

相分离对聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯 共混物的力学与耐紫外老化性能的影响*

张运湘 宋义虎** 郑 强

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 采用熔融共混法制备聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PVDF/PMMA)共混物,考察其力学性能、耐紫外老化性能、熔体动态流变、结晶与热分解行为. PMMA 含量(w_{PMMA})为 10 wt% 时,共混物形成均相结构,力学与耐老化性能最好. $w_{\text{PMMA}} \geq 20$ wt% 时,PMMA 形成球状聚集体,共混物力学性能与耐候性显著降低. PMMA 的存在可提高 PVDF 的结晶度,降低熔融温度,但不改变 PVDF 晶体结构.

关键词 共混物,相分离,性能,流变

聚偏氟乙烯(PVDF)力学性能与热稳定性优异,并因其具有优异的压电与热电性能而成功应用于电子器件领域. 然而, PVDF 熔点较高,在热加工过程中易因分解而释放腐蚀性氢氟酸; PVDF 表面能低,粘结性能差,限制了其应用. 常采用 PMMA 共混改性来提高 PVDF 的加工与粘结性能,扩大其使用范围^[1-4]. PVDF/PMMA 共混物结合了 PVDF 的优点以及 PMMA 的高刚性、低烟毒性与光学性能,可采用溶液成膜法制备锂离子电池微孔膜^[5]. 采用熔融共混法制备 PVDF/PMMA 共混材料,不存在溶剂回收问题,可实现大规模生产.

诸多研究关注 PVDF/PMMA 溶液共混物的结构与性能,但很少涉及熔融共混物的微观结构、力学性能、耐候性及其与熔体流变行为之间的关系. 另一方面,虽然高分子共混物流变行为的研究较为广泛,但 LCST 型共混物的流变行为却鲜有报道^[6]. Yang 等^[3]考察了 PVDF/PMMA 均相共混物的熔体流变行为,发现零切黏度随共混物的组成变化呈现负偏差,这与较强的分子相互作用有关. 本文采用熔融加工法制备 PVDF/PMMA 共混物,考察其熔体流变行为与凝聚态力学、耐紫外老化性能及结晶行为,以期阐明共混物组成对结构与性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料与样品制备

聚偏氟乙烯(PVDF)(数均分子量 $M_n = 130 \times 10^3$, 牌号 FR906, 内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司); 甲基丙烯酸甲酯(PMMA) ($M_n = 43 \times 10^3$, 牌号 IF850, 韩国 LG 公司). 采用旋转蒸发仪将 PVDF 与预干燥的 PMMA 在 90℃ 下混匀,采用双螺杆挤出机在 25 r/min 转速下共混造粒,螺杆各段温度由进料口到口模依次设置为 180℃, 190℃, 190℃, 185℃, 175℃. 将共混物粒料在 190℃ 下模压成形.

1.2 样品的表征与性能测试

采用先进流变扩展系统(ARES-G2, 美国 TA 公司)以平行板模式进行动态流变测试. 首先进行动态应变(γ)扫描以确定线性区. 在 $\gamma = 0.02$ (线性区)、温度(T) 180 ~ 230℃ 下进行动态频率(ω)扫描. 在 2 K/min 升温速率进行温度扫描.

采用示差扫描量热仪(Q-100, 美国 TA 公司)在 N_2 气氛中进行示差扫描量热分析(DSC)测试. 以 10 K/min 速率升温至 200℃, 保温 10 min 以消除热历史; 以同速率降温至 30℃, 然后以同速率升温以测定熔融行为. 按 PVDF 晶体热焓 104.76 J/g^[7] 计算共混物中 PVDF 的结晶度.

将试样在液氮中脆断,将断面放入甲苯溶液

* 高分子加工与流变学专题报道; 2012-07-03 收稿, 2012-08-22 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51073136)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: s_yh0411@zju.edu.cn

中蚀刻 24 h,采用扫描电镜(TEM,S-4800,日本日立公司)观察断面形貌。

X-射线衍射(XRD)分析是采用 X-射线衍射仪(X'Pert PRO,荷兰帕纳科公司)以 CuK α 射线、5(°)/min 扫描速率记录 XRD 曲线。

采用热重分析仪(美国 PE 公司)在 N₂ 气氛、30 ~ 700℃ 温度范围、10 K/min 升温速率下进行热重分析(TGA)测试。以热失重 5% 时的温度($T_{5\%}$)表征共混物的热稳定性。

采用万能拉伸机(深圳市新三思材料检测有限公司)按 GB16421-1996 标准以 20 mm/min 速率进行室温拉伸性能测试。试样有效长度 10 mm,厚 1.2 mm,宽 6 mm。每组样品测试 8 ~ 10 次,取平均值。

将拉伸样条放入紫外老化箱(Q8-UV2,广东宏展科技有限公司)内,在 0.68 W/m² 辐照强度、60℃ 下进行紫外老化实验。

2 结果与讨论

2.1 相形态

PMMA 酯基氧原子与 PVDF 甲基氢原子间存在氢键作用^[2],溶液共混物具有负混合热,在

PVDF 熔点(T_m) ~ 低临界共溶温度(LCST, 330℃)间全组成相容;通过改变组成与降温速率,可得到部分结晶或完全无规共混物^[8]。也有学者认为,二者仅部分相容,共混物因温度、压力、流动等而形成单相或多相结构^[9]。图 1 显示 PVDF/PMMA 熔融共混物断面的 SEM 图。样品经甲苯蚀刻以溶解表面 PMMA 相,图中孔洞显示 PMMA 在共混物中的位置。PMMA 含量(w_{PMMA})为 10 wt% 时,在共混物中分散相对均匀;随 w_{PMMA} 增加,PMMA 形成球状分散相,平均孔径由 1.9 μm 增大到 8.7 μm 。这种“海-岛”相分离结构是在熔融共混过程中形成的,说明熔融加工条件下 PVDF 与 PMMA 在 T_m ~ LCST 范围内并非完全相容。Garcia 等^[10]认为,PVDF 与 PMMA 在无定形态的相容性与组成有关。PVDF 含量较低时,二者形成均相无规共混物;PVDF 体积分数大于 0.50 时,体系在无定形态形成两相结构,分别为无定形 PVDF 相与 PVDF/PMMA 均相混合相。不同于文献报道的相结构,本文所制备的 PVDF/PMMA 熔融共混物在固态应存在无定形 PMMA 相(对应图 1 中的孔洞)、无定形 PVDF/PMMA 混合相与 PVDF 结晶相。

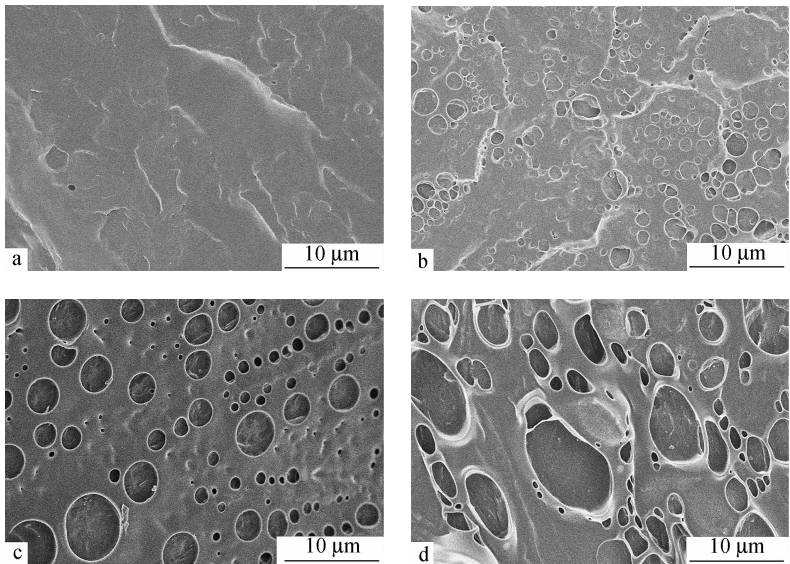


Fig. 1 SEM photographs for PVDF/PMMA blends: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 60/40 and (d) 50/50

2.2 力学与耐紫外老化性能

图 2 显示紫外老化对共混物力学性能的影响。老化前,共混物弹性模量(E)几乎与 w_{PMMA} 无关;拉伸强度(σ_b)随 w_{PMMA} 增加而逐渐降低,在 $w_{PMMA} = 40$ wt% 时最小;断裂伸长率(ε_b)随 w_{PMMA} 增加而升高,在 $w_{PMMA} = 20$ wt% 时最大。少量

PMMA 在共混物中具有类似增塑剂的作用,可提高 PVDF 分子链运动,致使 σ_b 降低, ε_b 升高^[11]。经长期(20 天)高温紫外老化后, E 与 σ_b 较老化前均显著增大,且 E 随 w_{PMMA} 增加而升高。老化造成 ε_b 急剧下降, $w_{PMMA} = 40$ wt% 的共混物经老化后 ε_b 仅有 10%。 $w_{PMMA} = 10$ wt% 时,共混物耐紫外老

化能力优于 PVDF, 说明均相共混体系可提高 PVDF 的抗紫外老化性能. 共混物的耐老化性能随 w_{PMMA} (相区尺寸) 增大而降低, 这与紫外老化过程中 PMMA 相的腐蚀有关^[12]. 可见, 微观结构显著影响共混物的力学与耐紫外老化性能. w_{PMMA}

= 10 wt% 时, 与 PVDF 形成均相共混物, 其 σ_b 、 E 与 PVDF 相当, ε_b 与耐紫外老化性能优于 PVDF; w_{PMMA} 较高时, PMMA 在基体中形成微米级微区 (图 1), 导致力学与耐紫外老化性能显著降低.

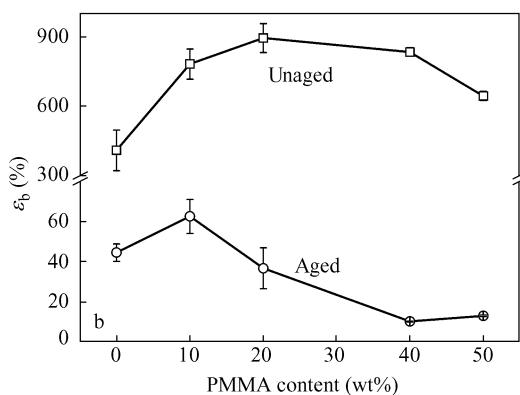
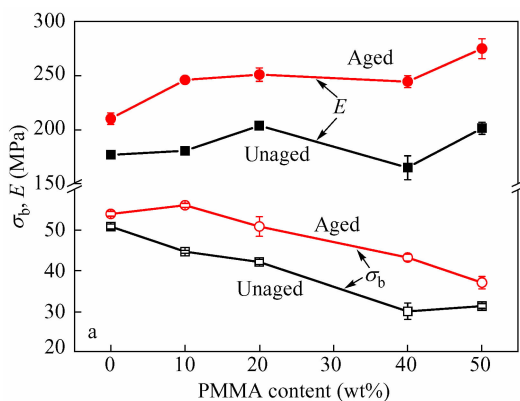


Fig. 2 Influence of UV aging on tensile properties of PVDF/PMMA blends

2.3 熔体流变行为

图 3(a) 给出共混物 180℃ 下储能黏度 (η')-损耗黏度 (η'') 关系图 (Cole-Cole 图). $w_{\text{PMMA}} \leq 20$ wt% 时, Cole-Cole 图呈半圆; 而 $w_{\text{PMMA}} \geq 40$ wt% 时, 高黏度端出现拖尾现象, 对应相分离结构^[13, 14]. 采用 Maxell 模型^[15]

$$G''(\omega) = [G'(\omega) G_N^0 + G'(\omega)^2]^{1/2} \quad (1)$$

分析动态储能模量 (G')-损耗模量 (G'') 关系, 得共混物平台模量 (G_N^0), 结果列于表 1. 采用 Tschechl^[16] 法计算松弛谱 $H(\tau)$

$$H(\tau) = G' \frac{d \lg G'}{d \lg \omega} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \lg G'}{d \lg \omega} \right)^2 -$$

$$\left(\frac{1}{4.606} \right) \frac{d^2 \lg G'}{d (\lg \omega)^2} \Big|_{1/\omega = \tau/\sqrt{2}} \quad (2)$$

结果如图 3(b) 所示. 在观察时间范围内, PVDF 不存在松弛峰, 共混物与 PMMA 均存在明显的松弛峰. 由表 1 可见, G_N^0 值随 w_{PMMA} 增加而增大; 松弛时间 τ 在 $w_{\text{PMMA}} > 10\%$ 时低于 PMMA, 且随 w_{PMMA} 增加而缩短, 说明 PMMA 的加入有利于共混体系分子链的运动.

图 4 显示 PVDF/PMMA (80/20) 共混物的 Cole-Cole 图. 180℃ 下, Cole-Cole 曲线呈半圆弧. $T > 190^\circ\text{C}$ 时, Cole-Cole 曲线高黏度端出现拖尾, 说明共混体系在高温下的确存在相分离结构^[17]. 该行为与苯乙烯-马来酸酐共聚物/PMMA 共混物类似^[14]. 在相分离温度下, Cole-Cole 曲线揭示两个松弛机理, 其中高频松弛对应连续相的松弛, 而低

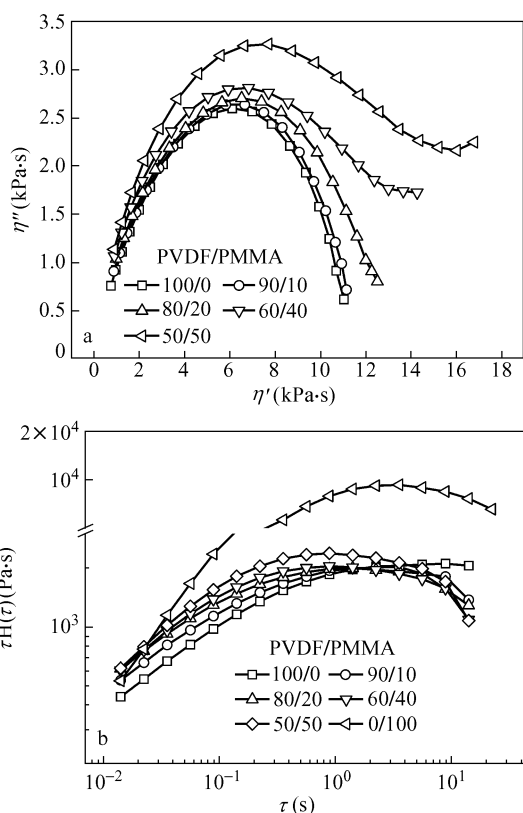


Fig. 3 η' - η'' curves (a) and weighted relaxation spectra (b) for PVDF/PMMA blends at 180℃

频松弛对应 PMMA 分散相液滴的变形^[18]. 升高温度有利于分子链运动, 可促进共混物中 PVDF/PMMA 均相混合物进一步发生相分离, 增加相区

Table 1 Plateau modulus G_N^0 and characteristic relaxation time τ of PVDF/PMMA blends at 180℃

w_{PMMA} (wt%)	$G_N^0 \times 10^{-4}$ (Pa)	τ (s)
0	2.21 ± 0.09	—
10	3.24 ± 0.15	3.55
20	4.52 ± 0.21	1.46
40	6.45 ± 0.30	0.92
50	8.27 ± 0.37	0.89
100	18.74 ± 0.91	3.53

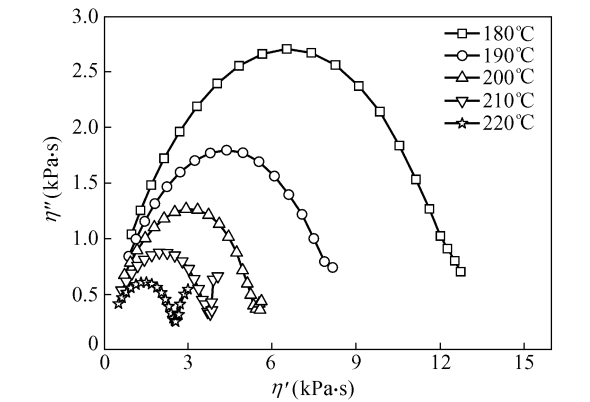


Fig. 4 η' - η'' curves for PVDF/PMMA (80/20) blend at different temperatures

尺寸.

图 5(a) 显示 PVDF/PMMA(80/20) 共混体系在 200℃ 下的 G' 、 G'' 主曲线. 共混物的频率位移因子 a_T 与 T 的关系符合 WLF 方程, 如图 5(b) 所示. 由图 5(a) 可知, G'' 在所考察的 ω 范围内可叠加; G' 、 $\tan\delta$ 曲线仅在高频区可叠加, 说明“时-温叠加”原理失效^[14,19], 而 G'' 对相分离行为不敏感. “时-温叠加”原理失效, 是因为 PVDF 链的自缔合倾向大于 PVDF 与 PMMA 相互缔合倾向^[20]. 升高温度使 PVDF 与 PMMA 间氢键相互作用减弱, 分子链自缔合作用增强, 造成共混物中 PVDF/PMMA 均相混合物发生相分离. 由图 5(a) 可见, $T < 190^\circ\text{C}$ 时, $\tan\delta$ 随 ω 升高而单调降低; 在较高温度下, $\tan\delta$ 在低频区出现峰值, 进一步验证了相分离的产生^[14,21]. 共混物的相区尺寸随 T 升高而增大, 低频 G' 平台与 $\tan\delta$ 峰对应界面松弛.

采用小振幅温度扫描实验研究共混物相分离温度. 图 6(a) 显示 PVDF/PMMA (80/20) 共混物的动态温度扫描曲线. G' 随 T 升高而降低, 说明分子能动性增加. 在特定温度后, 浓度涨落的贡献增大, G' 变化速率降低. G' 转折点温度标为分相 (binodal) 温度 T_r ^[14,21], 它与 ω 有关. $\tan\delta$ - T 图反映共混体系随 T 的能量吸收变化. $\tan\delta$ 峰值区域

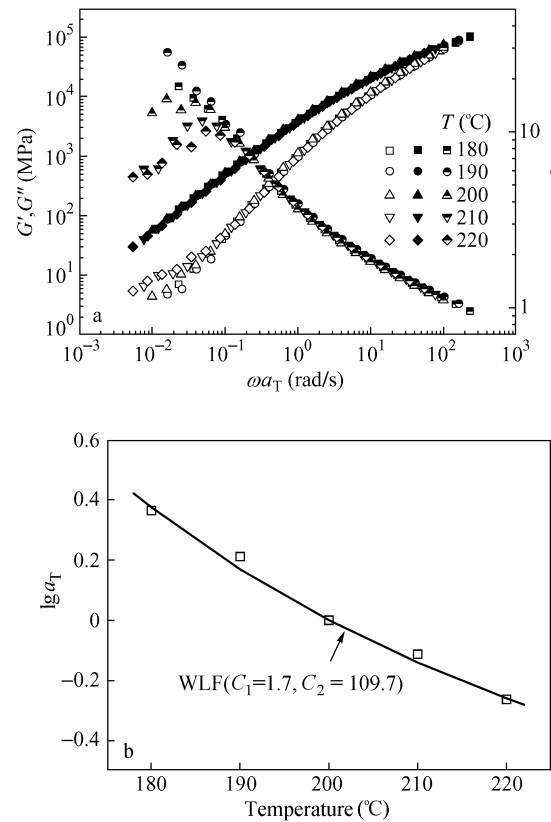


Fig. 5 Master curves of G' (hollow symbols), G'' (solid symbols) and $\tan\delta$ (half-filled symbols) of PVDF/PMMA (80/20) blend at 200℃ (a) and shift factor a_T for the PVDF/PMMA (80/20) blend as a function of temperature T (b)
The curve in (b) shows the WLF fitting to the measured data.

(2 区) 代表共混体系在升温过程中发生相转变, 峰前低温区域 (1 区) 表示体系内存在 PVDF/PMMA 均相无定形混合物, 而峰后高温区域 (3 区) 对应相分离区. 与 TTS 和 Cole-Cole 曲线相比, 动态温度扫描曲线对相分离温度更敏感. 如图 7 所示, 将不同 ω 下的 T_r 线性外推至 $\omega = 0$ rad/s, 可得静态 binodal 温度. $w_{\text{PMMA}} = 20$ wt%, 40 wt%, 50 wt% 时, 静态 binodal 温度分别为 192.6℃, 189.8℃, 187.0℃. 由于加工温度 (175 ~ 190℃) 接近静态 binodal 温度, 共混物在熔融共混过程中可经由成核-生长机理而形成图 1 所示的相分离结构. 加工条件如剪切作用无疑对相分离结构的形成起关键作用.

2.4 结晶与热行为

图 8(a) 显示共混物的 DSC 曲线. $w_{\text{PMMA}} \leq 20$ wt% 时, 共混物显示熔融单峰; $w_{\text{PMMA}} = 40$ wt% 时, 共混物具有熔融双峰, 说明 PVDF 结晶不完善, 共

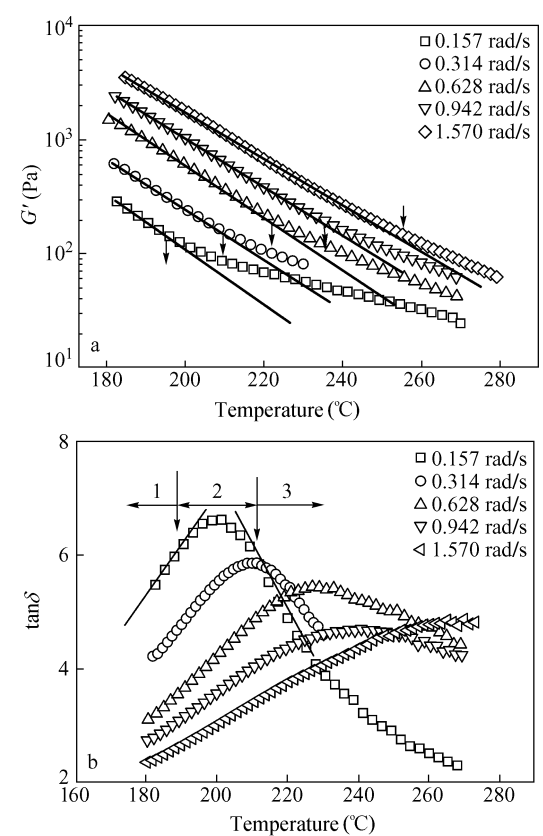


Fig. 6 G' (a) and $\tan\delta$ (b) as a function of T for PVDF/PMMA (80/20) blend at $\gamma_0 = 2\%$ and heating rate 2 K/min
The arrows denote the phase separation temperature T_r .

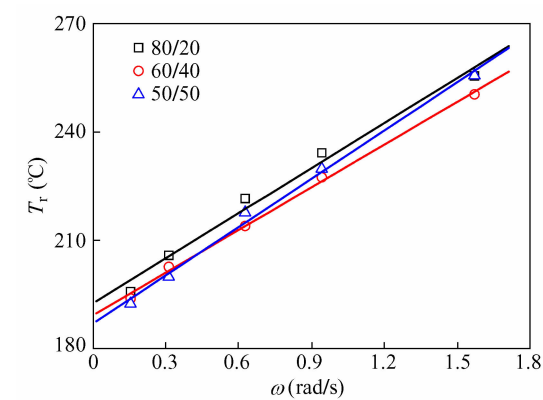


Fig. 7 Determination of quiescent binodal temperature of PVDF/PMMA blends

混合物在 DSC 测试过程中发生熔融-重结晶. $w_{\text{PMMA}} = 50 \text{ wt\%}$ 时, 共混物在 DSC 测试升温过程中先后发生冷结晶(结晶温度 108°C)与熔融过程. 图 8 (b) 显示共混物的 XRD 谱图. PVDF 在 17.8° , 18.4° , 20.0° , 26.7° 分别显示 α 晶^[22] 的 (100), (020), (110), (021) 面衍射峰. $w_{\text{PMMA}} \leq 20 \text{ wt\%}$ 时, PMMA 的存在不改变 PVDF 晶型, 与 Shieh

等^[23] 的研究相符. $w_{\text{PMMA}} \geq 40 \text{ wt\%}$ 时, α 相衍射峰消失, 共混物在 16.5° 出现无定形相的弥散峰. 可见, 高含量 ($w_{\text{PMMA}} \geq 40 \text{ wt\%}$) 的 PMMA 实质上抑制了 PVDF 在所制备共混物中的结晶, 而 DSC 法所测熔融峰反映 PVDF 在升温过程的结晶. 共混物 XRD 曲线在 40° 不显示 (201), (111) 面衍射, 说明 PVDF 不形成 β 晶^[24]. 在溶液混合膜中, PVDF 在低于 70°C 结晶可形成 β 晶; $10 \text{ wt\%} \sim 15 \text{ wt\%}$ PMMA 可降低 PVDF 结晶速率, 并诱导 β 晶的形成^[25, 26].

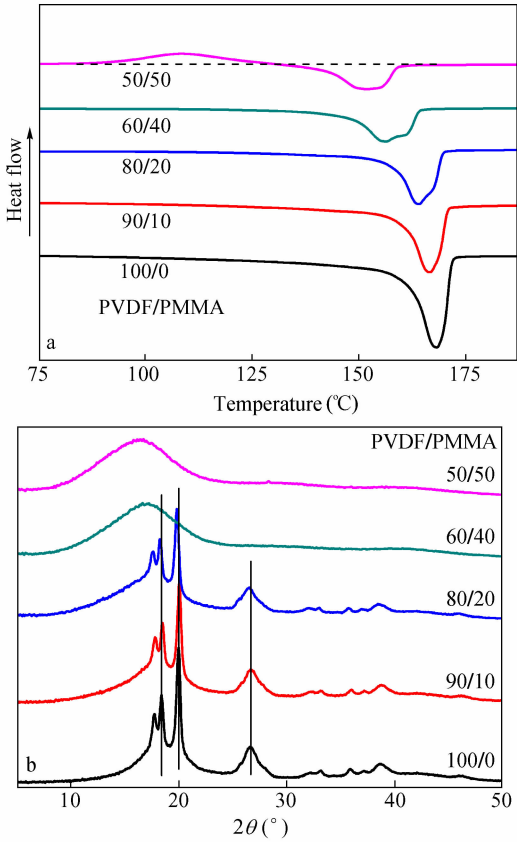


Fig. 8 DSC curves (a) and XRD patterns (b) for different PVDF/PMMA blends

表 2 列出 PVDF 的 T_m 与 DSC 结晶度 (X_c). 随 w_{PMMA} 增加, T_m 由纯 PVDF 的 168.2°C 降到 152.3°C ($w_{\text{PMMA}} = 50 \text{ wt\%}$), 而 X_c 由 18.7% 升高到 34.1% . 在 PVDF/PMMA 溶液共混膜 (PVDF 形成球晶)^[27] 中, X_c 随 w_{PMMA} 增加而降低, 归因于均相共混物中无定形 PMMA 分子对 PVDF 的稀释效应^[2]. 在均相共混物熔体中, PMMA 对 PVDF 有吸引相互作用, 限制 PVDF 分子链向晶体表面扩散, 可显著降低结晶速率. PVDF/PMMA 熔融共混物在加工过程中已发生相分离, 熔体状态下形成 PMMA 富集相与 PVDF/PMMA 均相共混相. 在冷

Table 2 Melting point T_m and crystallinity X_c of PVDF in PVDF/PMMA blends

w_{PMMA} (wt%)	T_m (°C)	X_c (%)
0	168.2	18.7
10	166.5	26.0
20	163.8	29.0
40	155.9	32.9
50	152.3	34.1

却结晶过程中,均相共混相中的 PMMA 因稀释和氢键作用而限制 PVDF 分子链的扩散与结晶,造成结晶完善程度降低, T_m 随 w_{PMMA} 增加而显著降低,且 $w_{\text{PMMA}} \geq 40$ wt% 的共混物在冷却过程中直接形成无定形态. DSC 测试所得 X_c 反映共混物在

升温过程的熔融-重结晶过程. 共混物中富 PMMA 相起到异相成核作用,造成 X_c 随 w_{PMMA} 增加而显著增大.

图 9 显示共混物的 TGA 与微分热失重 (DTA) 曲线. PMMA 在 370 ~ 430℃ 发生分解, PVDF 在 430 ~ 500℃ 发生分解,DTA 峰值温度与共混物的组成无关. 共混物 5% 热失重温度 ($T_{5\%}$, 见图 9(a)插图)与残炭量均随 w_{PMMA} 增加而降低. 可见,虽然 PMMA 与 PVDF 存在较强的分子间作用力,但二者的氧化降解过程相对独立,不存在协同作用^[26].

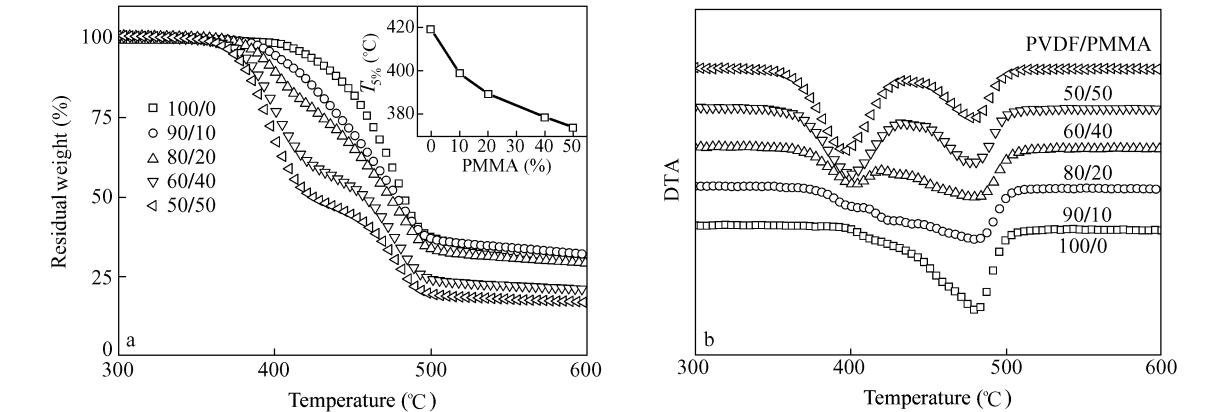


Fig. 9 TGA (a) and DTA (b) curves for PVDF/PMMA blends

3 结论

虽然大量实验证明 PMMA 与 PVDF 分子相容,但 SEM 观察与流变学 (Cole-Cole 图、“时-温叠加”原理、动态温度扫描) 研究均显示熔融混合 (加工温度 175 ~ 190℃, 接近静态 binodal 温度)

共混物在加工过程中发生相分离. 相形态结构决定共混物的综合性能;在 $w_{\text{PMMA}} = 10$ wt% 时,共混体系呈现均相结构,力学与耐紫外老化性能最好. PMMA 的加入可降低 PVDF 熔点,但不影响晶型与热降解行为.

REFERENCES

1 Hirata Y, Kotaka T. Polymer J, 1981, 13: 273 ~ 281
2 Hahn B, Herrmann-Schönherr O, Wendorff J. Polymer, 1987, 28 (2): 201 ~ 208
3 Yang H H, Han C D, Kim J K. Polymer, 1994, 35 (7): 1503 ~ 1511
4 Ochoa N, Masuelli M, Marchese J. J Membrane Sci, 2003, 226 (1): 203 ~ 211
5 Cui Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, Wei X Z, Zhang C F, Zhu B K. Mater Lett, 2008, 62 (23): 3809 ~ 3811
6 Du M, Gong J, Zheng Q. Polymer, 2004, 45 (19): 6725 ~ 6730
7 Bauduin G, Boutevin B, Gramain P, Malinova A. Eur Polym J, 1999, 35 (2): 285 ~ 292
8 Mijovic J, Sy J W, Kwei T. Macromolecules, 1997, 30 (10): 3042 ~ 3050
9 Du C H, Zhu B K, Xu Y Y. J Mater Sci, 2006, 41 (2): 417 ~ 421
10 Garcia J L, Koelling K W, Seghi R R. Polymer, 1998, 39 (8): 1559 ~ 1567
11 Linares A, Acosta J L. Eur Polym J, 1997, 33 (4): 467 ~ 473

- 12 Gu X, Michaels C, Nguyen D, Jean Y, Martin J, Nguyen T. Appl Surf Sci, 2006, 252(14): 5168 ~ 5181
- 13 Zheng Q, Du M, Yang B, Wu G. Polymer, 2001, 42(13): 5743 ~ 5747
- 14 Chopra D, Kontopoulou M, Vlassopoulos D, Hatzikiriakos S G. Rheol Acta, 2002, 41(1): 10 ~ 24
- 15 Ng W, Tam K, Jenkins R. J Rheol, 2000, 44(1): 137 ~ 147
- 16 Tschoegl N W. The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior; an Introduction. New York: Springer, 1989. 35 ~ 36
- 17 Wu G, Miura T, Asai S, Sumita M. Polymer, 2001, 42(7): 3271 ~ 3279
- 18 Carreau P, Bousmina M, Ajji A. Progress in Pacific Polymer Science 3. New York: Springer, 1994. 25 ~ 39
- 19 Niu Y H, Wang Z G. Macromolecules, 2006, 39(12): 4175 ~ 4183
- 20 Es-Haghi S S, Yousefi A A, Oromiehie A. J Polym Sci Polym Phys, 2007, 45(20): 2860 ~ 2870
- 21 Vlassopoulos D. Rheol Acta, 1996, 35(6): 556 ~ 566
- 22 Gregorio Jr R. J Appl Polym Sci, 2006, 100(4): 3272 ~ 3279
- 23 Shieh Y T, Hsiao T T. J Supercrit Fluid, 2009, 48(1): 64 ~ 71
- 24 Lovinger A J, Davis D, Cais R, Kometani J. Polymer, 1987, 28(4): 617 ~ 626
- 25 Ma W, Zhang J, Wang X, Wang S. Appl Surf Sci, 2007, 253(20): 8377 ~ 8388
- 26 Zhou X, Cakmak M. J Macromol Sci B, 2007, 46(4): 667 ~ 682
- 27 Elashmawi I, Hakeem N. Polym Eng Sci, 2008, 48(5): 895 ~ 901

INFLUENCE OF PHASE SEPARATION ON MECHANICAL AND ANTI-UV AGING PROPERTIES OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE/POLYMETHYL METHACRYLATE BLENDS

Yun-xiang Zhang, Yi-hu Song, Qiang Zheng

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Tensile and anti-UV aging properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/polymethyl methacrylate (PMMA) blends prepared by melting compounding were investigated. The results indicated that PVDF had a good miscibility with little PMMA (10 wt%) so that the blend was homogeneous and had the best tensile properties and weatherability. On the other hand, significant phase separation occurred in the blends containing more than 20 wt% PMMA, which led to marked reductions in tensile properties and weatherability. PMMA played a role of diluent that accelerated molecular movements and reduced relaxation time of the blend. Because of the habit of PVDF tending to self-entangle in the blends, improving molecular motion at high temperatures could lead to the occurrence of phase separation. The binodal temperature of blends was got by the small amplitude temperature scanning experiment, which decreased with increasing PMMA content. The results did not follow some previous researches on solution casting blends. Crystallinity of PVDF increased and melting point decreased with increasing PMMA content. However, XRD results indicated that PMMA did not change the crystal structure of PVDF. Furthermore, TGA tests revealed that there was no synergistic effect between thermal decompositions of PMMA and PVDF in the blends.

Keywords Blend, Phase separation, Properties, Rheology