

· 综述 ·

动态流变法在聚合物/聚合物界面分子链扩散研究中的应用*

沈烈¹ 孟庆荣¹ 彭懋¹ 方征平^{1,2**}

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(²浙江大学宁波理工学院高分子材料与工程研究所 宁波 315100)

摘要 聚合物/聚合物界面的分子链扩散问题在塑料注塑、焊接、共混等领域普遍存在. 动态流变法是研究聚合物/聚合物界面分子链扩散的一种有力手段, 这种方法对于界面间分子链扩散的监测非常灵敏. 本文简述了用动态流变法研究聚合物/聚合物界面扩散的原理、实验方法以及优点, 着重讨论了采用该方法研究初始界面分子链末端分布对扩散机理的影响、对称聚合物/聚合物界面分子链扩散的量化, 非对称聚合物/聚合物界面的相互扩散, 分子量多分散性对聚合物/聚合物界面扩散的影响, 聚合物/聚合物界面间的流动和扩散耦合以及近年来动态流变法在化学反应型聚合物/聚合物界面的应用进展.

关键词 动态流变法, 聚合物, 界面, 扩散

聚合物-聚合物扩散又叫做相互扩散 (mutual diffusion or inter-diffusion), 广泛存在于聚合物工业中. 许多研究手段被用于探索聚合物熔体或者液体的扩散. 比如, 脉冲磁场梯度核磁共振光谱^[1, 2]、X 射线扫描电子显微镜^[3]、中子散射^[4, 5]、中子反射^[6]、中子自旋回波^[7, 8]、正相反冲光谱^[9]、傅里叶红外光谱^[10]和透射电子显微镜^[11, 12]. 这些测试方法有很好的空间分辨率, 但是测试扩散系数时需要重元素做标记, 这些示踪分子会减慢质量传递进程而影响扩散机理^[13, 14].

为了避免以上测试技术的不足, Bousmina 等^[15]提出了一种新的测试手段可以确定聚合物间的扩散系数. 采用动态流变法中的小幅振荡剪切模式, 将圆片型样品叠砌放置于流变仪的上下夹具间 (见图 1), 施以适当的压力, 在玻璃化温度以上的合适温度测试某频率下动态模量随时间的变化.

1 初始界面分子链末端分布对扩散机理的影响

Bousmina 等选择窄分子量分布 ($M_w/M_n = 1.27$) 的聚苯乙烯/聚苯乙烯 (PS/PS) 为研究对象, 对聚合物表面进行预处理来考察界面处初始链末端分布对聚合物/聚合物界面分子量扩散以

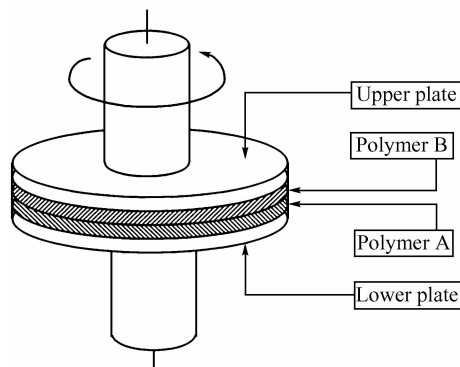


Fig. 1 Sandwich sample set-up for rheological testing^[16] (Reproduced with permission from American Chemical Society)

及线性黏弹性的影响^[15].

(1) 不经任何处理. 焊接初始阶段, 动态复数模量 (G^*) 与接触时间 (t) 的关系为 $G^* \propto t^{1/2}$. 当焊接时间超过一个临界值 t_c 时, $G^* \propto t^{1/4}$, 即界面上的链扩散由 Reptation 模式向 Rouse 模式转变. 这表明在焊接初始阶段大部分高分子链末端集中在聚合物本体, 还未到达焊接表面; 随着聚合物接触时间的延长, 焊接表面高分子链末端的浓度增加, 高分子链易从聚合物本体的一端穿过焊接界面向另一端聚合物本体扩散.

(2) 预剪切. 动态复数模量与接触时间的关

* 高分子加工与流变学专题报道; 2012-02-23 收稿, 2012-04-25 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50873091) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zpfang@zju.edu.cn

系为 $G^* \propto t^{0.32}$, 其指数介于 1/2 与 1/4 之间, 认为预剪切使得界面处链末端的分布受到扰乱, 相比于前者有更多的链末端分布于界面处。

(3) 断裂后愈合. 动态复数模量与接触时间的关系为 $G^* \propto t^{0.29}$, 指数接近由 de Gennes 和 Prager-Tirrell 预测的理论值 1/4。

(4) 电晕处理. 焊接之前, 通过电晕处理人为引入反应基团, 得到 $G^* \propto t^{0.34}$, 其指数接近于 1/4, 相当于通过电晕处理完成“原位移动”, 促进了扩散的进行, 这种情况与第二种情况(初始界面有较多的链末端分布)相似。

因此得出结论, 扩散机理强烈依赖于焊接前界面处分子链末端的分布情况, 如果焊接前界面处具有较多的分子链末端分布, 其扩散机理遵循 Rouse 模式, 反之则遵循 Reptation 模式。

2 对称聚合物/聚合物界面分子链扩散的量化

Bousmina 等选择分子量分布 $M_w/M_n = 1.63$ 的 PS/PS 为研究对象, 通过建立自扩散系数与材料的流变学参数以及分子参数之间的关系式来研究对称聚合物/聚合物界面的分子链扩散^[17]。为了构建黏弹性质与扩散过程之间的关系, 将研究限定在线性黏弹性范围内。

根据线性黏弹性理论的 Reptation 模型, 自扩散系数的表达式为

$$D_{\text{rep}} = \frac{Nb^2\omega}{3\pi^2} \left(\frac{8G_N^0}{\pi^2 G'(\omega)} - 1 \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中, N 为重复单元数, b 是有效键长, ω 是频率, G_N^0 为平台模量。

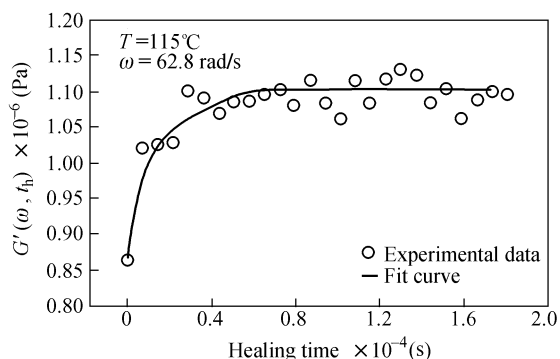


Fig. 2 Elastic modulus $G'(\omega, t_h)$ versus healing time for a multilayer sandwich sample of polystyrene at a given frequency of 62.8 rad/s and temperature of 115°C^[17] (Reproduced with permission from American Institute of Physics)

图 2 是 PS/PS 三明治型样品在 115°C 下进行小幅动态流变实验得到的 G' 对时间的关系曲线。随着焊接时间的增加, G' 短时急速增加之后达到稳定的平台。 G' 短时急速增加归因于随着时间的增加界面处链扩散的发生。随着时间的延长, 越来越多的分子链穿越界面渗透到界面的另一侧。从分子动力学的观点来看, 扩散方向统计性地垂直于外界施加的剪切应力, 界面两边的聚合物本体就像一个“仓库”, 不断交换着物质。扩散链会在界面处与其他链发生缠结, 穿越界面的分子链越多, 剪切需要的扭矩越高, 样品模量就越高。

界面相不断的变化, 导致物料的流变学参数随之变化, 因此方程式(1)中的 $G'(\omega)$ 应该用频率和融合时间的函数 $G'(\omega, t_h)$ 代替, t_h 为融合时间。 $G'(\omega, t_h)$ 随 t_h 的增长是因为界面分子链的扩散引起的, 足够长的焊接时间之后, G' 达到一个恒定常数, 记作 G'_e 。将 $G'(\omega, t_h)$ 代入方程式(1), 得到:

$$D_{\text{rep}} = \frac{Nb^2\omega}{3\pi^2} \left(\frac{8G_N^0}{\pi^2 G'_e} - 1 \right)^{1/2} \quad (2)$$

当 $\omega < 1/\tau_{\text{rep}}$ 时,

$$D_{\text{rep}} = \frac{e^2 M_0^2}{3b^2 M^2} \frac{k_B T}{\xi} \quad (3)$$

式中, e 为缠结网络的网格尺寸, M_0 是单体分子量, M 是分子量, ξ 为摩擦系数, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度。

随着接触时间的延长, 界面逐渐融合, 以三明治形式叠加的聚合物层变成一个整体。因此, 平均自扩散系数可以写成:

$$D_{\text{rep}} = \frac{\rho R T e^2}{108 M \eta_0} = \frac{1}{135} \cdot \left(\frac{R_{ee}}{M} \right)^2 \cdot \left(\frac{M_e \rho R T}{\eta_0} \right) \quad (4)$$

式中, R_{ee} 表示末端距, ρ 是密度, M_e 是缠结分子量。 $R_{ee}^2 = Nb^2$ 。

通过式(4), 可以利用零剪切黏度来计算自扩散系数。

3 非对称聚合物/聚合物界面相互扩散系数

Vaudreuil 等^[18] 采用 PS/PVME 为研究对象, 在 85°C 和 105°C 分别利用动态流变法研究了复数黏度随时间的变化, 研究中将该体系看作三层体系, 起始阶段, 流变性质主要受微弱界面和低黏度组分控制, 随着扩散的进行, 界面得到增强形成界

面相,其可以看作两种聚合物的共混物,具有一定的厚度和流变性质,此时三层体系的黏度由整体尤其是界面相控制.界面相的形成主要是由流动快的 PVME 渗透到运动慢的 PS 中,因此,流变法监测该体系的扩散过程主要遵循 Case-II 模型.

Qiu 等^[16]又采用 PMMA/SAN 为研究对象来探讨非对称界面的扩散问题,从图 3 可以看出, G^* 随着时间先是单调增加,之后达到恒定值.这是由界面两侧聚合物相互渗透使得界面得以增强所致.

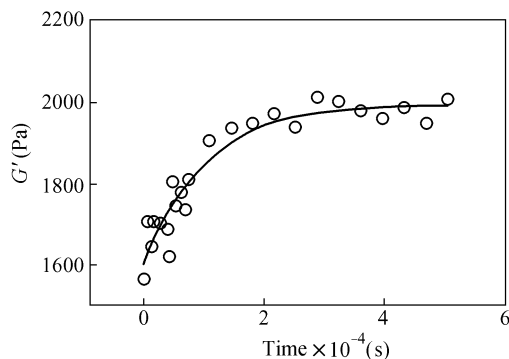


Fig. 3 Complex modulus $G^*(\omega, t_h)$ versus welding time for a sandwich-like sample of PMMA/SAN at given frequency 6.0×10^{-7} rad/s ($< 1/\tau_{rep, b}$) and temperature 120°C^[16] (Reproduced with permission from American Chemical Society)

如何将宏观的流变性质与在微观尺度发生的扩散过程关联起来,即将测得的复数模量 G^* 转化成可以描述穿越 SAN 和 PMMA 界面的质量传递的动力学的相互扩散系数是一个关键问题.通过 reptation 理论以及 fast-mode 模型,得到相互扩散系数的表达式.图 4 为由得到的相互扩散系数表达式计算出的相互扩散系数 D_m 随焊接时间的变化曲线.与 G^*-t 不同的是,平均表观相互扩散系数在达到平衡值 D_e 之前快速衰减.将 D_m 与 Yukioka 等用椭圆偏光法测得的 PMMA/SAN 的相互扩散系数相比较,结果有较好的吻合性^[19].

4 分子量多分散性对聚合物/聚合物界面扩散的影响

Qiu 等^[20]采用 3 种具有不同重均分子量的单分散聚苯乙烯按照不同的比例混合得到两种多分散性聚苯乙烯,这两种多分散性聚苯乙烯具有相同的重均分子量,数均分子量可变.采用小幅振荡剪切动态流变法测得动态模量与时间的关系,针

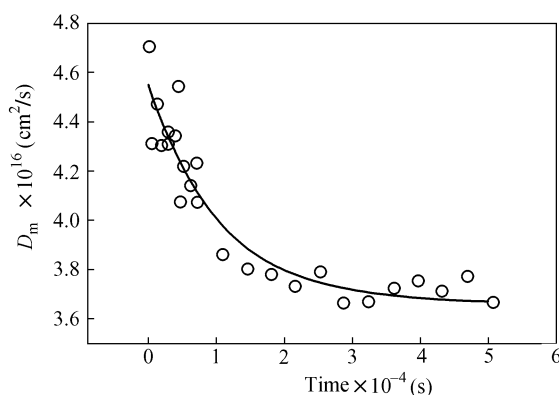


Fig. 4 Apparent mutual diffusion coefficients as a function of welding time for PMMA/SAN sandwich-like sample at 120°C. The points are experimental data; The line represents a least-squares fit to the experimental data^[16]. (Reproduced with permission from American Chemical Society)

对多分散体系的自扩散系数测定提出了新的模型,该模型是基于 double reptation theory 和 Doi and Edwards' 分子动力学.根据该模型得到不同分散性的 PS/PS 体系的自扩散系数,结果表明,分子量分布越宽,聚合物扩散越快.

5 聚合物/聚合物界面间的流动和扩散耦合

Bousmina 等^[21]采用大振幅振荡剪切模式 (LAOS),考虑流动和扩散之间的完全耦合,用滑板流变仪研究了 PS/PS 界面的扩散过程.实验结果用一个基于 Wagner 模型和 Doi-Edwards 模型进行了处理.将流动和扩散直接联系起来,通过计算可以得到扩散系数.

在大幅应变下得到的最终扩散系数比在静态下和在小幅振荡剪切下获得的结果要高很多.在小幅应变中,当分子链穿过界面时流动不影响链的动力学,而 LAOS 时,流动很大程度上改变了扩散过程.在非常短的时间内,仅有一小部分链末端位于界面附近,一些小分子链扩散渗透到界面.时间比较长时,反复施加的大应变使得界面相变形,并且使得界面相区域形成的缠结链被抽出.最终,由于大的应力一些链被切断.在 LAOS 过程中,施加在界面相的机械能比 C—C 键的共价键能都要高.这两个因素使得界面处具有较高密度的链末端分布,因此具有比较高的扩散系数.这类似于在焊接前经过高应变预剪切或者断裂的三明治样品愈合时的情况.

到达稳定值之前,扩散系数先降后升.在高频

短时区,扩散主要由小分子链控制,具有很短的松弛时间.而在长时区,长链参与扩散,使得扩散系数下降.由于高剪切应力的存在,当长链穿过界面时,部分链从界面的一侧被抽出或者被切断.这些新生成的链末端又很快促进了链扩散,使得自扩散系数得以提高.在足够长时间后(一般大于 35000 s),自扩散系数达到一个固定值.这说明新的链末端生成的速率与扩散过程中链的消耗速率达到了一个动态平衡.

6 化学反应型聚合物/聚合物界面

Kim 等^[22]采用动态流变法,在 180℃ 研究了端羧基化聚苯乙烯 (PS-mCOOH) 和 PMMA (具有不同含量 PMMA-GMA) 的界面反应动力学.通过小幅振荡剪切模式测试复数黏度 (η^*) 与时间 (t) 的关系,得到曲线如图 5 所示.

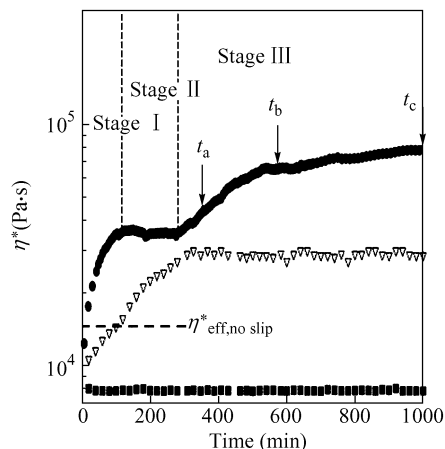


Fig. 5 Plot of η^* at 180℃ versus time for PS-mCOOH/100% PMMA-GMA (●) as well as two nonreactive blend systems of PS-mCOOH/PMMA (▽) and PS-mCOOH/PE (■). Dashed line represents the average of viscosity (η_{eff}^*) of PS-mCOOH and PMMA (and PMMA-GMA) predicted by Eq. (5) with no slip condition^[22]. (Reproduced with permission from American Chemical Society)

对于 PS-mCOOH/100% PMMA-GMA 反应体系, η^* 随着 t 的增加,其变化趋势表现出 3 个阶段:第一阶段,短时间内, η^* 随着 t 迅速增加;第二阶段, η^* 不随着 t 的增加而发生变化;第三阶段, η^* 再次随着 t 的增加而缓慢增长.而对于不相容 PS-mCOOH/PE 体系,其 η^* 不随时间变化,与其中的低黏度组分 PS-mCOOH 具有相同的 η^* 值,这归因于外力容易选择性的向 η^* 较低的聚合

物传递^[16].对于平板流变仪中三明治型的聚合物/聚合物复合体系的黏度,具有以下关系^[23]:

$$1/\eta_{\text{eff}}^* = \Phi_1/\eta_1^* + \Phi_2/\eta_2^* + f(\zeta) \quad (5)$$

其中, Φ_i 和 η_i ($i=1,2$) 分别是组分 i 的体积分数和黏度, $f(\zeta)$ 是界面的滑移函数.界面处不存在滑移时,该值为 0.图 5 中, PS-mCOOH/PE 体系测得的 η_{eff}^* 比方程 (5) 中不存在摩擦时预测的理论值低,这表明该体系中的界面滑移不可忽略.

对于 PS-mCOOH/PMMA 体系, η^* 随着焊接时间而缓慢增加,大约 6 h 后达到一平衡值.值得注意的是,小于 100 min 时, η^* 低于理论值 η_{eff}^* ,这表明对于短时间焊接界面滑移不可忽略.

对于反应体系 PS-mCOOH/100% PMMA-GMA 的反应动力学.不同于 PS-mCOOH/PMMA 非反应体系 340 min 后到达平台期,在更短的时间内 (120 min) 就达到了平台期,之后 (120 min < t < 280 min) η^* 具有恒定值,最终再次缓慢增加达到稳定值.这与非反应体系 PS-mCOOH/PMMA 达到平台前的缓慢增加不同.

在第一阶段,具有不同 PMMA-GMA 含量的混合物的 η^*-t 曲线如图 6 所示,可见,虽然 PMMA-GMA 含量不同,但是在时刻 t 时的 η^* 值相差不大,表明了 η^* 的增加是因为界面处两种官能团发生反应所致.选取 10 wt% PMMA-GMA 含量体系作为动力学研究的对象,通过对比不同温度下的一级反应动力学和二级反应动力学,得到第一阶段中两种官能团间的反应受一级反应动力学控制.随着时间增加,界面被接枝(嵌段)共聚物覆盖,整体反应仅依赖于空位.

第二阶段,界面处被原位反应形成的共聚物所覆盖,或者界面厚度是接枝共聚物旋转半径的几倍以上,只有当界面两端的分子链都渗透到这些层才可能进一步发生反应.图 7 给出了不同含量的 PMMA-GMA 与 PS-mCOOH 体系在 180℃ η^* 与 t 的曲线.可以看出存在一个 η^* 的抑制期 (t_{inc}),这个期间,界面附近极少量的链发生反应,因此对流动性质没有明显贡献.而且随着 PMMA-GMA 含量的增加, t_{inc} 变短,这是因为反应官能团浓度越大,进一步发生反应的几率越大.

第三阶段,为了减少第二阶段中的抑制时间,选取 100% PMMA-GMA 与 PS-mCOOH 为研究对象,从图 4 中可以看出,第三阶段 η^* 随时间增加的速率要小于第一阶段.这应该归因于第一阶段反应受界面附近接枝共聚物的数量所控制,而第

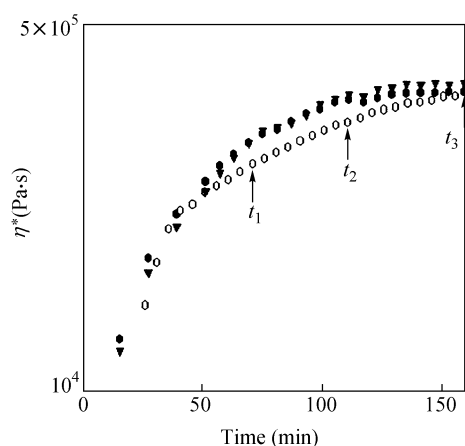


Fig. 6 Plots of η^* at 180°C versus time for PS-mCOOH/PMMA with various amounts of PMMA-GMA: (○) 10 wt%, (▼) 20 wt% and (●) 100 wt % PMMA-GMA^[22]. (Reproduced with permission from American Chemical Society)

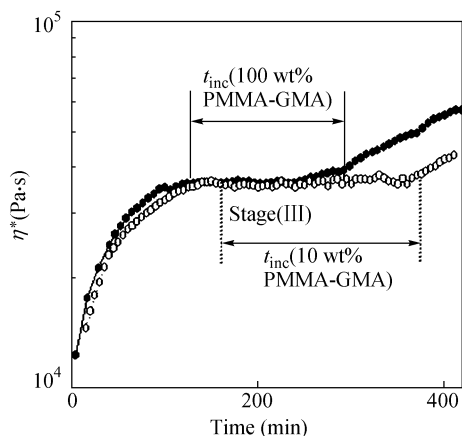


Fig. 7 Plot of η^* at 180°C versus reaction time for PS-mCOOH/PMMA with two different amounts of PMMA-GMA: (○) 10% and (●) 100%

There exists an incubation period (t_{inc}) where η^* did not increase with time, and t_{inc} decreased with increasing the amount of PMMA-GMA^[22]. (Reproduced with permission from American Chemical Society)

三阶段除了发生反应外,扩散效应变得更为重要.

Yu 等^[24]采用和 Kim 等^[22]相似的测试方法,采用小幅振荡剪切流变法,以 SMA/PA6 为研究对象,跟踪 200°C 时 η^* 随时间的变化,发现界面反应亦可以分为明显的 3 个阶段,起始阶段, η^* 随时间增加而增加,发生二级反应到一级反应的转变;第二阶段,由于第一阶段界面处形成了足够多的原位共聚物,从而抑制了界面反应, η^* 不再随时间变化;第三阶段,经过长时间的扩散,2 种

反应物又在界面处发生反应,所以 η^* 又随时间缓慢增加.

Xie 等^[25]通过小幅振荡剪切流变法对 PBT/epoxy 反应体系进行了反应动力学方面的研究.试验结果表明 PBT/epoxy 界面反应分为 3 个阶段,第一阶段,体系由于界面反应使得复合黏度随时间快速上升,为反应控制型过程;第二阶段,由于界面饱和使得两相的活性官能团被隔开,反应暂时停止,体系的复数黏度保持在一定值不变;第三阶段,当本体中未反应的大分子到达界面层后,反应进一步发生,体系的复合黏度再次随时间缓慢上升,为扩散控制型过程.

Lamnawar 等^[26]选择 PE-GMA/PA6 为研究对象,利用小幅振荡剪切流变法研究界面处分子链相互扩散与官能团反应之间的竞争,通过研究不同温度下,不同接触时间,剪切参数,停留时间,预剪切下储能模量对时间的关系,得出测试温度比较低时,短时间内曲线发生转折,为链扩散为主到官能团反应为主的转折,当温度比较高时,短时间内,扩散和反应所占比例相当,曲线上没有明显的转折.更高的温度下,环氧本身发生的副反应占据主要地位.主要反应的动力学通过关联储能模量随原位反应共聚物的转化率得出遵循一级反应.

Lamnawar 等^[27]还研究了多层聚合物体系界面面积对相互扩散和反应的影响.仍然选择 PE-GMA/PA6 为研究对象,研究了多层聚合物界面面积对黏弹性的影响.随着界面相的产生,小幅剪切有助于提高界面处化学反应或相互扩散的程度.通过改变层数来扩大界面/界面相的影响,从而说明多层体系动态模量的变化是扩散和化学反应共同作用的结果.通过研究特定焊接时间与剪切速率下的界面相,得出特定界面面积下的界面厚度表达式.

7 动态流变法在其他方面的研究

Zhao 等^[28]通过多层复合 HDPE/LLDPE 相容体系,利用小幅振荡剪切流变法,采用动态时间扫描和动态频率扫描模式研究了多层界面分子链相互扩散问题,成功将 Kramer 等^[29]理论用于描述相互扩散系数作为浓度的函数的关系.通过增加界面层数,使通过测试数据得出的扩散系数具有更大的可信性.

Yang 等^[30]还采用动态流变法研究了相行为对聚合物层界面相互扩散的影响.

8 总结

动态流变法可以作为研究聚合物/聚合物界面分子链扩散的一种有力手段,这种方法对于界面间分子链扩散的监测非常灵敏,而且避免了其他方法在测试扩散系数时需要重元素做标记而带来的示踪分子影响扩散机理的问题.只要涉及到聚合物/聚合物接触界面,并且随着时间或者温度的变化界面两端的聚合物可以穿越界面并发生物理缠结或者化学反应的体系,均可以用动态流变

法来研究其流变性质,此方法目前已经被本课题组用于研究塑料熔融连接过程中界面处分子链的扩散问题.

但是需要指出的是,该方法在聚合物/聚合物界面扩散研究中的应用是建立在黏弹性和扩散函数可以半耦合或者直接耦合的基础上,多数采用小幅振荡剪切来进行半耦合的扩散系数研究,而直接耦合就要采用大幅振荡剪切流变法,将流体的扰动考虑进去.

REFERENCES

- 1 Callaghan P T, Pinder D N. *Macromolecules*, 1983, 16(6): 968 ~ 973
- 2 Gu Q, Wang X, Sun P, Zhou D, Xue G. *Soft Matter*, 2011, 7(2): 691 ~ 697
- 3 Jones R A L, Klein J, Donald A M. *Nature*, 1986, 321(6066): 161 ~ 162
- 4 Hellmann E H, Hellmann G P, Rennie A R. *Macromolecules*, 1991, 24(13): 3821 ~ 3827
- 5 Anderson J E, Jou J H. *Macromolecules*, 1987, 20(7): 1544 ~ 1549
- 6 Agrawal G, Wool R P, Dozier W D, Felcher G P, Zhou J, Pispas S, Mays J W, Russell T P. *J Polym Sci Polym Phys*, 1996, 34: 2919 ~ 2940
- 7 Ewen B, Maschke U, Richter D, Farago B. *Acta Polym*, 1994, 45(3): 143 ~ 147
- 8 Likhtman A E. *Macromolecules*, 2005, 38: 6128 ~ 6139
- 9 Mills P J, Green P F, Palmstrom C J, Mayer J W, Kramer E J. *Appl Phys Lett*, 1984, 45(9): 957 ~ 959
- 10 High M S, Painter P C, Coleman M M. *Macromolecules*, 1992, 25(2): 797 ~ 801
- 11 Koizumi S, Hasegawa H, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1990, 23(11): 2955 ~ 2962
- 12 Liao Y, Nakagawa A, Horiuchi S, Ougizawa T. *Macromolecules*, 2007, 40(22): 7966 ~ 7972
- 13 Yang H, Stein R S, Han C C, Bauer B J, Kramer E J. *Polym Comm*, 1986, 27(5): 132 ~ 135
- 14 Green P F, Doyle B L. *Macromolecules*, 1987, 20(10): 2471 ~ 2474
- 15 Bousmina M, Qiu H, Grmela M, Klemberg-Sapieha J E. *Macromolecules*, 1998, 31: 8273 ~ 8280
- 16 Qiu H, Bousmina M. *Macromolecules*, 2000, 33(17): 6588 ~ 6594
- 17 Qiu H, Bousmina M. *J Rheol*, 1999, 43: 551 ~ 568
- 18 Vaudreuil S, Qiu H, Kaliaguine S, Grmela M, Bousmina M. *Macromol Symp*, 2000, 158: 155 ~ 168
- 19 Yukioka S, Inoue T. *Polym Comm*, 1991, 32(1): 17 ~ 19
- 20 Qiu H, Bousmina M. *The Canadian J Chem Eng*, 2002, 80: 1206 ~ 1213
- 21 Qiu H, Bousmina M. *Rheol Acta*, 2002: 87 ~ 92
- 22 Kim H Y, Jeong U, Kim J K. *Macromolecules*, 2003, 36: 1594 ~ 1602
- 23 Bousmina M, Palierne J F, Utracki L A. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(6): 1049 ~ 1059
- 24 Yu X, Wu Y, Li B, Han Y. *Polymer*, 2005, 46(10): 3337 ~ 3342
- 25 Xie F, Zhou C, Yu W, Wu D. *Eur Polym J*, 2005, 41(9): 2171 ~ 2175
- 26 Lamnawar K, Maazouz A. *Rheol Acta*, 2006, 45: 411 ~ 424
- 27 Lamnawar K, Maazouz A. *Rheol Acta*, 2008, 47: 383 ~ 397
- 28 Zhao R, Macosko C W. *AIChE J*, 2007, 53: 978 ~ 985
- 29 Kramer E J, Green P, Palmstrom C J. *Polymer*, 1984, 25(4): 473 ~ 480
- 30 Yang L, Suo T, Niu Y, Wang Z, Yan D, Wang H. *Polymer*, 2010, 51: 5276 ~ 5281

APPLICATION OF DYNAMIC RHEOLOGICAL TECHNIQUE IN STUDYING CHAIN DIFFUSION AT POLYMER/POLYMER INTERFACE

Lie Shen¹, Qing-rong Meng¹, Mao Peng¹, Zheng-ping Fang^{1, 2}

(¹ MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Laboratory of Polymer Materials and Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100)

Abstract Chain diffusion is widely existed in the injection molding, welding, and blending of polymer materials. Dynamic rheological technique has been proved to be a very sensitive method for studying the chain diffusion at the polymer/polymer interface. This paper gives a brief introduction of the principle and methodology of dynamic rheological technique and its application on the study of polymer/polymer chain diffusion. Influence of the initial chain-end distribution at the surface before contact on the diffusion mechanism, numberization of asymmetric polymer/polymer interface, mutual diffusion of asymmetric polymer/polymer, effect of molecular weight polydispersity on diffusion at polymer/polymer interface, coupling between flow and diffusion at polymer/polymer interfaces, as well as rheological study on interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface in recent years are discussed. Finally, a simple review about application of dynamic rheological technique on interdiffusion at polymer/polymer interface is made.

Keywords Dynamic rheological technique, Polymer, Interface, Diffusion