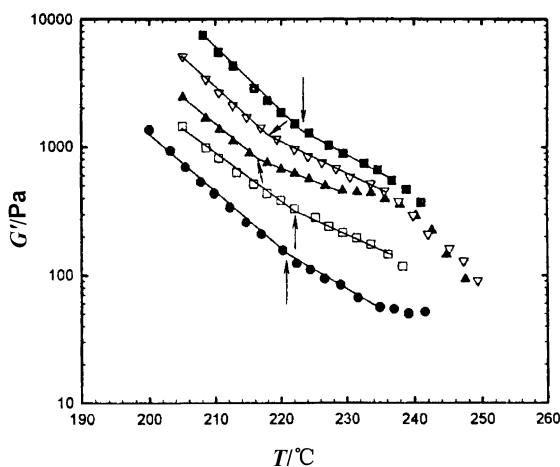


图 5 SMA/PMMA 体系的动态温度扫描曲线, 应变幅度 $\gamma=2\%$; 频率 $\omega=1\text{rad/s}$; 升温速率为 2°C/min 。

其中各曲线的组成分别为: (●) 25/75; (□) 40/60; (▲) 50/50; (▽) 60/40; (■) 75/25。

Figure 5 Dynamic temperature sweep curves for SMA/PMMA blends at various compositions, where strain amplitude $\gamma=2\%$, frequency $\omega=1\text{rad/s}$, and the heating rate is 2°C/min .

6 结语

目前, 多数研究者都以均聚物流变模型为基础来探索多组分聚合物体系的动态流变行为, 发现相容性多组分聚合物体系的流变行为一般可以用均聚物流变模型来描述, 非均相的存在使流变行为复杂化。特别是多相聚合物体系在长时松弛区域表现出特有的动态粘弹行为, 为用动态流变学方法研究多组分聚合物体系的相行为提供了理论依据。但是, 有些实验结果间还存在不一致性。如 Wu 发现 PEO/PMMA 体系符合时-温叠加原理^[68], 而 Colby 的结论却刚好相反^[56]。类似地, 对 PS/PVME 体系, Brekner 和 Han 的结论也不一致^[44,69]。尽管这方面的研究已经有十多年的历史, 但尚处于定性阶段, 有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Fower M E, Barlow J W, Paul D R. Polymer, 1987, 28, 1177.
- [2] Kim E, Kramer E J, Wu W C, et al. Polymer, 1994, 35, 5706.
- [3] Hsu W P. J Appl Polym Sci, 1999, 74, 2894.
- [4] Cameron N, Cowie J M G, Ferguson R, et al. Eur Polym J, 2002, 38, 597.

- [5] Wu G, Miura T, Asai S, et al. *Polymer*, 2001, 42; 3271.
- [6] Feng H, Ye C, Feng Z. *Polym J*, 1996, 28. 661.
- [7] Polios I S, Soliman M, Lee C, et al. *Macromolecules*, 1997, 30; 4470.
- [8] Spies C, Gehrke P. *Macromolecules*, 1997, 30. 1701.
- [9] Schafer R, Zimmermann J, Kressler J, et al. *Polymer*, 1997, 38; 3745.
- [10] Svoboda P, Ougizawa T, Inoue T, et al. *Macromolecules*, 1997, 30; 1973.
- [11] Floudas G, Pakula T, Fischer E W. *Acta Polym*, 1994, 45; 176.
- [12] Bates F S, Rosedale J A, Fredrickson G A. *J Chem Phys*, 1990, 92; 6255.
- [13] Hahn K, Schmitt B J, Kirsche M, et al. *Polymer*, 1992, 33; 5150.
- [14] Song M, Jiang B. *Polymer*, 1992, 33; 1445.
- [15] Maruta J, Ohnaga T, Inoue T. *Macromolecules*, 1993, 26; 6386.
- [16] Rojanapitayakorn P, Thongyai S, Higgins J S, et al. *Polymer*, 2001, 42; 3475.
- [17] Han C D, Kim J K. *Polymer*, 1993, 34; 2533.
- [18] Kapnistos M, Hinichs A, Vlassopoulos D, et al. *Macromolecules*, 1996, 29; 7155.
- [19] Aji A, Choplin L, et al. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1991, 29. 1573.
- [20] Kapnistos M, Vlassopoulos D, Anastasiadis S H. *Eur Phys Lett*, 1996, 34; 513.
- [21] Vlassopoulos D. *Rheol Acta*, 1996, 35; 556.
- [22] Kim J K, Lee H H, Han C D, et al. *Macromolecules*, 1998, 31; 8566.
- [23] Zheng Q, Du M, Yang B, et al. *Polymer*, 2001, 42; 5743.
- [24] de Gennes P G. *J Chem Phys*, 1980, 72; 4756.
- [25] Utracki L A. *Polymer Alloys and Blends*. New York; Carl Hanser, 1989, p131.
- [26] Utracki L A. *Polym Eng Sci*, 1983, 23. 602.
- [27] Yanovsky Y G. *Polymer Rheology: Theory and Practice*. London; Chapman & Hall, 1993, p112.
- [28] 郑强,赵铁军.材料研究学报,1998,12;225.
- [29] Han C D, Lem K W. *Polym Eng Rev*, 1982, 2; 135.
- [30] Masuda T, Takigawa T, Kojima T, et al. *J Rheol*, 1989, 33; 469.
- [31] Nesarikar A R. *Macromolecules*, 1995, 28; 7202.
- [32] Han C D, Yang H H. *J Appl Polym Sci*, 1987, 33; 1199.
- [33] Han C D, Baek D H, Kim J K, et al. *Macromolecules*, 1995, 28; 5043.
- [34] Vinckier I, Laun H M. *Rheol Acta*, 1999, 38; 272.
- [35] Aji A, Prud'homme R E. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1988, 26; 2279.
- [36] Chopra D, Kontopoulou M, Vlassopoulos D, et al. *Rheol Acta*, 2002, 41; 10.
- [37] Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York; Wiley, 1980, p56.
- [38] Prest W M, Porter R S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1972, 10; 1639.
- [39] Han C D, Chung C I. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30, 4431.
- [40] Stadler R, Araujo M A. *Makromol Chem Makromol Symp*, 1990, 38; 243.
- [41] Stadler R, Freitas L, Krieger V, et al. *Polymer*, 1988, 29; 1643.
- [42] Mani S, Malone M F, Winter H H. *J Rheol*, 1992, 36; 1625.
- [43] Takahashi Y, Suzuki H, Nakagawa Y, et al. *Polym Inter*, 1994, 34; 327.
- [44] Brekner M, Cantow H, Schneider H. *Polym Bull*, 1985, 14; 17.
- [45] Wu S. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1987, 25; 557.
- [46] Yang H H, Han C D, Kim J K. *Polymer*, 1994, 35; 1503.
- [47] Friedrich C, Schwarzwald C, Riemann R-E. *Polymer*, 1996, 37; 2499.
- [48] Aoki Y, Tanaka T. *Macromolecules*, 1999, 32; 8560.
- [49] Pathak J A, Colby R H, Stadler R, et al. *Macromolecules*, 1998, 31; 8988.
- [50] Zheng Q, Araki O, Takahashi M, et al. *Polym Preprints, Japan*, 1994, 43; 1024.

- [51] Zheng Q, Araki O, Masuda T. *Chem J Chinese Universities*, 1998, 19, 1329.
- [52] Zheng Q, Takahashi M, Masuda T. *Chem J Chinese Universities*, 1999, 20, 969.
- [53] Chopra D, Vlassopoulos D. *J Rheol*, 1998, 42, 1227.
- [54] Jeon H S, Nakatani A I, Han C C, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 9732.
- [55] Vlassopoulos D, Koumoutsakos A, Anastasiadis S H. *J Rheol*, 1997, 41, 739.
- [56] Colby R H. *Polymer*, 1989, 30, 1275.
- [57] Chung C I, Griesbach, Young L. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1980, 18, 1237.
- [58] Gouinlock E, Porter R S. *Polym Eng Sci*, 1977, 17, 534.
- [59] Widmayer J M, Meyer G C. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1980, 18, 2217.
- [60] Bates F S. *Macromolecules*, 1984, 17, 2607.
- [61] Bates F S. *Macromolecules*, 1985, 18, 525.
- [62] Bates F S, Hartney M A. *Macromolecules*, 1985, 18, 2478.
- [63] Kim J, Han C D. *Macromolecules*, 1989, 22, 383.
- [64] Fredrickson G H, Larson R G. *J Chem Phys*, 1987, 86, 1553.
- [65] Fredrickson G H, Larson R G. *Macromolecules*, 1987, 20, 1897.
- [66] Wolf B A. *Macromolecules*, 1984, 17, 615.
- [67] Horst R, Wolf B A. *Macromolecules*, 1993, 26, 5676.
- [68] Wu S H. *Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1987, 25, 2511.
- [69] Han C D, Kim J K. *Macromolecules*, 1989, 22, 4292.

Relationship between the Dynamic Rheological Behavior of Multi-component Polymer Systems and their Phase Behavior

JIANG Su-jun^{1,2}, JIA Xiang-ming¹, LI Guang-xian^{1,*}, CHEN Da-hua²

(1. *College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(2. *Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China*)

Abstract: There exist unavoidable drawbacks in the common methods to explore the phase behavior of multi-component polymer systems. Instead, the dynamic rheology research in this field has unique advantages over those methods. This methodology is theoretically based on the fact that, for the multi-component polymer systems exhibiting critical phase behavior (LCST, UCST) or micro-phase separation, their dynamic rheological response under the small strain condition is very sensitive to the formation and evolution of the morphology and structure during the phase separation process, and the presence of the heterogeneous structure leads to the different viscoelastic relaxation behavior from the corresponding homogeneous counterparts in the long time relaxation region. That is, it deviates from the classical linear viscoelastic theoretical models by the enhanced elasticity, much longer relaxation time and breakdown of time-temperature superposition principle (TTS). The advances in studies on the phase behavior of multi-component polymer systems by such dynamic rheology methods as Hah plot, Cole-Cole plot, breakdown of TTS and $G' \sim T$ plot were reviewed in this paper.

Key words: Multi-component polymer systems; Phase behavior; Long time relaxation region; Dynamic rheological behavior