中国科学 B 辑: 化学
2007 年 第 37 卷 第 6 期: 515~524
http://www.scichina.com

《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

高分子复杂体系的结构与流变行为

郑 强[①②*] 左 敏[③]

(① 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027; ② 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027;
③ 香港科技大学化学工程学系, 香港九龙清水湾)

摘要 流变学测试对非均相体系的结构变化具有敏感响应, 被认为是表征多相/多组分聚合物体系结构与性能极为有效的方法. 本文主要依据作者及其合作者的工作, 对近年来围绕非均相体系形态结构与流变响应所开展研究的最新结果进行了总结和评述, 涉及 LCST 型高分子共混体系的相形态与黏弹松弛、嵌段共聚物的微结构与线性/非线性黏弹行为、聚烯烃剪切诱导结晶时间尺度与流变响应、填充聚合物体系的结构性能和流变行为. 对多相/多组分高分子共混体系形态结构演变的特征流变响应的充分认识, 将有助于优化非均相体系的形态结构与最终力学性能.

关键词 非均相高分子体系 形态结构 流变性质 黏弹松弛

1 引言

共混改性对于获得优异综合性能的高分子材料、改善加工性能、降低生产成本, 都具有重要的意义. 正是由于学术研究和工业应用上的需要, 大多数高分子材料不再是均一(匀)体系, 而是由共混得到的多相/多组分复杂体系. 此类高分子体系的流变性质与其组分间相互作用、相形态密切相关, 其流变响应可准确反映形态结构的变化 [1,2]. 由于非均相体系的流变行为的多样性、复杂性, 近年来相行为、形态、结构与流变行为的关联成为多组分高分子研究领域的热点之一. 尤其是, 随着大量新型高分子材料的不断出现, 对于材料流变性质与功能特性(例如热性能、电性能等)相关联的研究也已引起极大关注.

通常按外界施力(或物质受力)方式不同, 流变学方法可分为 [3]: ① 稳态测试(steady rheological measurements), 即在一定应力或应变下的剪切流方法; ② 动态测试(dynamic rheological measurements), 即在周期应力或应变下的振荡剪切流方法. 前者通过测定体系的流动曲线(如组分的组成φ与表观黏度η_a之间的曲线)或通过某些黏弹参数(如出口膨胀比计算法向应力差), 可获得某些相互作用的信息. 然而, 对于多相/多组分高分子体系而言, 这些信息往往是有限的. 通常, 稳态流变学测定时的连续大形变常会造成高分子, 尤其是多相/多组分高分子形态结构的变化甚至破坏, 难以准确地获得材料结构及大分子链段状态的信息. 需要指出, 与光学测试相结合, 根据流变-光学材料函数(如流动双折射和流动二色性), 稳态流变学可探测流动中高分子链段和聚集体的取向及剪切稳定性[4].

相对稳态流变测试而言, 动态流变方法通常在小应变条件下进行测定, 其过程不会对材料本身结构造成影响或破坏, 且高分子材料呈现的线性/非线性黏弹性对形态结构的变化有着敏感的响应. 这一特点可有效地用于研究多相/多组分高分子体系的形态结构[3]. 研究发现, 用动态流变学方法能获得其他一些常用研究方法不能得到的有关结构及相行为方面的有价值的信息 [2,5~7]. 在低频率(长时间, 终端)区域, 非均相高分子体系的动态黏弹函数通常会偏离

收稿日期: 2007-09-07; 接受日期: 2007-09-11
国家基础研究专项经费(批准号: 2005CB623800)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20040335077)资助
* 联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

经典的线性黏弹理论, 即主要的黏弹参数如动态储能模量G'、动态损耗模量G''与频率ω关系不满足$G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$或$G' \propto (G'')^2$关系[3], 出现所谓的“第二平台”(second plateau)现象, 这被认为与体系的非均相性质相关联(例如分子量的多分散性、相分离、网络结构的形成以及液滴形状的变化等)[8~11]. 根据终端区域的流变行为, 目前将动态流变的研究扩展到超分子复合物体系[12]. 近来, 由于重要的工业和学术意义, “智能流体”的磁性-流变滞后(MRS)也吸引了很多学者的关注[13]. 运用小应变流变仪和震荡剪切流动考察一些复杂流体在其屈服前聚集体的黏弹本质, 有助于优化其性能.

利用流变学方法, 并围绕多相/多组分聚合物体系的形态结构, 作者及其合作者开展了多方面的研究, 其中包括: (1) 聚烯烃的热氧化和动态流变行为的关系[14~16], (2) 导电聚合物体系的功能逾渗和黏弹逾渗之间的关系[17~19], (3) 低临界共溶温度型(LCST)高分子共混体系的动态流变特性与相分离行为的关系[20~25], (4) 嵌段共聚物的微结构与线性/非线性黏弹性[26~28]以及聚合物结晶与流变行为[29~31], (5) 粒子填充聚合物体系的动态流变行为与性能的关系[32~42]. 有关前两个方向的研究结果已有报道[2,5]. 本文将着重总结近年来在后三个方向上的最新研究结果.

2 LCST型高分子共混体系的相形态与黏弹松弛

近年来, 对多组分聚合物体系的流变学研究主要集中在不相容的体系上, 且这类体系通常会在某个长的时间范围内呈现出特征松弛; 而对均相区域的研究相对较少, 特别是在相分离边界区域的研究就更少, 对均相聚合物相分离时所表现出的热流变复杂性的机理尚未有明晰的结论. 为了探明LCST型高分子共混体系动态流变特性和相行为之间的关联, 作者选择由链段“排斥效应(repulsion effect)”[43]导致相容的聚甲基丙烯酸甲酯/聚(α-甲基苯乙烯-丙烯腈)(PMMA/α-MSAN)共混体系为研究对象, 探究热致黏弹松弛对其相行为的影响[7,25].

临近相边界时, PMMA/α-MSAN 体系中浓度的大幅涨落导致体系的结构由均相向非均相转变, 存在一些特征的热流变行为. 图 1 中给出了不同温度下α-MSAN 和(80/20) PMMA/α-MSAN 共混体系的$G'(\omega)$、损耗因子$\tan\delta(\omega)$、线性松弛模量$G(t)$以及松弛时间谱$H(\tau)$的变化. 在低ω区域G'的“第二平台”、$\tan\delta$的特征峰以及在长时区域$G(t)$平台与$H(\tau)$中附加松弛峰等均为特征热流变响应. 显然, 线性流变模型是判定共混体系相分离临界点的有效方法.

由于相分离初期α-MSAN富集相和PMMA富集相的高度关联, 低ω区域体系的弹性模量呈现增加. 而随着相分离的发生, 体系的弹性模量开始下降, 直至达到稳定平衡的相形态, 这是分散相的断裂和粗化导致两相间的相互关联性被破坏的结果. 另一方面, 由于熔体中的界面张力难以测量, 以往的研究中通常将界面张力的影响(即共混体系界面张力α与分散相体积平均半径$\bar{R}_v$之比$\alpha/\bar{R}_v$)假设为 0 或 1000 N/m[2][21,44], 而实际相分离中界面张力的影响并非如假设的理想. 作者这里则根据计算得到的界面张力的影响$\alpha/\bar{R}_v$, 采用Palierne乳液模型(方程(1)和(2))和Bousmina乳液模型(方程(3)), 可拟合相分离趋于完全的共混体系的黏弹行为[45,46]

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega)\frac{1+3\phi H(\omega)}{1-2\phi H(\omega)}, \tag{1}$$

式中

$$H(\omega) = \left\{4\left(\frac{\alpha}{\bar{R}_v}\right)[2G_m^*(\omega)+5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega)-G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega)+19G_d^*(\omega)]\right\} \Big/ \left\{40\left(\frac{\alpha}{\bar{R}_v}\right)[G_m^*(\omega)+G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega)+3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega)+19G_d^*(\omega)]\right\}, \tag{2}$$

$$G_b^* = G_m^*\frac{2\left(G_d^*+\frac{\alpha}{\bar{R}_v}\right)+3G_m^*+3\phi\left(G_d^*+\frac{\alpha}{\bar{R}_v}-G_m^*\right)}{2\left(G_d^*+\frac{\alpha}{\bar{R}_v}\right)+3G_m^*-2\phi\left(G_d^*+\frac{\alpha}{\bar{R}_v}-G_m^*\right)}, \tag{3}$$

式中, $G_m^*(\omega)$, $G_d^*(\omega)$ 和 $G_b^*(\omega)$ 分别为基体、分散相以及共混体系的复数剪切模量; α, ϕ 和 $\bar{R}_v$ 则分别为界面张力、分散相的体积分数及体积平均半径.

图 2 给出了由两种乳液模型拟合的 180℃时相分离趋于完全的(60/40)和(80/20) PMMA/α-MSAN 共混体系的动态黏弹行为. 对于(60/40) PMMA/α-MSAN 共混体系而言, 由于其双连续的相形态不符合乳液

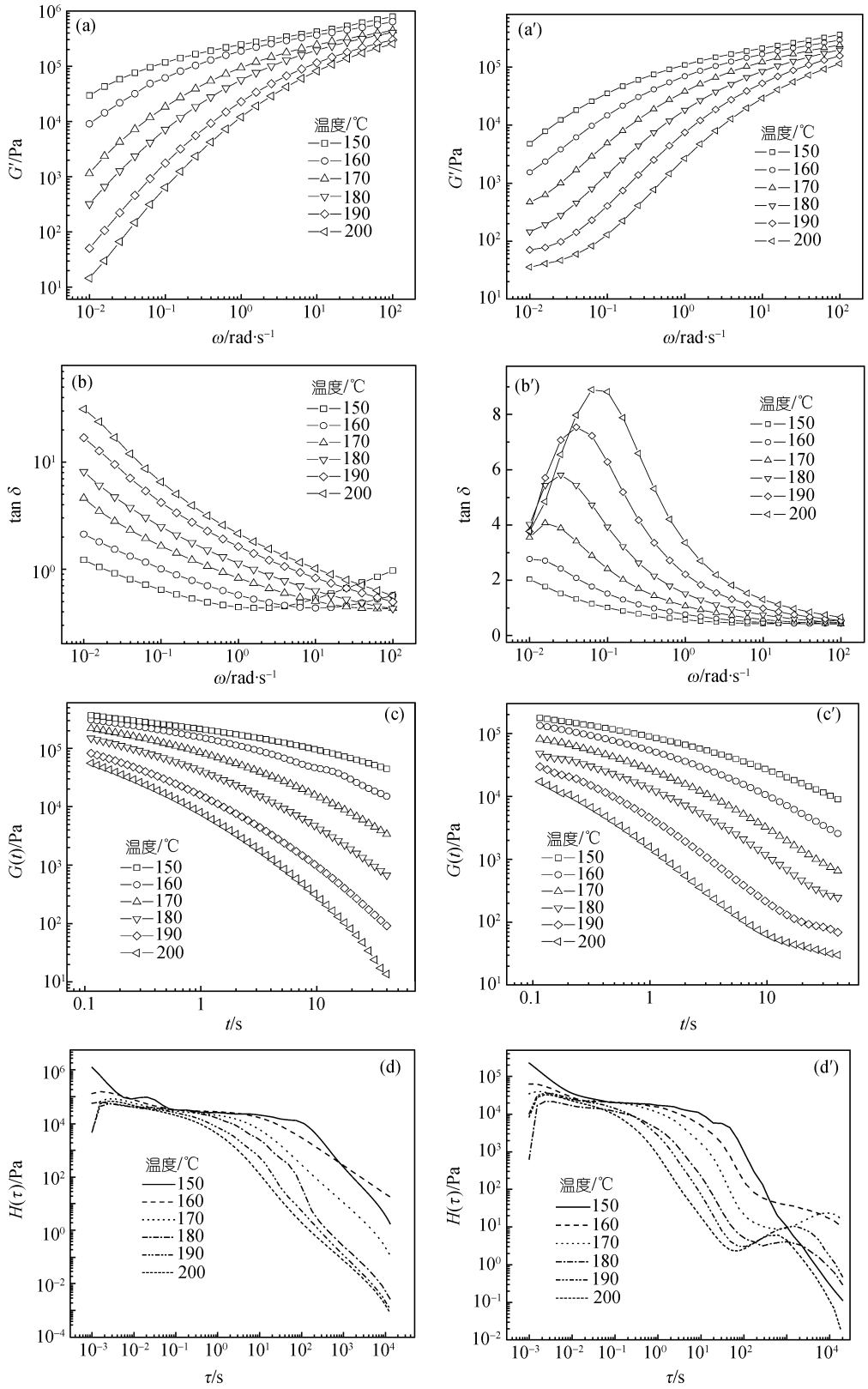


图 1　不同温度下, α-MSAN(a), (b), (c), (d)和(80/20) PMMA/α-MSAN共混体系(a′), (b′), (c′), (d′)的储能模量G'、损耗因子tan δ、线性松弛模量$G(t)$以及松弛时间谱$H(\tau)$ ω的变化 [25]

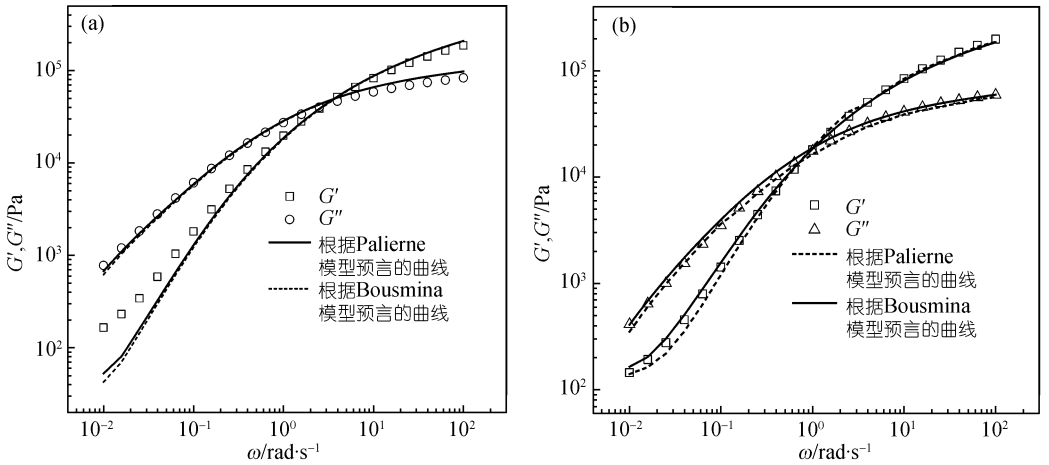


图 2 180℃时, 由两种乳液模型拟合的相分离趋于完全的(60/40) PMMA/α-MSAN共混体系(a)和(80/20) PMMA/α-MSAN共混体系(b)的动态黏弹行为 [25]

模型的适用条件(分散相几乎均为球形), 由乳液模型所得到的预测值偏离了体系的实验值. 然而由图 2(b)可发现, 两种乳液模型均可很好地描述相分离趋于完全的(80/20) PMMA/α-MSAN 体系在整个所观测的ω 范围内的流变行为的变化. 可以认为, 这两种乳液模型对预测非双连续结构的共混体系的相行为及黏弹行为的变化是有效的.

3 嵌段共聚物的微结构与线性/非线性黏弹行为

通常, 由于其热力学的不相容性, 嵌段共聚高分子中不同的链段可形成各自独立的微相, 且这些结构可赋予材料特殊的不同于由各嵌段所对应的均聚物的力学性能, 其微结构与黏弹行为的相互关系是决定其材料加工和最终性能的重要因素. 目前已有不少关于嵌段共聚物的黏弹行为及其化学结构、相形态的研究报道 [47,48], 但由于对瞬态结构与非线性黏弹行为进行定量关联较为困难, 相关研究尚不多见. 鉴于苯乙烯类嵌段共聚物是世界上占主导地位的热塑性弹性体, 作者主要以苯乙烯-[乙烯-(乙烯-丙烯)]-苯乙烯共聚物(styrene-[ethylene-(ethylene-propylene)]-styrene block copolymer, SEEPS)、苯乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(styrene-butylene-styrene block copolymer, SBS)为研究对象, 考察其线性和非线性黏弹行为的变化 [26,27].

图 3(a)和(b)分别给出了 SEEPS(190℃)和 SBS (160℃)在不同应变γ下的线性应力松弛曲线. 可见, 两者在不同小γ下的 $G(t)$随时间的变化曲线极为接近, $G(t)$几乎不随γ的增大而变化. 对于 SEEPS 和 SBS 而言, 其松弛行为均主要由两个松弛过程构成, 即短时区域反映的均为苯乙烯嵌段的松弛过程, 而长时区域的松弛行为与结构有关. 此外, SEEPS 的长时松弛行为反映了中间软段和形成的缠结网络结构的松弛过程, SBS 的长时松弛行为则是由其本身的分子量分布的多分散性造成的. 而在大γ下, 两者的 $G(t)$ 随着松弛时间的延长而减小; 随γ增大, 松弛曲线沿模量减小的方向平移. 对于 SEEPS 而言, 当$\gamma<50\%$时, 类似于其线性松弛过程; 当$\gamma>50\%$, 在$\tau_1=0.07$ s 处又出现了一个快的松弛过程, 说明 SEEPS 的结构发生了变化, 与动态应变扫描的结果一致. 如图 4 所示, SEEPS 的 G'和 G''在剪切应变γ_a为 50 %左右时有一个交点, 表明在非线性黏弹区域随着γ的增大, 聚合物的流变行为由弹性为主向黏性为主逐渐转变. 另一方面, 随着γ的增大, 特征松弛时间(τ_1, τ_2, τ_3)逐渐向短时方向移动. 这是因为分子链间的作用力减弱, 解缠速率大于缠结速率, 恢复到原始状态需要的时间更短, 且 SEEPS 的长时区域模量趋于定值 G_e. SBS 的非线性松弛行为与 SEEPS 的基本相似.

4 聚烯烃剪切诱导结晶时间尺度与流变响应

许多研究发现, 剪切诱导结晶时, 结晶初期材料的黏度基本为定值; 随着结晶的进行, 将出现黏度增大且迅速上升的现象 [49]. 虽然熔体的黏度和结晶结构之间的关系尚无明确的结论, 但通常认为, 晶体在

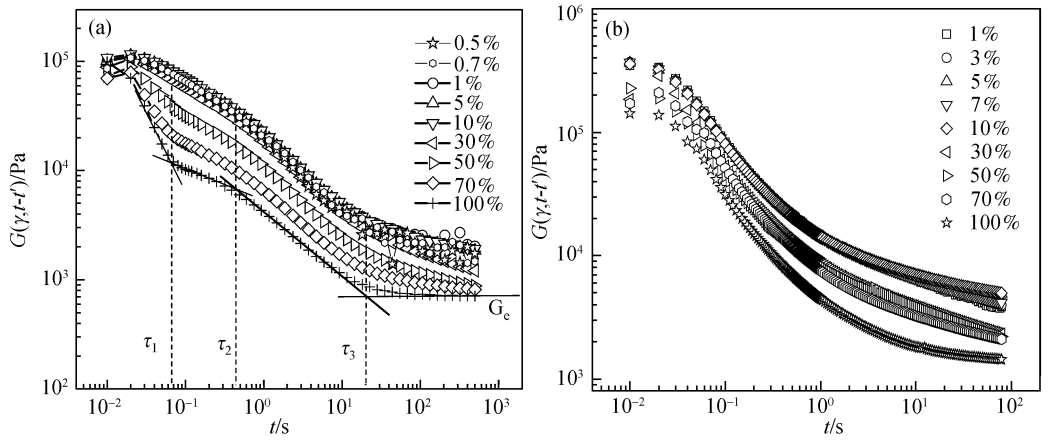


图 3　190℃时SEEPS在不同应变下的应力松弛行为(a)[26]以及 160℃时SBS在不同应变下的应力松弛行为(b)

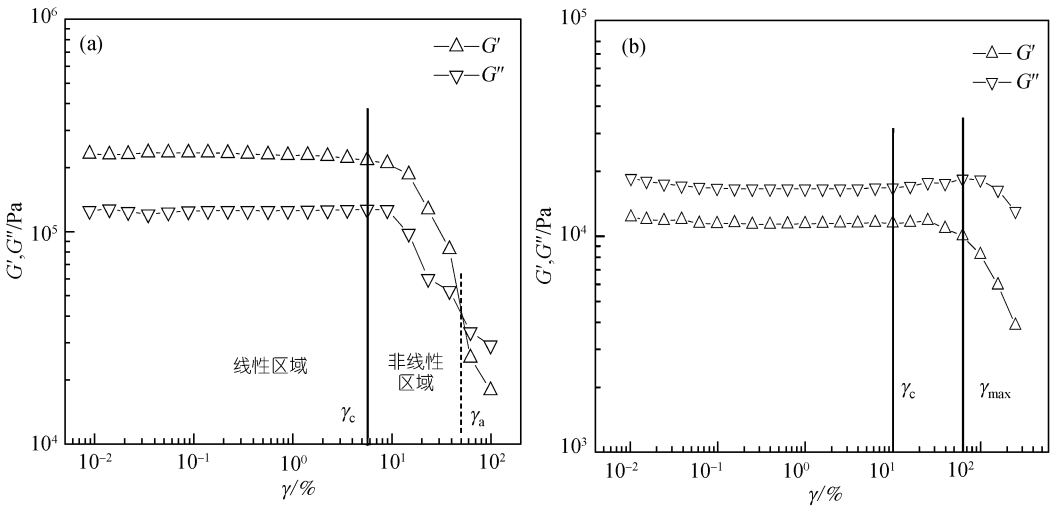


图 4　频率为 1 rad/s, 190℃时SEEPS[26](a)及 150℃时SBS动态黏弹函数对应变的依赖性(b)

高分子熔体中形成了单独的“相结构”, 导致黏度发生改变 [50]. 基于此, 常采用黏度发生突变的时间来表征在剪切作用下体系的结晶诱导时间 [51].

作者及其合作者在研究剪切诱导等规聚丙烯(*i*PP)结晶时发现, 随着结晶的进行, 体系的法向应力和黏度会发生突变, 但与由结晶体积收缩引起的法向拉应力的方向相反, 表现为压应力 [31], 该现象与Carrot等 [52]在采用动态流变学方法测量HDPE时发现的结果类似. 这说明该法向应力并不是由体积收缩引起, 而是体系弹性的一种表现. 基于此, 提出了一种根据法向应力的变化表征结晶时间的新方法, 即法向应力法, 并与常用的黏度表征法进行了对比. 图 5 给出了 138℃时*i*PP的归一化法向应力$F(t)/F(0)$与

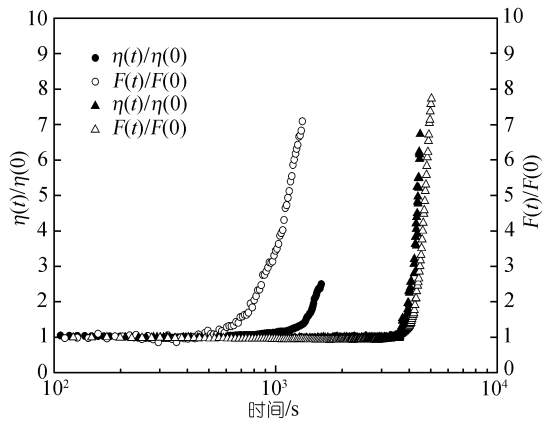


图 5　138℃时, *i*PP的归一化法向应力$F(t)/F(0)$与归一化黏度$\eta(t)/\eta(0)$随时间的演化关系 [31]

归一化黏度$\eta(t)/\eta(0)$随时间的变化. 可以看出, 在高剪切速率$\dot{\gamma}$下, 法向应力的变化能够更好地表征结晶诱导时间, 而在低$\dot{\gamma}$下, 黏度的变化则更适合表征体系的结晶诱导时间. 这是由于当$\dot{\gamma}$很低时, 法向应力远低于剪切应力, 此时用黏度的变化表征体系结构的变化比法向应力表征更为准确; 当$\dot{\gamma}$较高时, 法向应力对$\dot{\gamma}$的变化更为敏感. 且随着结晶的进行, 体系的弹性逐渐增大.

图 6 给出了不同的结晶温度下归一化黏度$\eta(t)/\eta(0)$和归一化法向应力$F(t)/F(0)$对时间的依赖性. 可见, 剪切加速了结晶进程, $\dot{\gamma}$越大, 结晶速率越快. 这可能是由于随着$\dot{\gamma}$的增大, 体系中形成的晶核数量也显著增加, 使得结晶速率增快. 在确定的结晶温度下都存在一个临界剪切速率$\dot{\gamma}_c$, 且当$\dot{\gamma}<\dot{\gamma}_c$时, 结晶时间基本无差异, 即剪切对结晶的影响几乎可以忽略.

5 填充聚合物体系的结构性能和流变行为

填充聚合物体系中填料的加入将导致体系流动行为的改变, 进而影响其加工性能. 因此, 对填充体系熔体流变学的研究引起研究者的极大兴趣. 作者及其合作者针对不同类型填充聚合物体系的结构性能和流变行为的关联开展了系统的研究, 这里主要介绍苯乙烯-丁二烯橡胶/二氧化硅(SSBR/SiO_2)[41]以及羟基封端聚二甲基硅氧烷/碳酸钙(PDMS/$CaCO_3$)[42]体系的.

迄今, 关于Payne效应的增强及其相关的非线性机理仍然存在争议[53]. 为了进一步探明其机理, 考察SiO_2填充溶液聚合的SSBR复合体系的黏弹函数对ω和γ的依赖性[41], 发现其非线性黏弹行为类似于未填充SSBR体系, 这与通常观念中填料网络的破坏和重建的特征并不一致. 图 7 给出了 150℃时不同填料含量SiO_2填充SSBR橡胶复合体系的G'和tanδ 随γ的变化及其分别所对应的主曲线. 有趣的是, 对于填充橡胶体系而言, 无论是G'还是tanδ随γ变化的曲线, 经移动均能与未填充橡胶的曲线重合, 表明Payne效应主要是由橡胶基体的缠结网络所致. 由于填料与橡胶间的相互作用, 填料网络结构会影响分子起始解缠对应的特征γ_c值、G'和tanδ值. 我们认为, 填料网络的破坏与重建以及分子解缠结的共同作用导致Payne效应增强并使高γ下的力学滞后现象得以减弱. 此外, 经一定的水平和垂直移动, 不同填料含量的复合体系的$G'\sim\gamma$和tan $\delta\sim\gamma$曲线能够相互叠加形成主曲线. 而借助增强因子($f(\varphi)=G_0'(\varphi)/G_0' \quad (\varphi=0)$, 其中 G_0' 为低γ时的模量)和应变扩大因子($A(\varphi)=\gamma(\varphi)/\gamma(\varphi=0)$), 即可很好地理解主曲线的水平和垂直移动因子. 同时, 根据修正的Guth-Gold方程, 也可获得反映填料增强效应的$f(\varphi)$和$A(\varphi)$[54,55]:

$$f(\varphi)=1+2.5k_1\varphi+14.1*(k_1\varphi)^2 \quad (4)$$

$$A(\varphi)=1+2.5k_2\varphi+14.1*(k_2\varphi)^2 \quad (5)$$

式中, k_1 和 k_2 分别为随填料有效体积分数可调的参数和当填料网络存在时橡胶相的有效γ. 图 8 给出了SiO_2填充 SSBR 橡胶复合体系与表面修饰的 SiO_2 填充 SSBR 橡胶复合体系的 $f(\varphi)$和 $A(\varphi)$随浓度的变化.

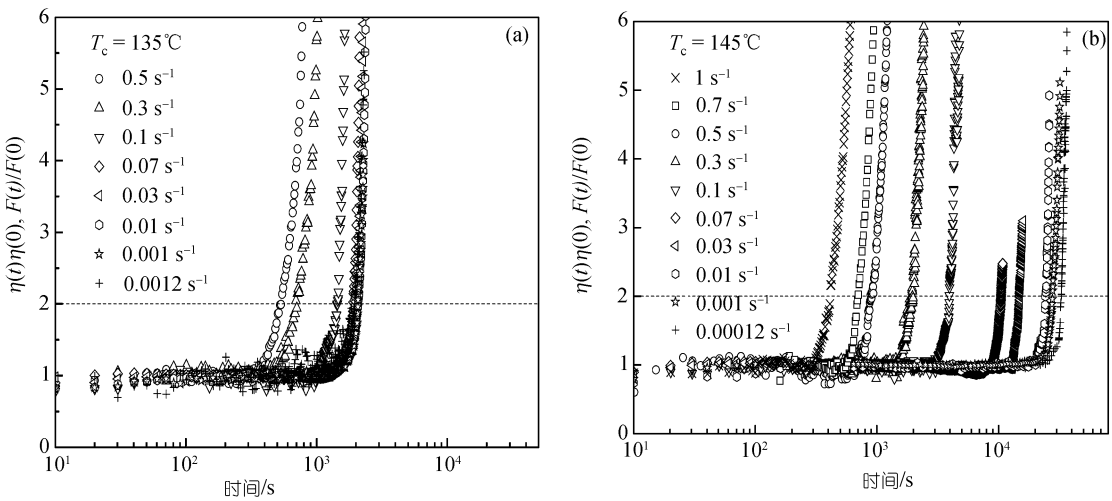


图 6 不同结晶温度和剪切速率下, *i*PP 的归一化黏度和归一化法向应力对时间的依赖性.

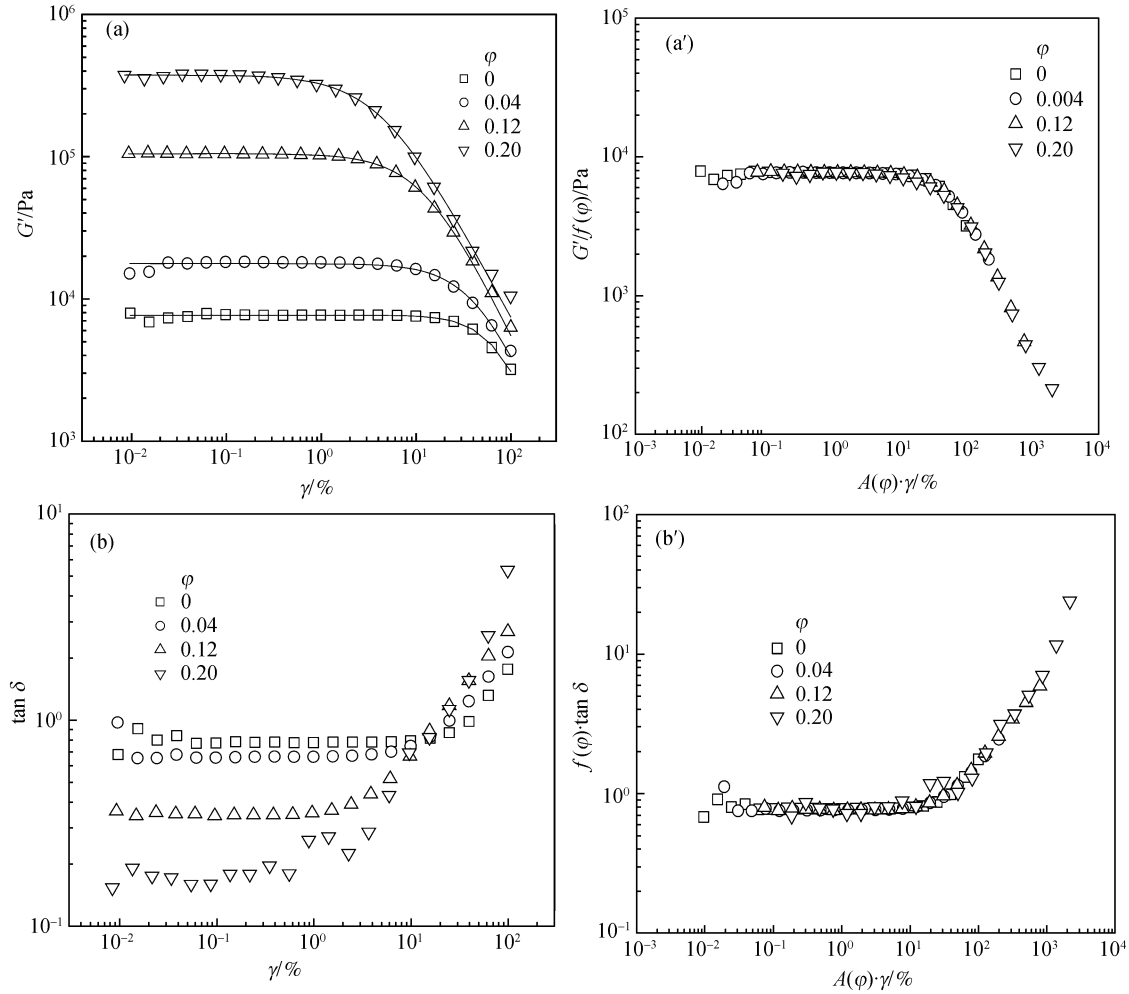


图 7　150℃时, 不同填料含量的SiO_2填充SSBR橡胶复合体系的(a)储能模量G'和(b)损耗因子tan δ随应变γ的变化及其分别所对应的主曲线(a′), (b′)[42]

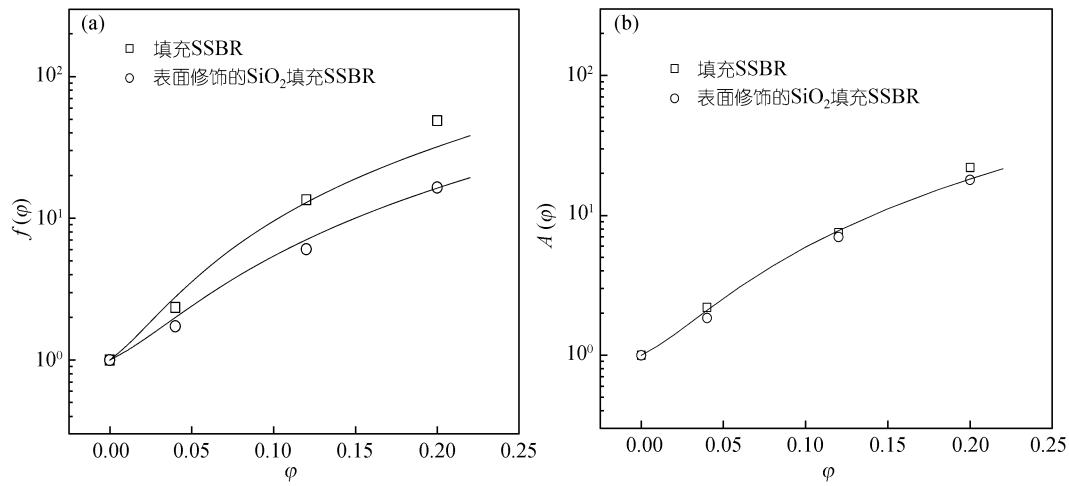


图 8　SiO_2填充 SSBR 橡胶复合体系(□)与表面修饰的 SiO_2填充 SSBR 橡胶复合体系(○)的(a) $f(\varphi)$和(b) $A(\varphi)$随浓度的变化关系

(a)、(b)图中实线部分分别由方程(4)和(5)计算得到 [42]

其中(a)、(b)图中的实线部分分别由方程(4)和(5)计算得到. 可知, 填料与填料间相互作用的削弱以及 SiO_2 表面改性所致填料分布的改善将使得$f(\varphi)$的降低; 而γ的扩大几乎不受 SiO_2 表面性质变化的影响.

另一方面, “Cox-Merz”规则将体系的稳态数据和动态数据有效地关联(如式(6)和(7)所示), 因此可被广泛地应用于流变数据的转换或数据一致性的验证, 该规则通常适用于大多数均聚物浓稠体系, 包括熔体、浓溶液和亚浓溶液, 也可用于一些粒子填充体系[56,57]. 由此可得某些情况下难以测定的黏度值, 并可用于研究体系的微观结构[58].

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left|\eta^*(\omega)\right|_{\omega=\dot{\gamma}}, \tag{6}$$

$$\tau(\dot{\gamma}) = \left|G^*(\omega)\right|_{\omega=\dot{\gamma}}. \tag{7}$$

利用 Cox-Merz 规则, 研究了不同体积含量(Φ)的碳酸钙($CaCO_3$)填充羟基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合体系的稳态和动态流变性质. 图 9 给出了不同填料含量的 PDMS/$CaCO_3$ 复合体系的稳态与动态流变性质的比较. 对于 PDMS/$CaCO_3$ 复合体系而言, 存在一临界体积分数(即逾渗阈值)Φ_c = 3.6%; 当$\Phi < \Phi_c$ 时, 式(6)和式(7)在整个剪切范围内均适用; 而当$\Phi > \Phi_c$ 时, 该规则在整个剪切范围内都不再适用, 且稳态剪切函数低于动态测试所得的数据. 这是由逾渗填料网络结构的形成和非流体力学作用的贡献所致, 而高剪切区的偏离可能与流动不稳定及界面滑脱有关. 此外, 利用浓度依赖参数$B(\Phi)$作为移动因子, 通过垂直移动$|G^*|$曲线并水平移动剪切应力(τ)函数, 所有 PDMS/$CaCO_3$ 复合体系的$|G^*|$随ω的变化函

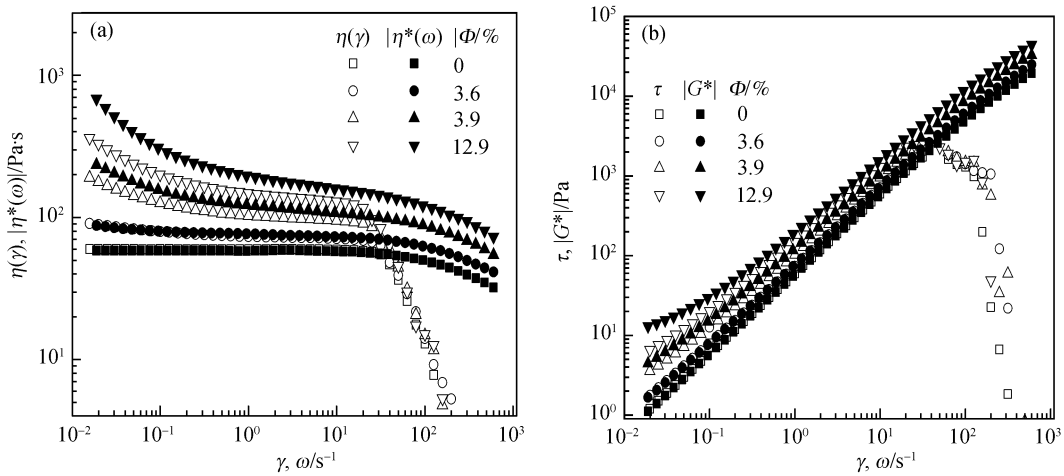


图 9 不同填料含量的 PDMS/$CaCO_3$ 复合体系的稳态与动态流变性质的比较

(a) 稳态黏度$\eta(\dot{\gamma})$随剪切速率$\dot{\gamma}$的变化与复数黏度$|\eta^*(\omega)|$随频率ω的变化的比较; (b) 剪切应力τ随$\dot{\gamma}$的变化与复数模量$|G^*|$随ω的变化的比较[41]

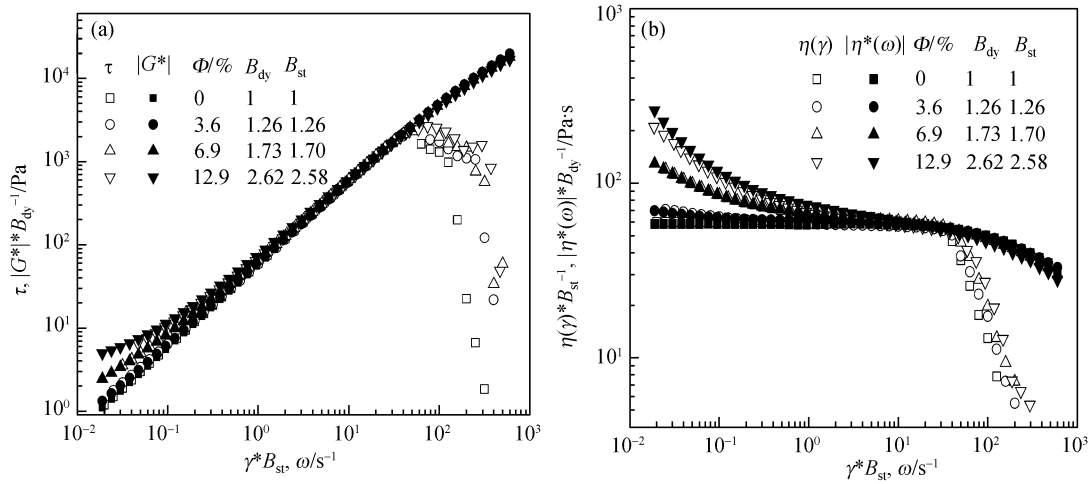


图 10 不同填料含量的PDMS/$CaCO_3$ 复合体系的τ与$|G^*|$的主曲线(a)以及$\eta(\dot{\gamma})$与$|\eta^*(\omega)|$的主曲线(b)[41]

数以及τ随$\dot{\gamma}$的变化函数均可得到由图 10(a)、(b)所示的主曲线. 然而遗憾的是, 曲线也仅能在高ω或$\dot{\gamma}$区域进行叠加.

6　结论

通过考察 LCST 型高分子共混体系、嵌段共聚物、结晶聚烯烃以及粒子填充聚合物体系的形态结构与流变性质的关联, 发现非均相体系的微结构演变会产生相应的特征流变行为. 流变学方法是表征非均相体系的结构-性能关系极为有效的方法.

储能模量G'在低频率(长时间, 终端)区域的“第二平台”、线性松弛模量$G(t)$的长时区域平台、损耗因子 tan δ的特征峰及松弛时间谱$H(\tau)$中附加松弛峰的出现, 是判定共混体系相分离临界点的有效判据; 而嵌段共聚物在长时区域的线性/非线性特征松弛行为是其微结构发生转变的标志. 另一方面, 剪切诱导结晶过程中法向应力的突变, 可用于表征结晶时间, 且法向应力法较适于表征高剪切速率条件下的剪切诱导结晶, 而常规的黏度表征法则更适合低剪切速率的情况. 此外, 对 SSBR/SiO_2复合体系流变行为的研究, 发现该体系的 Payne 效应主要是由橡胶基体的缠结网络所致. 对于$CaCO_3$填充 PDMS 体系而言, 当填料体积分数Φ低于临界(逾渗阈)值Φ_c时, “Cox-Merz”规则可适用于实现体系稳态和动态流变数据的转换.

参　考　文　献

1 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980

2 Zheng Q, Zuo M. Investigation of structure and properties for polymer systems based on dynamic rheological approaches. Chin J Polym Sci, 2005, 4: 341—354[DOI]

3 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. New York: Carl Hanser, 1989

4 Gason S J, Smith T A, Boger D V, Dunstan D E. Rheo-optics of a conjugated polymer system in shear. Polymer, 2001, 42: 7755—7764[DOI]

5 Du M, Zheng Q, Yang H M. Dynamic rheological behavior for polymer composites filled with particles. J Soc Rheo Japan, 2003, 31: 305—311[DOI]

6 Zheng Q, Zuo M. Rheology study of microstructure and properties for polymeric materials. Frontiers Mater Sci Chin, 2007, 1: 1~6[DOI]

7 Zuo M, Zheng Q, Wang W J. Studies on structure and phase behavior of multicomponent polymers through rheological test. Chin J Polym Sci, 2007, 25: 1—8 [DOI]

8 Onogi S, Matsumoto T. Rheological properties of polymer solutions and melts containing suspended particles. Polym Eng Rev, 1981, 1: 45—87

9 Graebling D, Benkira A, Gallot Y, Muller R. Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt: Experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMA blends. Eur Polym J, 1994, 30: 301—308[DOI]

10 Svoboda P, Ougizawa T, Inoue T, Kressler J, Ozutsumi K. FTIR and calorimetric analyses of the specific interactions in poly(ε-caprolactone)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends using low molecular weight analogues. Macromolecules, 1997, 30: 1973—1979 [DOI]

11 Floudas G, Pakula T, Fischer E W. Ordering kinetics in a symmetric diblock copolymer. Acta Polym, 1994, 45: 176—181[DOI]

12 Fahrlander M, Fuchs K, Mulhaupt R, Friedrich C. Linear and nonlinear rheological properties of self-assembling tectons in polypropylene matrices. Macromolecules, 2003, 36: 3749—3757 [DOI]

13 Klingenberg D J. Magnetorheology: Applications and challenges. AIChE J, 2001, 47: 246—249[DOI]

14 Wu G, Zheng Q, Jiang L, Song Y H, Correlation between oxidation-induced crosslinking and rheological behavior of HDPE. Chem J Chin Univ, 2004, 25: 357—360

15 Wu G, Song Y H, Zheng Q, Du M, Zhang P J. Dynamic rheological properties for HDPE/CB composite melts. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 2160—2167 [DOI]

16 Cao Y X, Zheng Q, Du M. Relationships between thermo-oxidation and dynamic rheological behavior of EPDM. Acta Polym Sinica, 2005, 3: 408—412

17 Zheng Q, Song Y H, Wu G, Song X B. Relationship between the positive temperature coefficient of resistivity and dynamic rheological behavior for carbon black-filled high-density polyethylene. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2003, 41: 983—992[DOI]

18 Wu G, Zheng Q. Estimation of the agglomeration structure for conductive particles and fiber-filled high-density polyethylene through dynamic rheological measurements. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 1199—1205[DOI]

19 Zheng Q, Wu G, Shen L, Song Y H. Modification of Kerner-Nielson equation and correlation between electrical percolation and viscoelastic percolation in CB/HDPE conductive composites. Chem J Chin Univ, 2004, 25: 1186—1188

20 Zheng Q, Du M, Yang B B, Wu G. Relationship between dynamic rheological behavior and phase separation of poly(methyl methacrylate)/poly (styrene-co-acrylonitrile) blends. Polymer, 2001, 42: 5743—5747[DOI]

21 Du M, Gong J H, Zheng Q. Dynamic rheological behavior and morphology near phase-separated region for a LCST-type of binary polymer blends. Polymer, 2004, 45: 6735—6740

22 Zheng Q, Peng M, Song Y H, Zhao T J. Use of WLF-like function for describing the nonlinear phase separation behavior of binary polymer blends. Macromolecules, 2001, 34: 8483—8489[DOI]

23 Zuo M, Peng M, Zheng Q. Investigation on the early and late stage of phase-separation dynamics for poly (methyl methacrylate)/poly (α-methyl styrene-co-acrylonitrile) blends through rheological and scattering functions. Polymer, 2005, 46: 11085—11092[DOI]

24 Zuo M, Peng M, Zheng Q. Study on nonlinear phase-separation for PMMA/α-MSAN blends by dynamic rheological and small angle light scattering measurements. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44: 1547—1555[DOI]

25 Zuo M, Zheng Q. Phase morphologies and viscoelastic relaxation behaviors for a LCST-type polymer blend composed of poly (methyl methacrylate)/ poly (α-methyl styrene-co-acrylonitrile) blends. Macromol Chem Phys, 2006, 207: 1927—1937[DOI]

26 Zheng Q, Wang W J, Yu Q M, Yu J, He L, Tan H. Studies on the nonlinear viscoelastic behavior of styrene-[ethylene-(ethylene-propylene)]-styrene block copolymer. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44: 1309—1319[DOI]

27 Wang W J, Zheng Q, Yu Q M. Study on the viscoelastic behavior of SEEPS block copolymer based on a modified BSW model. Chin Sci Bull, 2005, 50: 2171—2175[DOI]

28 Wang W J, Zheng Q. The dynamic rheoloical behavior and morphology of nylon/elastomer blends. J Mater Sci, 2005, 40: 5545—5547[DOI]

29 Chen Q, Fan Y R, Zheng Q. A novel approach to rheological characterization for the gelation in polymer crystallization. Chin J Polym Sci, 2005, 23: 423~434[DOI]

30 Chen Q, Fan Y R, Li W C, Zheng Q. The rheological characteristic of the liquid-solid transition in isothermal crystallization for high-density polyethylene. Chem J Chin Univ, 2006, 27: 365—368

31 Chen Q, Fan Y R, Zheng Q. Rheological scaling and modeling of shear-enhanced crystallization rate of polypropylene. Rheol Acta, 2006, 46: 305—316[DOI]

32 Zheng Q, Zhang X W, Pan Y, Yi X S. Polystyrene/Sn-Pb alloy blends: I. Dynamic rheological behavior. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 3166—3172[DOI]

33 Zhang X W, Pan Y, Zheng Q, Yi X S. Polystyrene/Sn-Pb alloy blends: Ⅱ. Effect of alloy particles surface treatment on the rheological behavior. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 3173—3179 [DOI]

34 Zheng Q, Cao Y X, Du M. Preparing temperature-dependent dynamic rheological properties of polypropylene filled with ultrafine powdered rubber. J Matt Sci Lett, 2004, 39: 1813—1814 [DOI]

35 Hu H G, Zheng Q, Tao X L. Dynamic Rheological properties of poly (methyl viny1) siloxane filled with untrafine porous silica. Chem J Chin Univ, 2004, 25: 985—987

36 Hu H G, Lin J, Zheng Q, Xu X M. Effect of filler network on dynamic viscoelastic properties of uncured polymethylvinylsiloxanes filled with silica and carbon-black. J Appl Polym Sci, 2006, 99: 3477—3482 [DOI]

37 Cao Y X, Du M, Zheng Q. Rheological behavior for mica-filled polypropylene composite melts. Chin Chem Lett, 2004, 15: 567—570

38 Dong Q Q, Zheng Q, Du M, Song Y H. Rheological properties and percolation of high-density polyethylene filled with graphites having different topological parameters. J Soc Rheo Japan, 2004, 32: 271—276[DOI]

39 Yang H M, Zheng Q. The dynamic viscoelasticity of polyethylene based montmorillonite intercalated nanocomposites. Chin Chem Lett, 2004, 15: 74—76

40 Yang H M, Zheng Q. Structure stability of organic montmorillonite used for preparing polyethylene/montmorillonite nanocomposite. J Matt Sci Lett, 2003, 22: 1431—1433[DOI]

41 Xu X M, Tao X L, Zheng Q. Studies on the steady and dynamic rheological properties of poly (dimethyl-siloxane) filled with calcium carbonate based on superposition of its relative functions. J Appl Polym Sci, 2007, in press

42 Sun J, Song Y H, Zheng Q, Tan H, Yu J. Reinfocement mechanism and strain amplification of silica filled solution-polymerized styrene butadiene rubber. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2007, 45: 2594 – 2602

43 Kambour R P, Bendler J T. Bopp R C. Phase behavior of polystyrene, poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide), and their brominated derivatives. Macromolecules, 1983, 16: 753—757[DOI]

44 Kapnistos M, Hinrichs A, Vlassopoulos D, Anastasiadis S H, Stammer A, Wolf B A. Rheology of a lower critical solution temperature binary polymer blend in the homogeneous, phase-separated, and transitional regimes. Macromolecules, 1996, 29: 7155—7163[DOI]

45 Palierne J F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. Rheol Acta, 1990, 29: 204—214[DOI]

46 Bousmina M. Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions. Rheol Acta, 1999, 38: 73—83[DOI]

47 Bates F S, Rosedale J H, Fredrickson G H. Fluctuation effects in a symmetric diblock copolymer near the oder-disorder transition. J Chem Phys, 1990, 92: 6255—6270[DOI]

48 Fredrickson G H. Steady shear alignment of block copolymers near the isotropic-lamellar transition. J Rheol, 1994, 38: 1045—1067[DOI]

49 Vleeshouwers S, Meijer H E H. A rheological study of shear induced crystallization. Rheol Acta, 1996, 35: 391—399[DOI]

50 Ito H, Kikutani T, Toada K, Takimot J, Koyama K. Modeling and numerical simulation of polymer crystallization in injection moulding process. In Proceedings Regional PPS Meetings, Goteborg Sweden, 1998

51 Hadinata C, Gabriel C, Ruellman M, Laun H M. Comparison of shear-induced crystallization behavior of PB-1 samples with different molecular weight distribution. J Rheol, 2005, 49: 327—349 [DOI]

52 Carrot C, Guillet J, Boutahar K. Rheological behavior of a semi-crystalline polymer during isothermal crystallization. Rheol Acta, 1993, 32: 566—574[DOI]

53 Payne A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. J Appl Polym Sci, 1962, 6: 57—63[DOI]

54 Guth E, Gold O. On the hydrodynamic theory of the viscosity of suspensions. Phys Rev, 1938, 53: 322

55 Trabelsi S, Albouy P A, Rault J. Effective local deformation in stretched filled rubber. macromolecules, 2003, 36: 9093~9099[DOI]

56 Gleissle W, Hochstein B. Validity of the Cox-Merz rule for concentrated suspensions. J Rheol, 2003, 47: 897—910[DOI]

57 Berg R F. Fluids near a critical point obey a generalized Cox–Merz rule. J Rheol, 2004, 48(6): 1365—1373[DOI]

58 Cox W P, Merz E H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. J Polym Sci, 1958, 28: 619—622[DOI]