

特约专栏

长支链聚碳酸丁二酯的制备及表征

林珊珊, 俞 炜, 周持兴

(上海交通大学化学化工学院 流变学研究所, 上海 200240)

摘 要: 脂肪族聚碳酸丁二酯是一种有着广泛应用前景的生物可降解材料, 但是材料在加工过程中发生的热降解反应及材料本身存在的熔体强度低、拉伸强度低等缺陷却大大限制了其应用。为此, 采用反应加工的方式对聚碳酸丁二酯进行改性, 通过在共混体系内加入多官能团单体的方法来制备长支化的聚碳酸丁二酯。探索出了一种用酸酐类和环氧类多官能单体联用的方法, 制备得到了高支化度、高分子量的聚碳酸丁二酯, 并通过凝胶渗透色谱仪(GPC)及流变学方法, 表征了长支化结构的产生, 并推测了制备长支化聚碳酸丁二酯的官能团反应过程及可能出现的支化结构。研究结果表明, 与未改性的聚碳酸丁二酯相比, 改性后的样品力学性能得到明显改善, 采用多官能单体联用的方法制备得到的长支化样品的力学性能最优。

关键词: 聚碳酸丁二酯; 长支链; 流变学

中图分类号: O633.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)04-0238-06

Preparation and Characterization of Long Chain Branching Poly(Butylene Carbonate)

LIN Shanshan, YU Wei, ZHOU Chixing

(Advanced Rheology Institute, Department of Polymer Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Aliphatic poly(butylene carbonate) (PBC) is a kind of biodegradable materials which has a broad application prospects, but the thermal degradation, low melt strength during processing has greatly limited its application. Therefore, in this paper long chain branching (LCB) poly(butylene carbonate) (PBC) was prepared by reactive processing using multi-functional monomers blending. LCB-PBC with high molecular weight and long branch was successfully prepared by the successive reactions of the end hydroxyl groups of PBC with pyromellitic dianhydride (PMDA) and triglycidyl isocyanurate (TGIC). Gel permeation chromatography (GPC) and rheology were adopted to characterize the structures of LCB PBC. The reaction mechanism was also suggested. The research results showed that modified LCB samples had better mechanical properties, and the properties of LCB-PBC are the best.

Key words: poly(butylene carbonate); long chain branching; rheology

1 前 言

高分子材料的出现美化了我们的生活, 但是却也相应地带来了各种能源及环境问题。这是因为高分子材料主要以石油为原料, 而石油是不可再生能源。并且普通的高分子材料很难循环利用, 且在处理的过程中都不可避免的对环境造成污染。因此, 希望寻找一类可生物

降解并且不以石油为来源或者部分依赖于石油的一类高分子材料, 生物可降解聚碳酸酯便符合这一要求。目前, 生物可降解聚碳酸酯, 由于其稳定的生物降解性能, 已经得到了人们的广泛关注。生物可降解聚碳酸酯的降解方式分为以下几种: 酶催化降解^[1]、土壤掩埋降解^[2]、水解^[3]、风化作用等^[4]。

聚碳酸丁二酯(PBC)是一种生物可降解的脂肪族聚碳酸酯, 它是由碳酸二甲酯(DMC)和丁二醇聚合得到的。PBC来源广泛, 降解性能稳定, 因此受到了研究机构以及工业上的广泛关注。但是, PBC在加工过程中发生的热降解反应以及材料本身存在的熔体强度低和拉伸强度低等缺陷限制了其广泛应用, 因此, 本研究希望采用一种方便可行的办法对PBC进行改性。实验表明, 采用反应加工的方法对PBC进行扩链, 不仅能够提高

收稿日期: 2014-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21074072); 科技部973计划项目(2012CB025901)

第一作者: 林珊珊, 女, 1987年生, 硕士研究生

通讯作者: 俞 炜, 男, 1973年生, 教授, 博士生导师,

Email: wyu@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.04.06

其分子量^[5-7],改善材料的降解性能^[8],与此同时,还能改善材料的热力学及力学性能^[7]。因此,采用反应加工的方式对聚合物进行改性经济高效,有利于实现大规模生产。

反应加工是将聚合单体、低聚物熔体或需要改性的材料熔体,在加工设备内进行物理混合的同时发生化学反应,从而获得所需要的高聚物。对聚合物进行反应加工的方法有很多,如熔体耦合^[9-11]、射线辐照^[12]、自由基接枝^[13]等。20世纪90年代,Yoshii^[14]就报道了采用熔体 γ 射线辐照的方法成功制备了高熔体强度的长支链聚丙烯(LCB-HMSPP)。研究表明,敏化剂的含量、辐照剂量及温度都会影响最终制得的LCB-HMSPP的结构及性能。采用辐照法制备的长支化样品比较纯净,没有引发剂残留,反应可以连续进行,反应程度也可以通过调整敏化剂的用量及辐照剂量来控制。但是,采用辐照法扩链的同时,往往会促进材料发生降解反应,并且还可能伴随着交联反应的发生,采用辐照法制备的样品的结构复杂,很难控制。而PBC本身便容易发生降解反应,因此,不宜采用辐照法来制备。You等人^[15]采用聚乳酸(PLA)与季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)单体发生熔体自由基接枝反应来制备长支化PLA。这种采用自由基接枝反应来制备长支链结构的方法,不仅可以提高样品的熔体强度,还能提高其结晶性能,但是自由基引发剂较难选择,且反应条件及最终支化结构很难控制。

本研究采用两步官能团反应法制备了长支链结构(LCB)的生物可降解聚碳酸丁二酯(PBC);然后,通过GPC及流变学手段表征了支化结构的产生,并对比了采用不同配方制备得到的支化产物的差别,验证了两步官能团反应法制备LCB-PBC的反应过程。最后,对扩链前后的样品进行力学性能测试,展示了通过扩链的方式来改善生物可降解聚碳酸酯的加工性能的潜在价值。

2 实验

2.1 实验目的,原材料与样品制备

实验目的 为了对PBC进行改性,采用在PBC中加入添加剂的方法,通过反应改造PBC的分子结构,以制备出高支化度、高分子量的PBC,为此,配制添加PBC、PMDA、PA、TGIC的一系列试样进行测试,以选出综合性能优良的改性PBC。

原材料 ①生物可降解聚碳酸丁二酯(PBC)(江苏三房巷公司提供)。产品通过酯交换法制成。聚合物中CO₂所占的质量分数达到38%,聚合物密度为1.25 g/cm³,熔融指数为1.5~2 g/10min (150℃/3.8 kg)。②均苯四

甲酸酐(PMDA)(国药集团化学试剂有限公司提供)。分子量为218 g/mol,熔点范围为284~288℃,形状为白色或微黄色结晶粉末。③邻苯二甲酸酐(PA)(国药集团化学试剂有限公司提供)。分子量为148 g/mol,熔点范围为129~133℃,形状为白色针状结晶。④异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)(泰达化工有限公司提供)。分子量为261 g/mol,形状包括粉末状及长径比为5~10的粒状两种。

样品制备 先将PBC在真空烘箱内50℃下抽真空烘12 h。取烘干后的PBC 60 g加入到哈克转矩流变仪(HAAKE XSS-300型)内,设置转矩流变仪的加工温度为150℃,转速为80 rpm,待PBC完全熔融后,加入PMDA混合5 min,然后加入TGIC继续混合,混合时间视添加剂的用量而定。本实验是通过样品的命名来表达反应加工的过程及样品的添加量,如PBC-PMDA0.2-TGIC0.4的含义是将PBC及0.2 g PMDA加入哈克转矩流变仪中共混,在混合5 min时加入0.4 g TGIC继续混合。将制备的样品用平板热压机(R 3202型平板热压机)在150℃下,以10 MPa的压力热压3 min,最终制得直径为25 mm,厚度为1 mm的圆片备作流变测试。其他试样亦如此。

2.2 表征方法

凝胶渗透色谱仪(GPC)测试 通过GPC(Viscotek 270Max,马尔文公司,美国)测试所有加工后样品的分子量、特性粘度及分子量分布。测试过程中选用色谱级的四氢呋喃(THF)为淋洗液,将装有色谱柱的恒温箱温度设为35℃。将样品溶解于四氢呋喃中,待完全溶解后,将溶液匀速缓慢的滴入甲醇中,析出絮状沉淀后,抽滤,将得到的白色粉末放入烘箱内,在40℃下抽真空烘12 h。将提纯后的样品称量并在室温下溶解于色谱级的THF溶剂中,配置成浓度为7 mg/mL的溶液,将配置好的溶液放置在仪器内的样品盒内,仪器自动进样进行测试。

流变测试 PBC样品的粘弹性通过旋转流变仪(Bolin Gemini 200HR,马尔文公司,美国)来测量。测试选择的夹具为直径25 mm的平行板。设置好温度,待温度稳定后夹具间距归零,之后调为30 mm,放入样品,样品熔融后进行刮样,测试时将平行板间距设为1 mm。随后对样品进行等温动态频率扫描。频率扫描范围为0.1~1 rad/s,扫描温度设定为120℃。所有的测试应变都设为5%,以确保样品的线性响应。

3 结果与讨论

3.1 PBC官能团扩链反应

为了推断出PBC的扩链反应机理,我们采用分别

在 PBC 中添加一种或两种添加剂的方式来考察添加剂对 PBC 的分子量及分子结构的影响,样品在转矩流变仪内的制备过程中扭矩随反应进程的变化曲线如图 1 所示。从图 1a 中可以看到,与线型 PBC 相比,PBC-TGIC0.2 及 PBC-TGIC0.4 样品的扭矩有轻微的降低。这可能是因为 PBC 端基为反应活性较差的羟基,不易与 TGIC 上的环氧基团反应,因此很难产生支化结构,同时添加的 TGIC 为小分子,可能起到了塑化剂的作用,导致了扭矩值的降低。当在 PBC 中只加入扩链剂 PMDA 时,扭矩曲线随 PMDA 添加量的变化情况如图 1b 所示。PBC-PMDA 0.1 样品与纯 PBC 样品相比,扭矩已经有很大提高,这可能是因为 PMDA 中的酸酐基团能够和 PBC 分子链的端羟基反应,而 PMDA 中含有两个酸酐基团,能够对 PBC 样品进行扩链及支化,使 PBC 分子量有所提高,从而使扭矩值提高。但是,当改变 PMDA 的添加量时,可以发现,当 PMDA 的添加量由 0.1 g 增加到 0.3 g 时,扭矩值并未发生明显变化。本实验又采用两步法来制备 LCB-PBC,即先添加 PMDA,使其与 PBC 反应共混 5 min 后再添加 TGIC 时,并与只添加 PMDA 或 TGIC 中的 1 种的样品进行对比,发现随着第 2 种反应添加剂 TGIC 的加入,扭矩曲线开始迅速出现向上偏折的趋势,如图 1c。与纯 PBC 样品相比,PBC-PMDA 1-TGIC 1 样品扭矩有了极大的提高,并且也明显高于只添加 1 种添加剂的样品的扭矩值。

通过对比不同样品在加工过程中的扭矩曲线,对两步官能团反应法制备 LCB-PBC 样品的反应机理,进行推理得出:首先,PBC 分子链的端羟基与 PMDA 中的酸酐基团反应,一方面能够通过反应将羟基转化为反应活性较高的羧基,另一方面由于 PMDA 中含有两个酸酐基团,因此能够对 PBC 进行扩链及支化;然后,在第 1 步共混反应 5 min, PMDA 与 PBC 进行充分反应后,又加入 TGIC 来进行下一步反应,加入的 TGIC 上的环氧基团虽然和 PBC 的端羟基反应活性较低,但是和羧基的反应活性却很高,从而通过第 2 步反应成功制备了扩链/支化/交联结构的 PBC 分子链。最终制得的 PBC 的分子链结构是由反应添加剂及催化剂的类型、添加量及加工条件共同来决定的。

还采用了只带 1 个酸酐基团的 PA 代替 PMDA 制备 LCB-PBC,来进一步探索反应机理。我们知道,PA 中只含有 1 个酸酐基团,它能够与 PBC 反应,将 PBC 的端羟基置换成羧基,而 TGIC 是含有 3 个环氧基团的化合物,如果 TGIC 上的 3 个环氧基团,在扩链过程中全部参加反应,那么,虽然 PA 不能在第 1 步反应中对 PBC 进行支化,但在第 2 步反应中仍然能够制备出分子量较大的长支化分子链。然而,对比添加 PA 及 PMDA

的两步法样品的扭矩曲线,可以看到添加 PA 样品的扭矩值,要明显低于添加 PMDA 时扭矩值,甚至低于只添加 PMDA 时的样品的扭矩值。因此,认为 TGIC 中只有两个环氧官能团参与了反应。

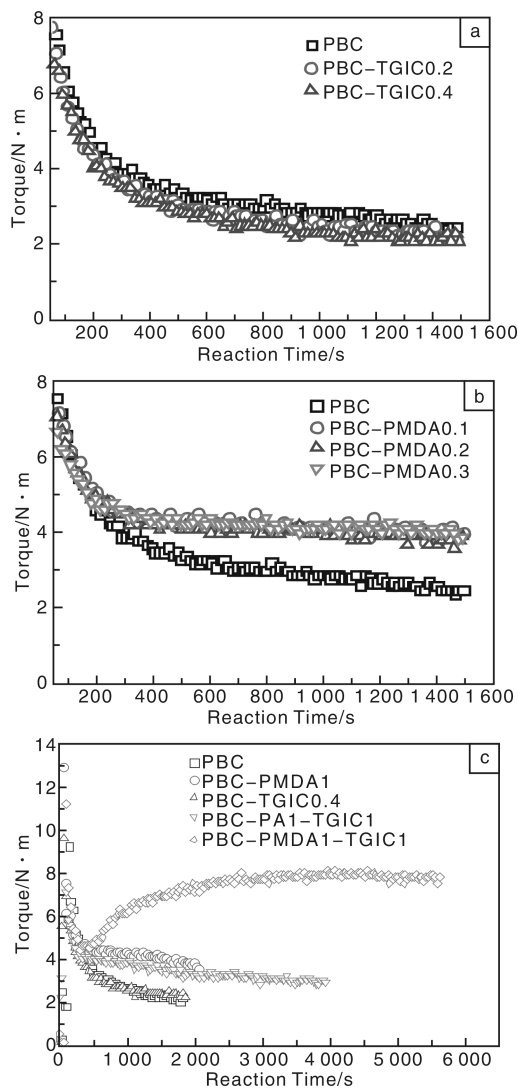


图 1 PBC 和改性 PBC 的扭矩随反应时间的变化

Fig. 1 Torque of original PBC and modified PBC versus reaction time

3.2 流变学行为

通过比较不同 PBC 样品间的频率扫描曲线,来判断不同扩链剂的效果、长支链产物的支化程度、分子量增大程度等,并推断官能团反应机理。所设置的频率扫描范围为 0.1 ~ 100 rad/s,测试时间为 30 min,为考察频率扫描时间内样品的稳定性,先对样品扫描 30 min。样品在测试时间内虽然粘度仍有所上升,但是上升幅度仅 5% 左右,因此可以判断在频率扫描的时间内,样品的性质基本不发生改变。从图 2 可以看出,与线型的 PBC 分子的频率扫描曲线相比,只添加了 PMDA

后,粘度和模量有所提高,说明 PMDA 起到了扩链的效果。只添加 TGIC 后,粘度与模量反而都轻微下降,说明 PBC 端羟基与环氧基团反应活性较弱,同时, TGIC 的添加可能起到塑化剂的作用,也可能会促进 PBC 的降解。采用两步官能团反应法制备的样品的模量与粘度都最高,说明两步法扩链效果最佳。用 PA 替换 PMDA 后,模量和粘度甚至低于只添加 PMDA 的,我们判断这是由于 TGIC 中只有两个环氧基团参与反应。可见,通过对比不同样品的频率扫描曲线,清晰地表征了官能团反应的发生及其效果,且验证了本研究预测的官能团反应机理。

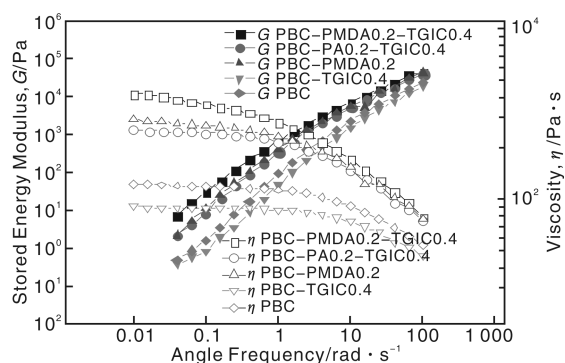


图2 未加工的 PBC 及改性后的 PBC 样品的复数粘度及储能模量随角频率的变化 (120 ℃, $\gamma = 5\%$)

Fig. 2 Complex number viscosity (η) and modulus (G) versus angle frequency for original PBC and modified PBC samples (120 ℃, $\gamma = 5\%$)

从储能模量和粘度对频率的依赖性可以看出 PBC 扩链的效果,即低频区域 G' 上升,粘度上升,而且剪切变稀更明显。这些流变性质的改变可以由分子量增加引起的,也可能是由产生的长支链引起的。 vGP 图^[16]和 Cole-Cole 图^[17]能够很敏感地表示高分子链拓扑结构的差异,因此,可能更直观地判断出不同样品的链结构差别。图3为不同样品的 vGP 图。从图3中可以看到,纯 PBC 的曲线符合典型线型链的 vGP 图特征,即当 $|G^*|$ 小于平台模量时,相角随着复数模量的增大而单调下降,过程中没有任何转折点。长支链结构的出现,会使 vGP 图向更低相角区域移动^[18-19],而且会产生拐点。可以看出 PBC-PMDA 0.2-TGIC 0.4 样品的 vGP 曲线出现拐点, PBC-PMDA0.2 样品与 PBC-PA0.2-TGIC0.4 样品的 vGP 曲线几乎重合。由于扩链产物是线型链与支化链的混合物,虽然 PBC-PMDA0.2 样品与 PBC-PA0.2-TGIC0.4 样品的储能模量和粘度都不相同,但其支化结构对流变性质的影响具有相似性。

图4是不同样品的 Cole-Cole 图。Cole-Cole 图能够更直观的表征支化结构的产生,这是因为不同链结构的

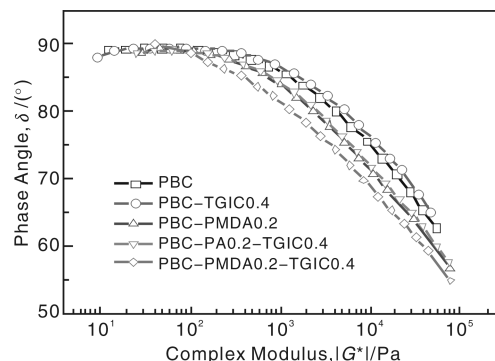


图3 未加工的 PBC 及改性后的 PBC 样品的 vGP 图 (120 ℃, $\gamma = 5\%$)

Fig. 3 vGP plot of original PBC and modified PBC samples (120 ℃, $\gamma = 5\%$)

松弛机理是有所不同的。对分子量呈单峰分布的聚合物体系, Cole-Cole 曲线为一半圆弧^[17]。从图4中可以看到 PBC 原料呈现半圆形状,是典型的线型链特征。样品 PBC-TGIC0.4 也呈现半圆形状,这说明直接加入 TGIC 并没有起到扩链的效果。其它改性后的样品都不同程度地偏离了标准的半圆形状,说明体系中有不同结构及含量的组分的长松弛时间出现,同时,半圆形曲线的半径与纯 PBC 相比也有所增大,说明改性后的样品的分子量有所增大,这些曲线特征都证明了改性后样品中长支链结构的存在。与其它长支化聚合物的 Cole-Cole 图相比^[17],图4中并未显示出第2个半圆形,这可能是样品中线型链与支化链松弛时间的差别不大。从图4中可以看到,采用两步官能团反应法制备得到的样品 (PBC-PMDA0.2-TGIC0.4) 支化程度最高,同样 PBC-PMDA0.2 样品与 PBC-PA0.2-TGIC0.4 样品的 Cole-Cole 曲线几乎重合,意味着二者的支化结构对流变性质的影响相似。

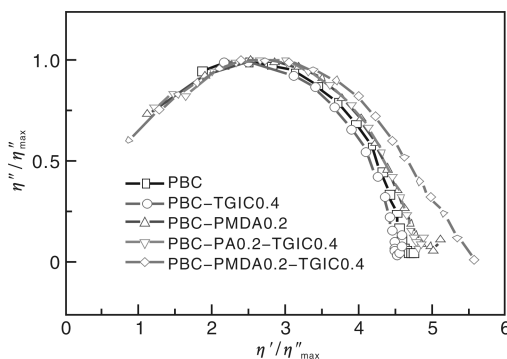


图4 未加工的 PBC 及改性后的 PBC 样品的 Cole-Cole 图 (120 ℃, $\gamma = 5\%$)

Fig. 4 Cole-Cole plot of original PBC and modified PBC samples (120 ℃, $\gamma = 5\%$)

3.3 GPC 分析

我们不仅能够通过流变测试曲线来表征支化结

构,还能够通过凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatogram, GPC)曲线来表征支化结构的产生及推测反应机理。图 5 是未加工的 PBC 及改性后的 PBC 样品的直角光散射曲线。在 GPC 测试过程中,尺寸较大的分子链流经的途径短,因此,在淋洗液的作用下会最先从色谱柱内流出,而尺寸较小的分子链由于流经路径较长,则会最后流出。因此,淋出体积越小,对应的分子量就会越高。从图 5 可以看出,纯的 PBC 样品只有一个单峰,但改性后的样品 PBC-PMDA0.2, PBC-PA0.2-TGIC0.4, PBC-PMDA0.2-TGIC0.4 都呈双峰分布,其中一个峰的位置与纯 PBC 的一致,另一个峰则出现在淋出体积更小的位置(12~15 mL)处。

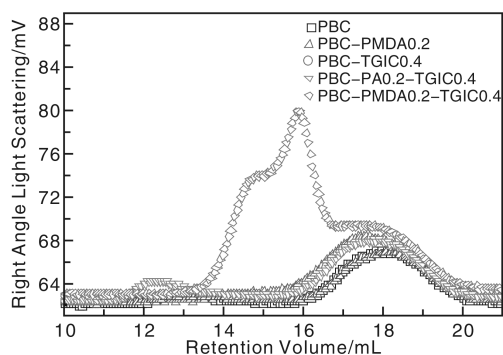


图 5 PBC 及改性 PBC 样品的 GPC 曲线

Fig. 5 GPC curves of original PBC and modified PBC samples

式(1)是直角光散射指数 RS_i 的计算公式。

$$RS_i = K_{RS} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot M_i \cdot c_i \quad (1)$$

其中 dn/dc 值只与高分子单体和溶剂的性质有关,与分子量、支化、结构无关, K_{RS} 为检测器参数, c_i 为分子量为 M_i 的样品浓度。分析式(1)得知,只有当该淋出体积下有分子流出时,折光指数才会出现信号,且信号的强弱与 c_i 及 M_i 直接相关。因此可以得出,在淋出体积较小处的那个峰对应的就是长支链结构的 PBC。此外,还能够通过直角光散射信号的强弱及位置,来初步判断支化结构的分子链的数量及其分子量大小。因此,通过样品的直角光散射信号,可以判断 PBC-TGIC0.4 样品中高分子量的链含量很少,而样品 PBC-PMDA0.2-TGIC0.4 中高分子量的链含量最多。

图 6 是不同样品的特性粘度曲线。从图 6 中的特性粘度曲线也能对试样的分子结构进行判断。根据 Mark-Houwink-Sakurada 方程(2)

$$[\eta] = KM_{\eta}^a \quad (2)$$

Mark Houwink 常数 a 和 K 值与聚合物种类,溶剂种类和温度有关。当聚合物结构,溶剂种类和温度一定时, a 值和 K 为固定值。当聚合物为线型结构时,特性粘度曲线为

直线,当聚合物为支化或交联结构时,特性粘度曲线也会出现相应的偏折(a 减小),长支化结构越多, a 越小。从图 5 可以看出,低分子量部分的所有光散射曲线几近重叠,但是,在分子量部分,扩链后的样品曲线都出现了明显的偏折,说明支化结构主要产生在分子量部分。此外,还可以根据图 6 的特性粘度曲线偏离于直线的程度,来判断样品中支化结构的含量,很容易看出, PBC-PMDA0.2-TGIC0.4 样品中的长支链含量最高,而同样采用两步法制得的 PBC-PA0.2-TGIC0.4 样品中,长支链的含量却要少于 PBC-PMDA0.2 样品。对比特性粘度与流变曲线,发现,虽然 PBC-PMDA0.2 样品与 PBC-PA0.2-TGIC0.4 样品的 vGP 图(图 3)和 Cole-Cole 图(图 4)都显示支化结构具有相似性,但从各试样的特性粘度曲线(图 6)以及储能模量、粘度曲线(图 2)的差别表明其分子组成可能存在细微差别,这种差别表现在线性粘弹性上可能很微弱。

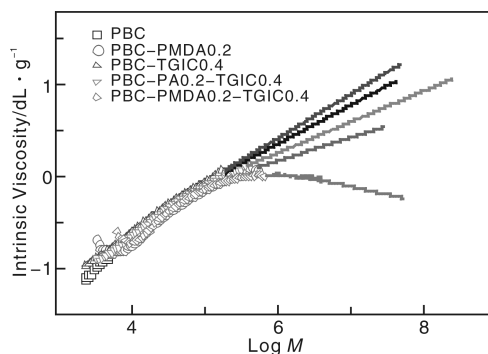


图 6 PBC 及改性 LCB-PBC 样品的特性粘度曲线(实线是实验数据的外推值)

Fig. 6 Intrinsic viscosity curves of original PBC and LCB-PBC samples (Solid lines representing extrapolation values of experimental data)

图 7 为未加工的 PBC 及改性后的 PBC 样品的分子量分布曲线,从图 7 中可观察到与未加工的 PBC 相比,有支化结构产生的样品曲线明显向高分子量方向移动。通过 GPC 测试曲线准确地预测出支化结构的产生,并通过不同样品测试曲线间的对比来判断反应添加剂的总类、用量及反应条件对 PBC 分子量以及分子结构的影响,从而成功地预测官能团反应机理。

3.4 力学性能

表 1 列出了线型 PBC 及改性 PBC 的拉伸强度及断裂伸长率的测试结果,从表 1 数据可见,与纯 PBC 相比,改性后 PBC 的力学性能得到明显提高,其中 PBC-PMDA0.2-TGIC0.4 的力学性能最优。这说明随着支化结构的产生,材料的分子量得到提高,并且主链上支化点的存在,大大延长了整条链的松弛度,从而使材料力学性能得到改善,长支链含量越高,材料力学性能越好。

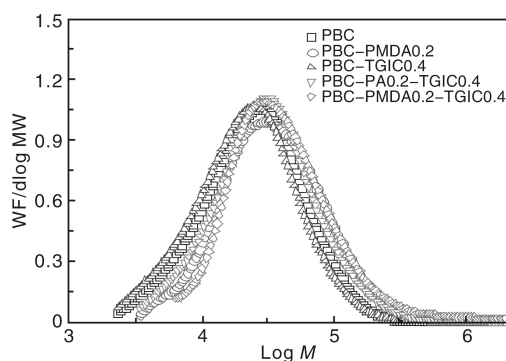


图7 PBC及改性PBC样品的分子量分布曲线

Fig. 7 The MWD curves of original PBC and LCB-PBC samples

表1 线型PBC及改性后PBC的力学性能

Table 1 Mechanical properties of PBC and modified PBC

Materials	Tensile strength/MPa	Fracture elongation/%
PBC	5.78	265
PBC-PMDA0.2	8.02	414
PBC-TGIC0.4	8.75	373
PBC-PMDA0.2-TGIC0.4	11.09	484

4 结论

(1) 采用两官能团反应法来对PBC进行扩链,即先将PBC与PMDA发生反应,5 min后再将TGIC加入到反应体系,成功制备了LCB-PBC,并预测了两步法扩链的反应机理及可能产生的拓扑结构。

(2) 采用流变学方法及GPC测试表征了长支链结构的产生,并通过对比不同样品的测试结果成功验证了推测的官能团反应过程。

(3) 与线型PBC相比,LCB-PBC样品的拉伸强度和断裂伸长率均有明显改善。

参考文献 References

- [1] Zhou M, Takayanagi M, Yoshida Y, *et al.* Enzyme-Catalyzed Degradation of Aliphatic Polycarbonates Prepared from Epoxides and Carbon Dioxide[J]. *Polymer Bulletin*, 1999, 42(4): 419–424.
- [2] Du L C, Meng Y Z, Wang S J, *et al.* Synthesis and Degradation Behavior of Poly(Propylene Carbonate) Derived from Carbon Dioxide and Propylene Oxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(3): 1 840–1 846.
- [3] Jung J H, Ree M, Kim H. Acid-and Base-Catalyzed Hydrolyses of Aliphatic Polycarbonates and Polyesters[J]. *Catalysis Today*, 2006, 115: 283–287.
- [4] Varghese J K, Na S J, Park J H, *et al.* Thermal and Weathering Degradation of Poly(Propylene Carbonate)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 1 039–1 044.
- [5] Cicero J A, Dorgan J R, Garrett J, *et al.* Effects of Molecular Architecture on Two-Step, Melt-Spun Poly(Lactic Acid) Fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(11): 2 839–2 846.
- [6] Gotsis A D, Zeevenhoven B L F, Hogt A H. The Effect of Long Chain Branching on the Processability of Polypropylene in Thermoforming[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 44(5): 973–982.
- [7] McKee M G, Unal S, Wilkes G L, *et al.* Branched Polyesters: Recent Advances in Synthesis and Performance[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(5): 507–539.
- [8] Tasaka F, Ohya Y, Ouchi T. Synthesis of Novel Comb-Type Polylactide and Its Biodegradability[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(16): 5 494–5 500.
- [9] Nam G J, Yoo J H, Lee J W. Effect of Long-Chain Branches of Polypropylene on Rheological Properties and Foam-Extrusion Performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(5): 1 793–1 800.
- [10] Hyun K, Baik E S, Ahn K H, *et al.* Fourier-Transform Rheology under Medium Amplitude Oscillatory Shear for Linear and Branched Polymer Melts[J]. *Journal of Rheology*, 2007, 51(6): 1 319–1 342.
- [11] Liu J, Lou L, Yu W, *et al.* Long Chain Branching Polylactide: Structures and Properties[J]. *Polymer*, 2010, 51(22): 5 186–5 197.
- [12] Krause B, Voigt D, Häußler L, *et al.* Characterization of Electron Beam Irradiated Polypropylene: Influence of Irradiation Temperature on Molecular and Rheological Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(4): 2 770–2 780.
- [13] Liu C, Lin S, Zhou C, *et al.* Influence of Catalyst on Transesterification between Poly(Lactic Acid) and Polycarbonate under Flow Field[J]. *Polymer*, 2013, 54(1): 310–319.
- [14] Yoshii F, Makuuchi K, Kikukawa S, *et al.* High-Melt-Strength Polypropylene with Electron Beam Irradiation in the Presence of Polyfunctional Monomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60(4): 617–623.
- [15] You J, Lou L, Yu W, *et al.* The Preparation and Crystallization of Long Chain Branching Polylactide Made by Melt Radicals Reaction[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(4): 1 959–1 970.
- [16] Liu Jianye, Yu Wei, Zhou Chixing. Polymer Chain Topological Map as Determined by Linear Viscoelasticity[J]. *Journal of Rheology*, 2011, 55(3): 545–570.
- [17] Tian J, Yu W, Zhou C. The Preparation and Rheology Characterization of Long Chain Branching Polypropylene[J]. *Polymer*, 2006, 47(23): 7 962–7 969.
- [18] Lohse D J, Milner S T, Fetters L J, *et al.* Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 2. Melt Rheological Behavior[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(8): 3 066–3 075.
- [19] Trinkle S, Walter P, Friedrich C. Van Gurp-Palmen Plot II-Classification of Long Chain Branched Polymers by Their Topology[J]. *Rheologica Acta*, 2002, 41(1): 103–113.