

支化聚合物的熔体流变特性^{*}

卢红斌, 杨玉良^{*}

(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: 从支化聚合物的流变特性表征以及分子结构和温度对其流变行为的影响三个方面综述了支化聚合物的流变特性。长链支化结构明显延缓了整个高分子的松弛过程, 这集中表现在剪切条件下的应变软化和拉伸条件下的应变硬化, 而且, 长链支化使得时-温等效原理不再有效, 对温度的依赖性也表现出一定的复杂性。改进蛇行理论和耦合模型可以解释部分实验结果, 但又都存在不足。因此, 对于支化聚合物独特的流变行为, 还需进一步的深入研究。

关键词: 支化聚合物; 熔体流变学; 末端松弛; 应变硬化

高分子熔体的流变行为是由其长链分子的拓扑结构决定的^[1,2]。当高分子主链上引入一定数量和长度的支链后, 其粘弹性质与线形高分子会有明显不同^[3-9]。长链支化聚合物剪切条件下会表现出与线形高分子类似的应变软化, 但由于支链的限制将有更长的末端松弛时间, 并在拉伸条件下表现出与线形高分子完全不同的应变硬化松弛过程。支化对聚合物粘弹性质的影响, 无论对工业界还是科学研究都是一个十分重要和基础的课题。近年来的一系列研究表明: 一方面通过引入相同或相似结构单元的长支链可以明显提高聚合物的熔体强度(这对于熔融纺丝、吹膜等熔体拉伸加工过程是十分有利的)^[3-5,7-9]; 另一方面也可以通过含有特征官能团支链的引入对聚合物进行改性, 提高其光学、热学和力学性能^[10-12]。目前, 随着控制聚合反应和机理研究的进一步深入, 人们已能够直接得到各种具有明确拓扑结构的支化聚合物, 如梳形^[3]、星形^[4-7]、H形聚合物^[18]等, 这对支化聚合物流变学的深入研究与探索起了极大的推动作用。

本文将从支化聚合物流变特性表征、高分子拓扑结构和温度的影响几个方面综述支化聚合物熔体流变行为的特性和研究进展。

1 支化聚合物流变特性的表征

动态剪切实验中, 线形高分子的模量-频率曲线主要包括两个区域^[19]: 橡胶平台区和末端区。前者反映了与缠结相联系的松弛过程, 是链段运动的结果, 后者则反映了整个高分子的松弛过程。当高分子主链上引入一定数量和长度的支链后, 由于支链松弛过程的参与, 其末端松弛时间($\tau_{\max}$)将会明显长于分子量相同的线形分子, 平台区的频率范围也会因此而加宽^[20-25]。链段松弛过程不受支链数目和长度的影响, 通常线形和支化聚合物的链段松弛过程在高频区会收敛于同一个平台模量, 因此, 在研究支化聚合物流变行为时, 人们往往更关心频率低于平台区的松弛过程——末端松弛过程^[15,16,26]。

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。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

末端松弛时间($\tau_{\max}$)是与聚合物分子结构密切相关的最重要的流变参数之一,通常可以定义为损耗模量最大值时频率的倒数^[27],即 $\tau_{\max} = 1/\omega_{dG''/d\omega=0}$,对于单分散聚合物近似有^[28]

$$\tau_{\max} = \eta_0 / G_N^0 \tag{1}$$

其中, η_0 是零切粘度(也称之为末端粘度), G_N^0 是平台模量。另一个特征时间是 G' 和 G'' 在低频区外推交叉点对应的频率的倒数,它与末端松弛时间有同样的温度和聚合物分子结构依赖性,有时二者是可以通用的。如果将末端松弛时间用链段松弛时间进行归一化,可使它不受温度的影响,使用起来有时可能更方便一些^[14]。

零切粘度 η_0 和稳态柔量 J_e^0 是另外两个常用来表征聚物流变特性的重要参数,可分别通过储存模量和损耗模量曲线外推至低频得到^[29,30] :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \tag{2a}$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{[G''(\omega)]^2} \tag{2b}$$

支化聚合物由于其较小的流体学体积(均方旋转半径小于线形高分子), η_0 通常小于相应的线形高分子,特别是长链支化聚合物不再服从 $\eta_0 \sim M^{3/4}$ 的幂律关系,而且 η_0 和 M_w 之间也无明显的相关性,因此,单纯考察 η_0 对 M_w 的依赖性是没有意义的,只有当引入支化系数 g 后($g = ([\eta]_b / [\eta]_l)^2$, $[\eta]$ 是特性粘度,下标 b 和 l 分别指支化和线形聚合物), $\lg \eta_0$ 和 $\lg(gM_w)$ 之间才会显示出较好的线性关系^[19]。Berry、Graessley 和 Roovers 等得出星形支化聚合物的 η_0 和 J_e^0 应服从如下关系^[31~33]

$$\eta_0 = K_b \exp(\gamma M_a / M_e) \tag{3a}$$

$$J_e^0 = K'_b M / \rho RT \tag{3b}$$

M 表示分子量,下标 a 和 e 分别表示支链和两缠结点之间的链段, ρ 是质量密度, R 和 T 分别是普适气体常数和温度, K_b 、 K'_b 和 γ 均是常数。

拉伸过程中支化聚合物的粘弹行为通常可以在恒定温度和应变速率条件下测量瞬态拉伸粘度(η^+)随时间的变化来表征。进行单轴拉伸时, $\eta^+ = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \dot{\epsilon}$, 这里 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ 是单轴拉伸时的法向应力差,也就是样品单位截面积上施加的力, $\dot{\epsilon}$ 是应变速率。图 1 是 Meissner 给出的支化 LDPE 在单轴拉伸和剪切时的一个经典松弛图谱^[34], 从中可以清楚地观察到 LDPE 拉伸条件下的应变硬化行为,即在非线性区域里不同应变速率下瞬态拉伸粘度随时间而迅速升高。

瞬态拉伸粘度和零切粘度之间的关系,对于线性高分子而言是服从 Trouton 规则的^[30], 即 $\eta^+ = 3\eta_0$, Femi 等报道无规支化聚苯乙烯在小应

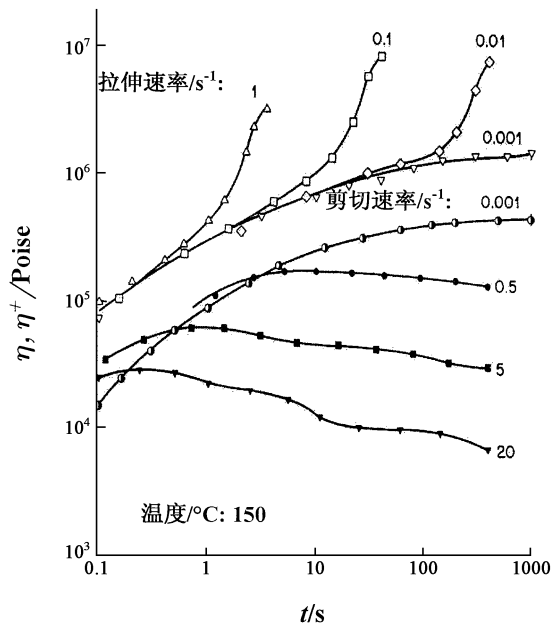


图 1 Meissner 得到的支化 LDPE 在剪切和拉伸流动下的实验结果^[34]

η 是剪切粘度, η^+ 是瞬态拉伸粘度, t 表示时间

变时的拉伸流动行为也服从上述规则^[39], 然而他们讨论的无规支化聚苯乙烯的支链长度 $M_b/M_e < 7.8$, 是否能将此结论应用于所有支化聚合物还有待进一步证实, 特别是对于长支链聚合物。

由于线性和非线性粘弹性之间的明显差异(即瞬态粘度随时间而变化), 简单的时-温叠加原理是无法将不同温度下的拉伸数据叠加成一条叠合曲线(master curve)的^[36,37]。原因主要是瞬态拉伸粘度即取决于时间和温度, 也受应变速率的影响。为此, 必须知道聚合物非线性行为的本构方程。一些基于连续介质和分子理论的本构方程已经由 Larson 做了很好的总结^[38], 其中一个有着广泛应用的 Wagner 形式本构方程保留着 Boltzmann 叠加原理单一的积分形式, 并且假设非线性应力松弛模量 $G(t, \gamma)$ 可以被分解成时间依赖的线性应力松弛模量 $G(t)$ 和非线性函数 h , 那么对于在温度 T_0 、时间 t_0 和应变速率 ϵ_0 时的拉伸流动, 可以写出如下形式的本构方程^[39]

$$\sigma(t_0, T_0, \epsilon_0) = \epsilon_0 \int_0^{t_0} h(\epsilon_0 t) G(t, T_0) \Gamma(\epsilon_0, t) dt \quad (4)$$

这里 $\Gamma_0(\epsilon_0, t)$ 是有限应变张量, 并且 $\Gamma_0(\epsilon_0, t) = [2\exp(2\epsilon_0 t) + \exp(-\epsilon_0 t)]$ 。上式说明在非线性拉伸流动中同样可以应用一种扩展的时温叠加原理。实际上, 非线性函数 h 只与无量纲参数 $\epsilon_0 t$ 有关, 令 $\epsilon_1 = \epsilon_0/a_T$, $t_1 = t_0/a_T$, 则可以得出如下关系

$$\sigma(t_0, T_0, \epsilon_0) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho_1 T_1} \sigma(t_1, T_1, \epsilon_1) \quad (5)$$

a_T 是与温度有关的移动因子。上式表明如果将时间和应变速率的影响并入移动因子 a_T 后, 不同温度下测量得到的瞬态拉伸粘度随时间的变化就可以合并成一条单一的叠加曲线(master curve)。然而, 由于瞬态粘度是时间、温度和应变速率的函数, 这样的移动因子是不能象线性粘弹谱一样得到的。如果要把两条粘弹曲线叠加在一起, 需要知道下一条瞬态粘度-时间曲线应在多大应变速率下测量, 这可以用线性剪切实验中的移动因子来确定, 这样得到的一组不同温度和应变速率下的拉伸粘弹谱就可以用类似传统的线性剪切粘弹谱的叠加方法来得到一条在某个参考温度下的叠加曲线, 图 2 是 Dino Ferri 得到的无规支化 PS 在参考应变速率 $1s^{-1}$ 和参考温度 $170^\circ C$ 下的叠加曲线^[39]。

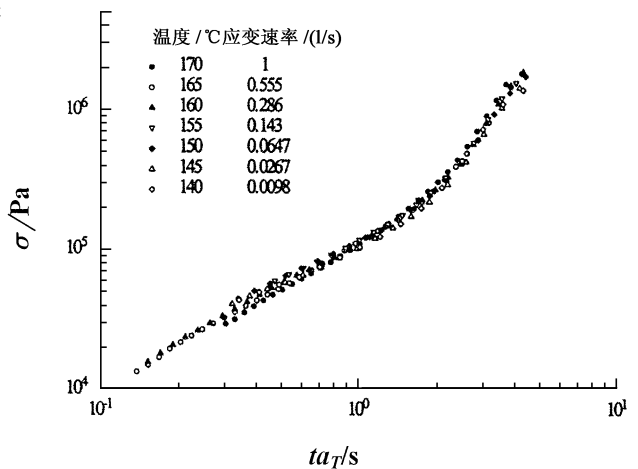


图 2 无规支化 PS 拉伸应力的叠加曲线(master curves)^[39]

2 分子结构的影响

分子结构对支化聚物流变行为具有决定性的影响。对于支链与主链具有相同结构的支化聚合物而言, 随支链分子量的增加, 支化聚合物的 τ_{max} 显著增大, 支链对支化聚合物末端松弛过程的影响要明显强于线形高分子的链长增加对其松弛过程的影响。在低于支链数目/支化密度某个临界值的范围内, 末端松弛时间对支链长度的这种依赖性独立于支链数目/支化密度的, 这与理论模拟和一些低支链数目/支化密度的实验结果是一致的^[15, 16, 18, 21, 39-41]。

然而,当支化密度超过该临界值以后,聚合物的整个松弛过程将发生显著变化。Pakula 和 Roovers^[14]等在研究多臂星形聚异戊二烯和聚丁二烯时发现,当星臂数目超过 64 时,橡胶平台和末端区之间的转变不再是一个单一的松弛过程,整个松弛过程需要用三个松弛时间来表征,链段松弛时间、星臂支链的松弛时间以及末端松弛时间,并且,随着支链数目的增加,支链松弛和末端松弛就区分得愈加明显。类似情况在树枝状聚苯乙烯的流变行为中也有报道^[42],随着超支化结构的不断形成,支链松弛过程在动态粘弹谱上的反映也越趋明显,然而,它们的支链松弛机理可能存在一定差异,超支化结构对于延缓整个分子松弛过程的程度似乎要比星形支化结构更加显著和有效。

当引入与主链结构不同的支链来改性聚合物时,这类支化体系的流变松弛行为与前述体系(主链与支链有相同结构单元)会存在一定差异。对于支链液晶聚合物体系,它们的流变行为会因为液晶的有序排列而表现出某种特征行为。根据 Doi 的预测,处于各向同性相中的液晶基元的运动会由于邻近基元的“笼蔽效应”而严重受阻,而向列相中液晶基元间的有序排列使得“笼子”膨胀,增大了基元旋转扩散的可能性,因而,在发生各向同性—向列相转变时,体系粘度会降低^[43]。但令人奇怪的是,早期的流变学研究似乎并没有探测到这种液晶支链给聚合物力学松弛所带来的影响,这些实验结果使人们得出^[44~46],支链液晶聚合物的熔体流变行为主要取决于柔性主链,当温度改变,聚合物发生各向同性相—向列相转变的时候,体系粘度是连续变化的,即这种支链的有序排列不会改变聚合物的粘弹性质。Zental 和 Wu^[45]在研究了具有不同液晶支链长度和不同末端基团的支化聚合物体系后也得到了类似的结论:剪切力场作用不会造成液晶相的有序排列。

明确反映出液晶支链对支化聚物流变松弛行为影响的报道来自 Kornfield 研究组的结果。与早期的研究结果不同,他们得出^[47,48],在各向同性相—向列相转变时的动态模量变化是不连续的,体系的粘弹行为具有明显的频率依赖性,只有在临界频率以下,粘弹性质对于各向同性相—向列相转变以及向列相液晶单元的取向排列才是敏感的。同时,他们通过流变光学实验也观察到,力场能够诱发向列相单元的宏观取向排列,而且这种取向也伴随着动态模量的降低。模量降低对于高分子量体系是十分显著的,但对于低分子量体系而言,处于各向同性相和向列相时的流变行为几乎是相同的。流变行为对于分子量的依赖性反映了链缠结效应的影响,高分子量体系在向列相时平台模量的降低则表明了此时的高分子链有更大的有效蛇行管道直径以及横向运动空间^[48]。

如果支链的空间位阻增大,例如在主链上引入树枝状结构的支链(branches with dendritic structure)时,那么,高分子链在松弛过程中将会受到更大的蛇行阻力,因而可能会表现出更加缓慢的松弛行为。然而,遗憾的是,目前这类支化聚物流变学的研究报道还十分有限。在最近的工作中, Jahromi^[49]研究了含有聚醚支链的聚氨酯的流变行为。这种分子水平上完全均相的支化体系表现出了典型的牛顿行为,并且是热流变简单的,即时—温叠加原理可以有效地将不同温度下得到的流变曲线叠加起来。但是,尽管这种聚醚支链具有树枝状结构,却并没有观察到长链支化聚合物中常见的支链阻尼效应,相比较之下,树枝状支链对于聚氨酯主链分子间相互作用的屏蔽效应却有所体现,即体积更大的聚醚支链能够更有效地屏蔽聚氨酯主链间相互作用,从而使得其复合粘度的下降更为显著。由于这些支化聚合物较低的分子量(无法形成缠结)和较宽的分子量分布,目前的实验结果还无法使人们对含有这类支化结构的聚合物体系形成一种较为全面的认识。

3 温度的影响

支化聚物流变行为的温度依赖性同样是和其分子的拓扑结构密切相关的^[50]。对于支链长度和支化密度都较低的支化聚合物,其流变行为与线形聚合物类似,是热流变简单的,即时—温叠

加可以精确地完成,粘度的温度系数也不依赖于聚合物分子量^[3,28,33]。然而,支化对聚合物流变行为温度依赖性的影响是明显的^[30],这从表 1 所列几种典型商业聚合物的粘流活化能数据中即可看出,短支链 PE 的粘流活化能比线形 PE 高 5kJ/mol,高甲基支链含量的 PP 的活化能比线形 PE 高 15kJ/mol,长支链 LDPE 的活化能比线形 PE 增加了 30kJ/mol,而有苯环侧基的 PS 有高达 100kJ/mol 的活化能,对温度非常敏感,这表明增加支链长度和空间位阻均会提高聚合物熔体粘度(η_0)对温度的敏感性。Shirayama 等报道聚 α -烯烃的粘流活化能当支链为 4 个碳时达到最大值,当有 6 个以上碳的支链时反而有低的活化能,低限是 18kJ/mol,这与已有的实验结果是一致的^[19]。

表 1 几种典型聚合物的粘流活化能^[19]

聚合物	HDPE	线形 LDPE	长支链 LDPE	PP	PS
粘流活化能(kJ/mol)	25	30	55	40	100

活化能随着支链长度的增加表现出先增加、后降低、中间经过一个最大值的现象表明,摩擦系数和自由体积随支链长度增加而增加,在达到最大活化能后,自由体积是主要因素。Bersted^[51]报道 LDPE 的粘流活化能随着长支链的数目增加而增加,而且当分子量固定时,牛顿粘度有最大值。长支链不仅产生更多的缠结,也降低了高分子链的流体力学体积,这表明可能有两个竞争机制的存在:缠结限制流动,而流体力学体积降低则减小了摩擦系数^[19]。

带有能形成足够缠结支链的支化聚合物的流变行为通常是热流变复杂的。这种复杂性不仅表现在时-温叠加原理的失败和粘度的温度系数不再独立于分子量(而是与支链的长度和支化密度有关),而且也表现在对于不同种类的支化聚合物,其末端松弛过程也有相当大的差别^[34,52]。对于长链支化聚丙烯(PP)和星形聚异戊二烯(PIP)等来说,其粘弹行为的温度依赖性要明显比相应线形聚合物粘弹行为的温度依赖性更强,而星形支化和线形聚异丁烯(PIB)的粘弹行为却具有相同的温度依赖性^[52~57]。

评价聚合物粘弹行为的温度依赖性有各种方法。 η_0 和其它粘弹函数如 $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ 和 $\tan \delta(\omega)$ 有相同的温度依赖性,然而,这些结果可能对实验过程中的扭矩误差是敏感的,它们本身随温度而变,这可以通过研究末端松弛时间的温度依赖性来避免,它与上述粘弹函数具有同样的温度依赖性,并且服从 Vogel-Fulcher 方程^[57]

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \tag{6}$$

式中 τ_0 是常数; T_0 是理想玻璃化温度(粘度发散时的温度); B 称之为表观粘流活化能。对于长链支化聚丙烯(PP)、聚异戊二烯(PIP)、氢化聚异戊二烯(HPIP)、聚丁二烯(PB)、氢化聚丁二烯(HPB)等,实验上已经观察到支化聚合物比线形聚合物对温度更为敏感^[30,52,53,57~59]。

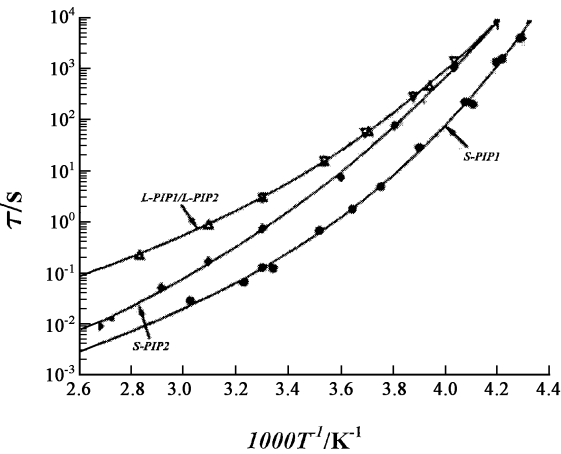


图 3 线形 PIP(L-PIP1 和星形 L-PIP2) 和星形 L-PIP(S-PIP1 和 S-PIP2) 的末端松弛时间随温度倒数的变化^[51]
L-PIP1: $M_w = 145\text{kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.06$; L-PIP2: $M_w = 357\text{kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.08$ S-PIP1: $M_w = 342\text{kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.10$, $M_a/M_e = 18$ S-PIP2: $M_w = 854\text{kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.10$, $M_a/M_e = 44$

图3是两种线形和两种星形PIP的松弛时间对温度的依赖性,支化PIP松弛时间对温度更强的依赖性能够被清晰地观察到^[57]。

Graessley^[52]认为,支化和线形聚合物对温度不同的依赖性主要是由于支链需要通过等同长度涨落回缩进入构象限制的管道中去,这样的回缩将产生更加紧凑的瞬态结构,这意味着体系中旁式构象的比例要高于平衡时的反式构象比例。一般而言,旁式构象比反式构象有更高的能量,因此导致末端松弛时间的活化阈值升高,并且预测这样的活化阈值 E_a 满足下式

$$E_a = \Delta \frac{M_a}{M_e} \quad (7)$$

比例常数 Δ 依赖于化学结构,反映了旁式和反式的能量差。支化引起的过量的活化能将与键构象的相对能量有关,后者可以从特性粘度的温度依赖性或分子链尺寸的温度系数 κ 进行估算: $\kappa \equiv \ln \langle r^2 \rangle / \ln T$, $\langle r^2 \rangle$ 是分子链的均方末端矩。基于这样一种理解,前面讨论的支化PP、HPIP、PB、HPB等对温度更强的敏感性可以得到很好解释,而且,对于聚异丁烯来说,热弹性测试表明其 κ 几乎可以忽略($< 10^{-4}$),这意味着旁式和反式构象能几乎是相等的($\Delta = 0$),因此,支化和线形聚异丁烯的流变行为应该有相同的温度依赖性时,对此,Santangelo^[60]等已经给出了相应的实验结果证实。

然而,在研究PIP流变行为的温度依赖性时,上述观点出现了偏差。因为,PIP的旁式和反式构象具有相同的能量,但实验中却也观测到了更强的温度依赖性。在描述聚合物粘弹性质的温度依赖性时,耦合模型提出了一种更加粗线条化的理论:用一个耦合参数 n 来描述系统的动力学, n 值大小与高分子周围的拓扑限制有关。一些研究表明,单分散柔性、线形高分子具有相同的 n 值($n = 0.4$)^[60],但对于支化聚合物而言,耦合参数 n 应该由于更严重的缠结限制而增加,并且支化和线形聚合物松弛过程的活化能与 n 之间满足下式^[57]

$$\frac{E_{\text{branch}}}{E_{\text{linear}}} = \frac{1 - n_{\text{linear}}}{1 - n_{\text{branch}}} \quad (8)$$

方程(8)意味着支化聚合物的温度依赖性总是强于线形聚合物,即支化样品必然导致一个更大的表现活化能值,但这似乎又无法解释支化和线形聚异丁烯对温度具有同样依赖性的流变特性^[63]。显然,关于支化聚合物粘弹行为温度依赖性的理解,目前还没有一个完整的理论能够合理解释人们已经观测到的实验现象,这方面还有待于进一步的深入研究。

4 结束语

与线形高分子不同,支化高分子熔体是热流变复杂的,其流变学特性主要表现在:(1)支化减小了高分子的流体力学体积,降低了零切粘度,支链松弛过程的加入使得整个高分子的末端松弛时间延长;(2)长链支化聚合物在拉伸过程中会表现出明显的应变硬化,并使得时-温叠加原理不再有效;(3)支化高分子的拓扑结构对其整个松弛过程有显著的影响,支化密度和支链长度存在临界值,超过此临界值,支链松弛过程将会清晰地反映在动态粘弹谱上;(4)支化聚合物流变行为的温度依赖性复杂的,多数支化聚合物的流变行为比相应线形聚合物有更强的温度依赖性,但也有些支化聚合物和其相应线形高分子具有同样的温度依赖性,如聚异丁烯。

支化聚合物的熔体流变行为是丰富且又复杂的,这使得人们对于它的认识和理解还有许多方面需要进一步完善和发展,概括起来,有如下几个方面:

(1)进一步明确支化高分子拓扑结构对其流变松弛行为的影响,包括多臂星形、超支化结构的影响等,建立相应的分子松弛理论;

- (2) 进一步明确不同种类支化高分子和不同拓扑结构支化高分子粘弹行为的温度依赖性;
- (3) 研究用于接枝改性目的的、含有不同类型支链的支化聚合物的熔体流变行为, 如含有刚性、半刚性支链的柔性链、含有极性支链和非极性主链高分子等;
- (4) 反应接枝过程中的化学流变行为研究等。

参考文献:

- [1] Larson R G. The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, 1999, Chapter 3.
- [2] Graessley W W. Adv Polym Sci, 1982, 47: 67.
- [3] Pearson S D, Helfand E. Macromolecules, 1984, 17: 888.
- [4] Bishko G, McLeish T C B, Harlen O G. Physical Review Letters, 1997, 79(12): 2352.
- [5] McLeish T C B, Milner S T. Adv Polym Sci, 1999, 143: 195.
- [6] Macosko C W. Rheology: Principles, Measurements and Applications, Wiley-VCH, Inc, 1994, Chapter 11.
- [7] Saito J, Kawazoe S, Kikukawa S. US, 5416169, 1995.
- [8] Janssen K J G, Rademaker A G, Renkema J, Verweij D P. US, 6084030, 2000.
- [9] Roberts D T, Coe W S. US, 5955547, 1999.
- [10] Mishina M K, Kobayashi S. Star and Hyperbranched Polymers, Marcel Dekker, 1999.
- [11] Hadjichristidis N, Pispas S, Pitsikalis M, Iatrou H, Vlahos C. Adv Polym Sci, 1999, 142: 71.
- [12] 德尼古拉 A J, 史密斯 J A, 佛罗尼 M. 中国专利 CN 1105033A, 1994.
- [13] Yurasova T A, McLeish T C B, Senenov A N. Macromolecules, 1994, 27: 7205.
- [14] Pakula T, Vlassopoulos D, Fytas G, Roovers J. Macromolecules, 1998, 31: 8931.
- [15] Milner S T, McLeish T C B. Macromolecules, 1997, 30: 2159.
- [16] Ball R C, McLeish T C B. Macromolecules, 1989, 22: 1911.
- [17] Phillies G D J. J Chem Phys, 1999, 111(17): 8144.
- [18] McLeish T C B, Allgaier J, et al. Macromolecules, 1999, 32: 6734.
- [19] Rohn C L. Analytical Polymer Rhology, Chapman & Hall, London, 1993, Chapter 8.
- [20] Kurzbeck S, Oster F, Munstedt H, Nguyen Q T, Gensler R. J Rheol, 1999, 43(2): 359.
- [21] Inkson J N, McLeish B C T, Harlen G O, Groves J D. J Rheol, 1999, 43(4): 873.
- [22] Vrentas S J, Vrentas M C, Venetus C D. Rheol Acta, 1993, 32: 74.
- [23] Yan D, Wang W-J, Xhu S. Polymer, 1999, 40: 1737.
- [24] Samurkas T, Larson G R, Dealy M J. J Rheol, 1989, 33(4): 559.
- [25] Masuda T, Ohta Y, Onogi S. Macromolecules, 1986, 19: 2524.
- [26] McLeish T C B. Phys World 1995, 3: 32; McLeish T C B. in Chemical Technology: Introduction and Fundamentals, Bouchev D, Rouvray D H, Ed, Springer, New York, 1998; McLeish T C B, Ed, Theoretical Challenges in the Dynamics of Complex Fluids, NATOASI Series E, Kluwer, New York, 1997, Vol. 399.
- [27] Roovers J. J Non-Cryst Solids, 1991, 793: 131.
- [28] Raju V R, Menezes E V, Marin G, Graessley W W, Fetters L J. Macromolecules, 1981, 14: 1668.
- [29] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers (3rd ed.), Wiley, New York, 1980.
- [30] Carella J M, Gotro J T, Graessley W W. Macromolecules, 1986, 19: 659.
- [31] Berry G C, Fox T G. Adv Polym Sci, 1968, 5: 261.
- [32] Graessley W W. Acc Chem Res, 1977, 19: 332.
- [33] Graessley W W, Roovers J. Macromolecules, 1979, 12: 959.
- [34] Meissner J. Pure Appl Chem, 1975, 42: 551.
- [35] Ferri D, Lomellini P. J Rheol, 1999, 43(6): 1355.
- [36] Muller R, Froelich D. Polymer, 1985, 26: 1477.
- [37] Munstedt H, Laun H M. Rheol Acta 1979, 18: 492.

- [38] Larson R G. Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions. Butterworths, Boston, 1988.
- [39] Hingmann R, Marczinke B L. J Rheol, 1994, 38(3): 573.
- [40] Kaschagen L J, Macosko C W. J Rheol, 1996, 40(4): 689.
- [41] Kurzbeck S, Oster F, Munstedt H. J Rheol, 1999, 43(2): 359.
- [42] Hempenius M A, Zoetelief W F, Gauthier M, Moller M. Macromolecules, 1998, 31: 2299.
- [43] Doi M, Edwards S F. The Theory of Polymer Dynamics, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [44] Fabre P, Veyasie M. Mol Cryst Liq Cryst Lett, 1987, 4: 99.
- [45] Zentel R, Wu J. Makromol Chem, 1986, 187: 1727.
- [46] Pakula T, Zentel R. Makromol Chem, 1991, 192: 2401.
- [47] Kannan R M, Kornfield J A, Schwenk N, et al. Macromolecules, 1993, 26: 2050.
- [48] Rubin S F, Kannan R M, Kornfield J A, et al. Macromolecules, 1995, 28: 3521.
- [49] Jahromi S, Palmen J H M, Steeman P A M. Macromolecules, 2000, 33: 577.
- [50] Roovers J, Graessley W W. Macromolecules, 1981, 14: 766.
- [51] Bersted B H. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 3751.
- [52] Graessley W W. Macromolecules, 1982, 15: 1164.
- [53] Fetters L J, Kiss A D, Pearson D S, Quack G F, Vitus F J. Macromolecules, 1993, 26: 647.
- [54] Roland C M. Macromolecules, 1992, 25: 7031.
- [55] Boese D, Kremer K, Fetters L J. Polymer, 1990, 31: 1831.
- [56] Boses D, Kremer F. Macromolecules, 1990, 23: 829.
- [57] Bero C A, Roland C M. Macromolecules, 1996, 29: 1562.
- [58] Gotro J T, Graessley W W. Macromolecules, 1984, 17: 2726.
- [59] Raju V R, Radhapudy H, Graessley W W. J Polym Sci, Polym Phys, 1979, 17: 1223.
- [60] Santangelo P G, Ngai K L, Roland C M. Macromolecules, 1993, 26: 2682.
- [61] Ngai K L, Roland C M. Macromolecules, 1993, 26: 6824.
- [62] Santangelo P G, Ngai K L, Roland C M. Polymer 1998, 39(3): 681.

Rheological Characteristics of Branched Polymer Melts

LU Hong-bin, YANG Yu-liang

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

Abstract: The rheological characteristics of branched polymers, as well as the effects of molecular structure and temperature on them, were reviewed in this paper. The molecular structure with long branches distinctly slows the relaxation process of macromolecules, which have been observed from their shear-softening and the elongation-hardening behaviors. Furthermore, the time-temperature superposition principle was reported invalid in this case, and the temperature dependence of rheological behaviors also displayed certain complexity. Although the modified reptation theory and the coupling model were able to explain some experimental results, the defects of them could exist. As a consequence, the rheological behaviors of branched polymers still need to be further understood by some systematic investigations.

Key words: Branched polymers; Melt rheology; Terminal relaxation; Strain-hardening