



聚合物共混体系动态力学松弛的分子动力学模拟

周 彬, 刘咏松, 汪 洋

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 根据 Green-Kubo 函数和平衡态分子动力学算法, 推导应力与剪切模量之间的方程, 获得平衡态的模拟计算算法。采用该平衡态分子动力学模拟分别定量计算在一定时间尺度内均聚物体系和聚合物共混体系的剪切模量, 探讨聚合物共混体系的动态力学松弛过程。结果表明: 短链或分子链刚度小的均聚物松弛过程的剪切模量小于长链或分子链刚度大的均聚物松弛过程的剪切模量; 在聚合物中添加分子链刚度小的短链均聚物, 可减小聚合物的损耗模量, 即减少聚合物松弛过程的能量耗散, 从而在一定程度上提高聚合物的粘弹性。并且随着短链均聚物链长的减少以及短链均聚物体积分数的增大, 该共混体系的能量损耗减小的程度增大。

关键词: 分子动力学模拟; 动态力学松弛; 聚合物共混体系; 粘弹性

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0042-07

Molecular dynamical simulation on dynamical mechanical relaxation of polymer blend system

ZHOU Bin, LIU Yongsong, WANG Yang

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Based on the Green-Kubo function and equilibrium molecular dynamics algorithm, the equation between the stress and the shear modulus was deduced and a novel equilibrium molecular dynamics simulation was developed. This equilibrium molecular dynamics simulation was applied to quantitatively calculate the shear modulus of homopolymer system and polymer blend system at a certain time scale, and the dynamic relaxation process of the polymer blend system was discussed. The simulation results show that the shear modulus of the relaxation process of homopolymer with short chain or low stiffness is smaller than that of the relaxation process of homopolymer with long chain or high stiffness. Adding the homopolymer with short chain and low stiffness into the polymer can decrease the loss modulus, and reduce the energy dissipation in the dynamical relaxation process, thereby improving the viscoelasticity of polymer to certain degree. Moreover, with the decrease of the length of short chain homopolymer and the increase of the volume fraction of short chain homopolymer, the degree of energy dissipation of the blend system increases.

Key words: molecular dynamics simulation; dynamical mechanical relaxation; polymer blend system; viscoelasticity

0 引言

聚合物的动态力学松弛现象体现了聚合物典型的粘弹性行为,例如汽车的轮胎橡胶,轮胎橡胶属于无定型聚合物,它在受外力发生形变的过程,从微观动力学角度来看就是典型的聚合物动力学松弛过程^[1-3]。研究者们经过大量的聚合物共混的实验,获得了聚合物共混体系的粘弹性能提高的实验结果^[4-7]。还有学者通过研究发现添加短链树脂后会使得橡胶的能量耗散减小^[8-10]。Harmandaris 等^[11]采用分子动力学模拟了聚苯乙烯和低苯乙烯共混物的分子链构型及其动态释放过程,结果表明聚苯乙烯和低苯乙烯间具有好的相容性和动态异质性;同时发现,低频下共混体系的链段动力学,不仅取决于分子内链段的相互作用,还取决于不同分子间链段的相互作用。Cao 等^[12-13]运用分子动力学模拟,研究了吸附于聚合物上的纳米颗粒(Nanoparticle, NP)的分散性与集聚性,其研究结果表明聚合物-纳米颗粒共混物的性质取决于纳米颗粒在该混合体系中的分散性;他们同时推导出,在纳米颗粒分散和集聚的相界面处,聚合物、纳米颗粒之间的相互作用与聚合物浓度呈线性关系。Iwaoka 等^[14]在松弛模式分析(Relaxation mode analysis, RMA)的基础上,采用分子动力学估算聚合物熔体的松弛模量,该方法解决了长时间尺度下弛豫时间与应力的相关函数收敛性差的问题,并从聚合物分子链段坐标与时间的自相关函数中获得长时间尺度范围内聚合物熔体的松弛模量。然而,分子链互相纠缠交联的聚合物会产生较大的末端弛豫时间,大多数研究者无法采用非平衡态模拟方法直接计算其剪切模量。为了进一步分析均聚物对聚合物共混体系的分子链构型,以及动态能量释放的影响,需要建立聚合物共混体系的平衡态的模拟计算算法,计算在一定的时间尺度内聚合物共混体系(均聚物和聚合物的共混体系)的剪切模量。

本文根据 Green-Kubo 函数和平衡态分子动力学,推导应力与剪切模量之间的方程式,在一定的的时间尺度内导出聚合物共混体系应力松弛函数,建立聚合物共混体系的平衡态模拟计算算法。用这种平衡态算法计算聚合物共混体系在剪切作用下的储能模量、耗散模量以及耗散角的正切值,从而揭示添加均聚物的聚合物共混体系的粘弹性能的变化规律。

1 模型构建与模拟计算方法

1.1 单体与单体之间的相互作用

本文用粗粒化分子动力学模型(Bead-spring 模型)模拟聚合物分子链,其中勒纳德-琼斯(Lennard-Jones, LJ)球体表示聚合物分子链的单体,用有限延伸的非线性弹性(Finitely extensible nonlinear elastic, FENE)势表示分子链间单体之间的相互作用势^[15],其表达式为:

$$U_{\text{PENE}}(r) = -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r^2}{R_0^2} \right) \right], r < R_0 \quad (1)$$

式中: k 表示弹性系数; R_0 表示分子链上相邻单体之间的最大弹性限度内的距离; r 表示分子链上单体之间的距离。

设定 $k = 30\epsilon_0/\sigma_m^2$, $R_0 = 1.5\sigma_m$, 其中 ϵ_0 是单位势能, σ_m 表示单位长度。

通过截断和位移对 LJ 势进行修正,得到分子链内两个单体之间的相互作用势 U_{Lj} ^[16], U_{Lj} 可以用式(2)计算:

$$U_{\text{Lj}}(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \right], r \leq r_c \quad (2)$$

式中: σ_{ij} 表示第 i 个和第 j 个单体之间的平均距离; r_c 表示单体之间的截断距离, $r_c = 2^{1/6}\sigma_{ij}$ 。

另外,在毗连的单体对之间的相互作用中引入弯曲势(Bending potential)来模拟聚合物分子链刚度。弯曲势 U_{bending} 用式(3)计算:

$$U_{\text{bending}} = k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

式中: θ 表示毗连的两个单体对中的键角; θ_0 表示平衡键角; k_θ 是弯曲常数即聚合物分子链刚度。

用分子动力学模拟计算聚合物分子链的松弛过程时,首先将聚合物放入具有周期性边界条件的虚拟盒子中,同时保持体系中聚合物单体数密度 $\rho = 0.85$,使聚合物处于熔体状态^[14,17];采用 NPT 系综(等温等压系综)使体系达到平衡,设定体系温度 $T = \epsilon_0/k_B$ (k_B 为玻尔兹曼常数),时间步长 $\Delta t = 0.01\tau_{\text{LJ}}$ ($\tau_{\text{LJ}} = \sigma_m(m/\epsilon_0)^{1/2}$, τ_{LJ} 表示单位时间)。模拟计算过程中聚合物单体彼此之间无热相变(在一定温度下,相变与时间无关)。本文采用 LAMMPS (Large scale atomic/molecular massively parallel simulator)模拟聚合物分子链的动态力学松弛过程。当体系达到平衡状态时,对数据进行统计分析,运用 Velocity-verlet 算法对聚合物分子链松弛过程的运动方程进行迭代运算^[18]。

1.2 动力学松弛过程的平衡态算法

模拟计算聚合物分子链的松弛过程,在确定聚合物中单体与单体之间相互作用的模型之后,进行聚合物松弛过程的平衡态算法的推导。

对聚合物体系模型施加剪切立场,通过维里定理推导聚合物在剪切作用下的应力 $\sigma_{ij}(t)$ 表达式如下:

$$\sigma_{ij}(t) = \frac{1}{V} \left(\sum_{k=1}^{NM} m_k v_k^{(i)} v_k^{(j)} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{NM} \sum_{l=1}^{NM} F_{kl}^{(ij)} r_{kl}^{(j)} \right) \quad (4)$$

式中: V 表示平衡体系的体积; m_k 聚合物单体的质量; v_k 表示聚合物单体的速度。

在一定叠加次数范围内推导应力平均值 $\overline{\sigma_{ij}}(t)$ 与时间的关系式:

$$\overline{\sigma_{ij}}(t) = \frac{1}{t_{avg}} \sum_{\Delta t = -\frac{t_{avg}}{2} + 1}^{\frac{t_{avg}}{2}} \sigma_{ij}(t + \Delta t) \quad (5)$$

式中: t_{avg} 表示模拟计算中一个时间步长内的叠加次数。将式(5)通过 Green-Kubo 函数的变换得到初始时刻 t_0 到 t 时刻的聚合物的剪切模量 $G(t)$:

$$G(t) = \frac{V}{KT} [\sigma(t_0) \sigma(t)] \quad (6)$$

式中: V, T 分别表示平衡体系的体积和温度; K 表示玻尔兹曼常数; $\sigma(t_0)$ 表示初始时刻的剪切应力。

对聚合物的剪切模量 $G(t)$ 进行傅里叶变换,分别得到聚合物的储能模量 $G'(\omega)$ 、耗散模量 $G''(\omega)$ 以及耗散角的正切值 $\tan\delta$, 其关系式分别为:

$$G'(\omega) = \omega \int G(t) \sin(\omega t) dt \quad (7)$$

$$G''(\omega) = \omega \int G(t) \cos(\omega t) dt \quad (8)$$

$$\tan\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (9)$$

其中: ω 表示剪切角频率。

利用平衡态动力学算法模拟计算聚合物体系受到剪切作用时,在一定时间尺度内的应力松弛模量(剪切模量)。对聚合物的剪切模量进行傅里叶变化得到聚合物的储能模量 $G'(\omega)$ 、耗散模量 $G''(\omega)$ 以及耗散角的正切值 $\tan\delta$ 。

2 结果与讨论

2.1 均聚物体系剪切模量

图 1 为链长长度 N (分别为 8、16、32、64、128

和 256) 的均聚物在一定的尺度内的剪切模量曲线。从图 1 中可以看出,均聚物的剪切模量 $G(\omega)$ 随时间 t 的推移呈逐渐减小趋势。当 $N \leq 64$ 时,均聚物剪切模量曲线随时间的推移呈快速减小趋势,这是由于短的均聚物分子链没有缠结效应,所对应的松弛时间尺度小,这遵循非缠结链 Rouse 模型的剪切模量随时间的推移呈快速减小的变化规律^[19]。 $N = 128$ 和 $N = 256$ 时均聚物剪切模量在 $t = 2000 \sim 8000$ 单位时间范围内会出现减小的平缓区域(图 1 中 A、B 为平缓区域),这是由于长链均聚物的分子链具有缠结效应,从而发生解缠结,所对应的松弛时间尺度大,这遵循缠结链 Reptation 模型的剪切模量的变化规律^[20]。随着均聚物链长的增长,均聚物剪切模量曲线的缓冲区域越来越明显,并且短链均聚物的弛豫时间小于长链均聚物弛豫时间。

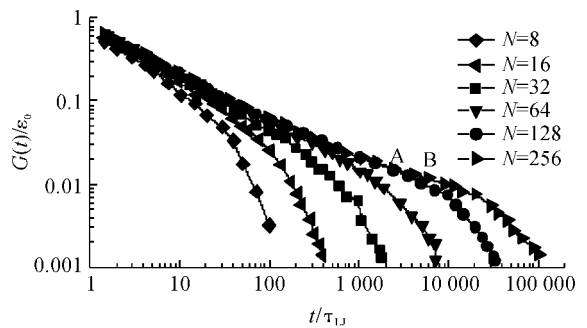


图 1 不同分子链长的均聚物在一定时间尺度内的剪切模量曲线

图 2 为图 1 中均聚物剪切模量傅里叶变换曲线。从图 2(a) 的储能模量曲线可以看出,增加均聚物链长会使均聚物储能模量在低频区域内(ω 小于 $0.1\tau_1^{-1}$) 增大,这是因为均聚物分子链长增加导致均聚物中分子链单体浓度增大,单体与单体间的接触面积增大,使均聚物的储能模量相应增大。从图 2(b) 的耗散模量曲线可以看出,增加均聚物链长会使均聚物耗散模量在低频区域(ω 小于 $0.01\tau_1^{-1}$) 内增大,这是因为均聚物分子链长增加导致均聚物中分子链单体摩擦系数增大,使均聚物的损耗模量相应增大^[14,19-21]。从图 2(c) 的耗散角的正切值 $\tan\delta$ 曲线可以看出,增加均聚物链长会使均聚物的耗散角的正切值在低频区域(ω 小于 $0.01\tau_1^{-1}$) 减小。这是因为随着分子链长的增加,均聚物储能模量的增加程度比耗散模量的增加程度大,根据式(8) 计算得到耗散角的正切值相应减小。

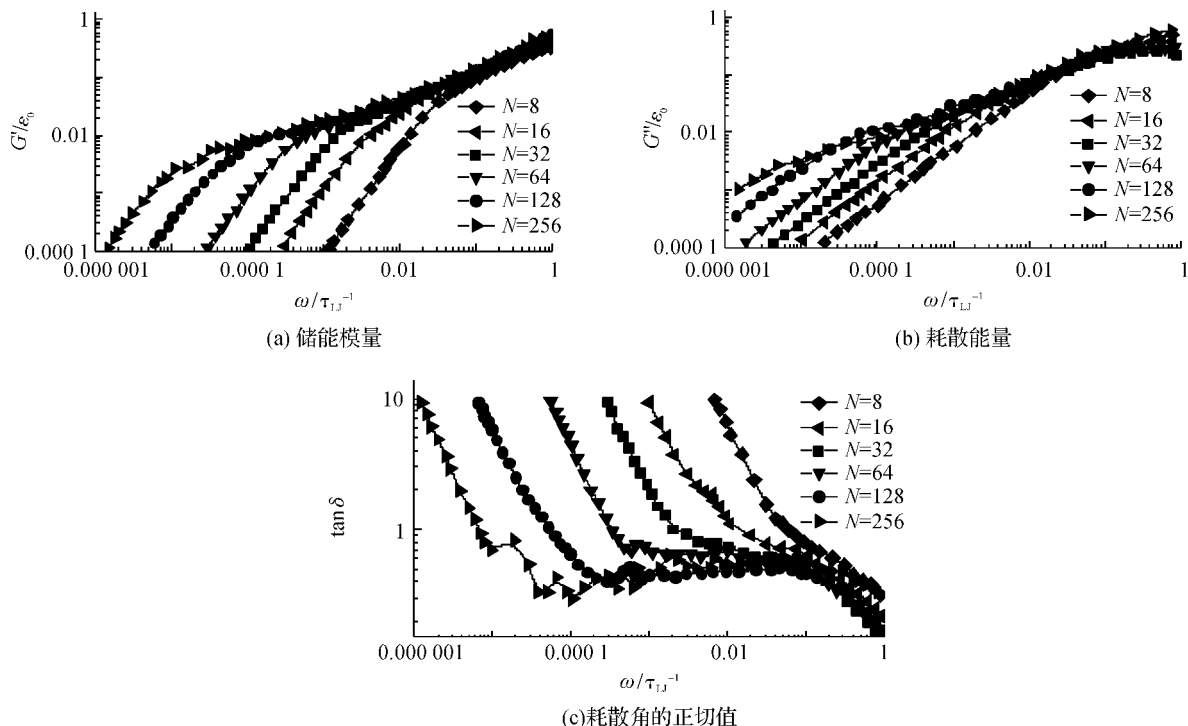


图 2 不同分子链长的均聚物剪切模量的傅里叶变换曲线

图 3 为均聚物分子链刚度 k_θ (分别为 0.5、1、2 和 4) 在一定的的时间尺度内的剪切模量曲线。当 $k_\theta \leq 1$ 时, 均聚物剪切模量曲线随时间的推移呈快速减小趋势, 是因为分子链刚度小的均聚物分子链没有产生缠结效应, 所对应的松弛时间尺度小, 这遵循非缠结链 Rouse 模型的剪切模量随时间的推移呈快速减小的变化规律^[19]。 $k_\theta = 2$ 和 $k_\theta = 4$ 时均聚物剪切模量曲线在 $t = 1000 \sim 10000$ 单位时间范围内会出现剪切模量减小的平缓区域(图 4 中 C、D 为平缓区域), 是因为分子链刚度大的均聚物分子链容易产生缠结效应而发生解缠结, 这遵循缠结链 Reptation 模型的剪切模量的变化规律^[20]。随着均聚物链刚度的增大, 均聚物剪切模量曲线的缓冲区越来越明显。分子链刚度小的均聚物的弛豫时间小于分子链刚度大的弛豫时间。

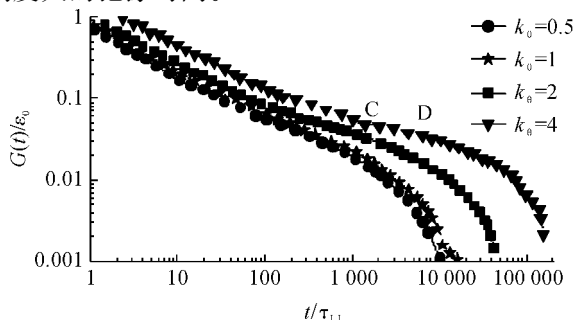


图 3 不同分子链刚度的均聚物在一定的的时间尺度内的剪切模量曲线

图 4 为图 3 中均聚物剪切模量傅里叶变换曲线。从图 4(a) 的储能模量曲线和图 4(b) 的耗散模量曲线中可以看出, 减小均聚物链刚度会使均聚物储能模量和耗散模量减小, 这是因为分子链刚度小的均聚物分子链段尺寸小, 活性大, 均聚物在受到剪切应力作用时容易通过分子链段运动分散、吸收较多的能量, 使均聚物储能模量和损耗模量都增大^[19-20, 22]。从图 4(c) 的耗散角的正切值曲线中可以看出, 增加均聚物链刚度会使均聚物耗散角的正切值减小。这是因为随着分子链长的增加, 均聚物储能模量的增加程度比耗散模量的增加程度大, 根据式(8) 计算得到耗散角的正切值相应减小。

2.2 聚合物共混体系剪切模量

根据 2.1 中分子动力学模拟计算不同分子链长和分子链刚度的均聚物的剪切模量, 结果表明, 分子链短的均聚物和分子链刚度小的均聚物的能量耗散分别比分子链长的均聚物和分子链刚度大的均聚物小, 因此把分子链短且分子链刚度小的均聚物(分子链刚度小的短链均聚物) 添加到聚合物中使该聚合物共混体系的剪切模量减小。

图 5 为聚合物共混体系在一定的的时间尺度内的剪切模量曲线。共混体系是均聚物 A1 和 A2 组成的, 均聚物 A1 的分子链长 N_{A1} 为 64, A2 的分子链长 N_{A2} 为 16, 均聚物 A1 的体积分数 ϕ_{A1} 和均聚物

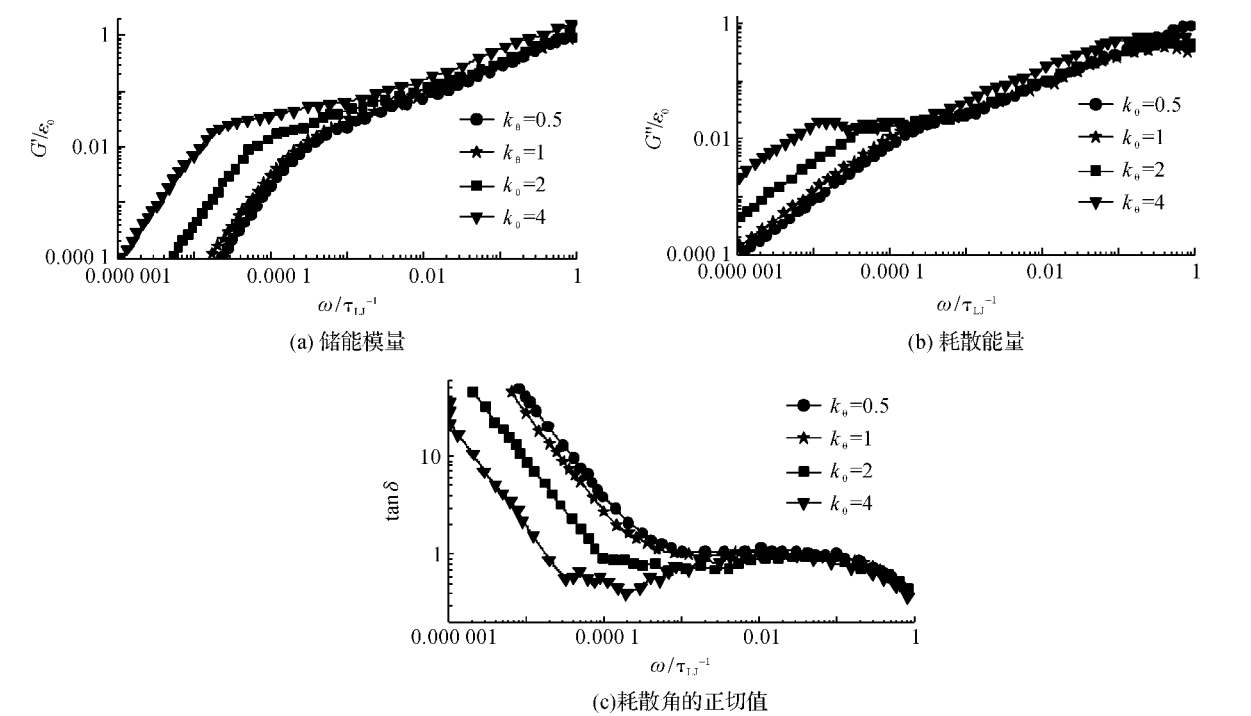


图 4 不同分子链刚度的均聚物的剪切模量的傅里叶变换曲线

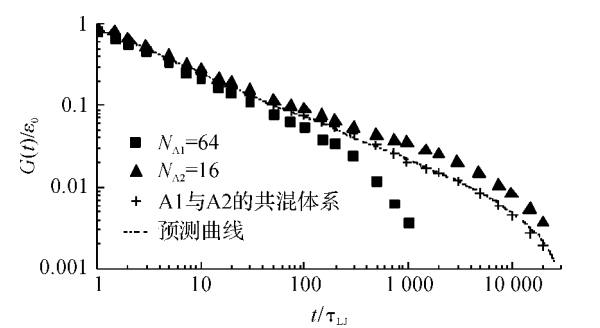


图 5 聚合物共混体系在一定的时间尺度内的剪切模量曲线 A2 的体积分数 Φ_{A2} , 设定 $\Phi_{A1} + \Phi_{A2} = 1$, 其中 $\Phi_{A1} = 0.6$ 。分别模拟计算均聚物 A1、A2 和共混体系的剪切模量, 对均聚物 A1、A2 和共混体系的剪切模量曲线进行数据拟合得到聚合物共混体系的剪切模量曲线, 拟合后的曲线满足式(10):

$$G(t) = \Phi_{A1} * G_{A1}(t) + \Phi_{A2} * G_{A2}(t) \quad (10)$$

式中, $G(t)$ 表示聚合物共混体系的剪切模量, $G_{A1}(t)$ 和 $G_{A2}(t)$ 分别表示均聚物 A1、A2 的剪切模量。

在上述共混规则的基础上, 通过改变短链均聚物 A2 的链长和体积分数, 模拟计算聚合物共混体系的耗散模量。

设定长链均聚物的链长 N_{A1} 为 64, 均聚物的短链长 N_{A2} 分别为 0、4 和 16, 短链的体积分数 Φ_{A2} 为 0.4。添加短链均聚物到长链均聚物中共混体系的耗散模量曲线如图 6 所示, 从图中可以看出, 聚合物共混体系的耗散模量比长链均聚物的耗散模量减

小, 证实了添加短链均聚物能够减小聚合物共混体系的耗散模量, 这是由于添加的短链均聚物弛豫时间短, 从而使聚合物共混体系耗散模量减小^[23]。

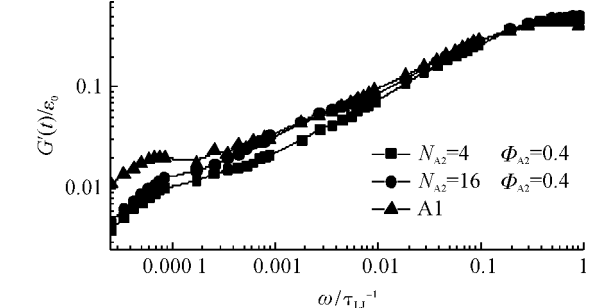


图 6 不同短链均聚物分子链长的聚合物共混体系的耗散模量曲线

设定长链、短链均聚物的链长分别为 $N_{A1} = 64$ 、 $N_{A2} = 16$, 体积分数分别为 Φ_{A1} 、 Φ_{A2} , 且 $\Phi_{A1} + \Phi_{A2} = 1$ 。当 Φ_{A2} 分别为 0、0.2 和 0.4 时, 添加短链均聚物到长链均聚物的共混体系耗散模量曲线, 如图 7 所示, 在高频区域 (ω 大于 0.8×10^{-3}), 短链均聚物的体积分数 Φ_{A2} 对聚合物共混体系的耗散模量没有影响; 在低频区域 (ω 小于 0.8×10^{-3}), 随着短链均聚物体积分数 Φ_{A2} 的增加, 聚合物共混体系的耗散模量减小。这说明在高频区域内长链均聚物对聚合物共混体系动力学松弛过程起主要作用, 所以添加短链均聚物对聚合物共混体系的能量耗散没有影响。在低频区域短链均聚物在聚合物共混体系的动力学松弛现象中起主要作用, 所以添加短链均聚物可减

少聚合物共混体系的能量耗散^[24]。

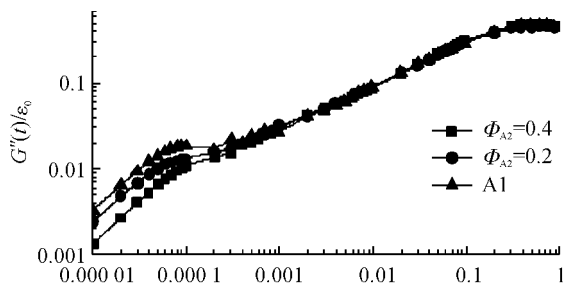


图 7 不同短链均聚物体积分数的聚合物共混体系的耗散模量曲线

3 结 论

运用平衡态分子动力学算法,结合 Green-Kubo 函数,模拟计算均聚物、聚合物共混体系的剪切模量,均聚物的剪切模量经过傅里叶转换后得到均聚物的储能模量、耗散模量及耗散角的正切值。添加分子链短的、以及分子链刚度小的均聚物都可以减少聚合物共混体系在剪切作用下的耗散模量,进而为提高聚合物的粘弹性提供理论依据。通过对聚合物的分子动力学模拟计算得到以下结论:

a) 分子链短或分子链刚度小的均聚物的剪切模量小于分子链长或分子链刚度大的均聚物的剪切模量。经傅里叶变换后分子链短或分子链刚度小的均聚物的储能模量和耗散模量分别小于分子链长或分子链刚度大的均聚物,但分子链短或分子链刚度小的均聚物的损耗角的正切值大于分子链长或分子链刚度大的均聚物。分子链短或分子链刚度小的均聚物弛豫时间比或分子链刚度大的均聚物弛豫时间小;

b) 聚合物共混体系在时间尺度内的剪切模量等于聚合物共混体系中各均聚物体积函数的时间尺度剪切模量之和;

c) 添加分子链短的、体积分数大以及分子链刚度小的均聚物都能使聚合物共混体系的耗散模量减小,进而减少聚合物共混体系在剪切作用下的能量耗散,从而提高聚合物共混体系的黏弹性。

参考文献:

[1] Shirazi M, Talma A G, Noordermeer J W M. Viscoelastic properties of short aramid fibers-reinforced rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(4): 2255-2261.

[2] 魏堃, 刘晓民, 满忠雷, 等. 影响轮胎滚动阻力地自身因素[J]. Material Science, 2016, 6(5): 285-291.

[3] Futamura S, Goldstein A A. Prediction and simulation of tire performance characteristics based on deformation index concept[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2015, 89(1): 32-53.

[4] Matsumiya Y, Watanabe H. Nonlinear stress relaxation of miscible polyisoprene/poly(p-tert-butylstyrene) blends in pseudomonodisperse state[J]. Macromolecules, 2016, 49(12): 4544-4556.

[5] Matsumiya Y, Rakkapao N, Watanabe H. Entanglement length in miscible blends of cis-polyisoprene and poly(p-tert-butylstyrene)[J]. Macromolecules, 2015, 48(21): 7889-7908.

[6] Arciniegas M P, Castelli A, Ceseracciu L, et al. Assembly of branched colloidal nanocrystals in polymer films leads to enhanced viscous deformation resistance [J]. Nano Letters, 2016, 16(10):6154-6163.

[7] Hashemi A, Jouault N, Williams G A, et al. Enhanced glassy state mechanical properties of polymer nanocomposites via supramolecular interactions[J]. Nano Letters, 2015, 15(8):5465-5471.

[8] Chen Y, Yuan D, Xu C. Dynamically vulcanized biobased polylactide/natural rubber blend material with continuous cross-linked rubber phase[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6):3811-3816.

[9] Kargarzadeh H, Sheltami R M, Ahmad I, et al. Cellulose nanocrystal reinforced liquid natural rubber toughened unsaturated polyester: Effects of filler content and surface treatment on its morphological, thermal, mechanical, and viscoelastic properties [J]. Polymer, 2015, 71(10):51-59.

[10] Liu J, Zheng Z, Li F, et al. Nanoparticle chemically end-linking elastomer network with super-low hysteresis loss for fuel-saving automobile [J]. Nano Energy, 2016, 28(10):87-96.

[11] Harmandaris V A, Kremer K, Floudas G. Dynamic heterogeneity in fully miscible blends of polystyrene with oligostyrene[J]. Physical Review Letters, 2013, 110(16):165701-165713.

[12] Cao X Z, Merlitz H, Wu C X, et al. Polymer-induced inverse-temperature crystallization of nanoparticles on a substrate[J]. Acs Nano, 2013, 7(11):9920-9926.

[13] Cao X Z, Merlitz H, Wu C X, et al. A theoretical study of dispersion-to-aggregation of nanoparticles in adsorbing polymers using molecular dynamics simulations [J]. Nanoscale, 2016, 8(13): 6964-6968.

[14] Iwaoka N, Hagita K, Takano H. Estimation of relaxation modulus of polymer melts by molecular dynamics simulations: Application of relaxation mode analysis

- [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2015, 84 (4): 81-87.
- [15] Hajizadeh E, Todd B D, Davis P J. Shear rheology and structural properties of chemically identical dendrimer-linear polymer blends through molecular dynamics simulations[J]. Journal of Chemical Physics, 2014, 141(19):612-626.
- [16] Yang H, Cao X Z, Zhou B, et al. Adding nonconnected monomers to manage the layering crystallization of polymers on athermal substrate [J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2018, 27(1):1700068(1-5).
- [17] Iwaoka N, Hagita K, Takano H. A Practical Method to Estimate Linear Viscoelasticity of Polymer Melts in Molecular Dynamics Simulations[C]// Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference. Japan: The Physical Society of Japan, 2014: 149-153.
- [18] Li Y, Tang S, Abberton B C, et al. A predictive multiscale computational framework for viscoelastic properties of linear polymers[J]. Polymer, 2012, 53 (25):5935-5952.
- [19] Vladkov M, Barrat J L. Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt: Molecular dynamics and rouse modes analysis[J]. Macromolecular Theory & Simulations, 2005, 15(3):252-262.
- [20] Stephanou P S, Baig C, Tsolou G, et al. Quantifying chain reptation in entangled polymer melts: Topological and dynamical mapping of atomistic simulation results onto the tube model[J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 132(12):572-587.
- [21] Watanabe H, Urakawa O. Component dynamics in miscible polymer blends: A review of recent findings [J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2009, 21(4): 235-244.
- [22] Watanabe H, Chen Q, Kawasaki Y, et al. Entanglement dynamics in miscible polyisoprene/poly (p-tert-butylstyrene) blends[J]. Macromolecules, 2011, 44 (6): 1570-1584.
- [23] Matsumiya Y, Rakkapao N, Watanabe H. Entanglement length in miscible blends of cis-polyisoprene and poly (p-tert-butylstyrene) [J]. Macromolecules, 2015, 48 (21): 7889-7908.
- [24] Matsumiya Y, Watanabe H. Nonlinear stress relaxation of miscible polyisoprene/poly(p-tert-butylstyrene) blends in pseudomonodisperse state[J]. Macromolecules, 2016, 49(12): 4544-4556.

(责任编辑: 刘国金)