

De la microstructure du polymère à ses propriétés rhéologiques

Ahmed Allal, Sandrine Lamaison, Frédéric Leonardi, Gérard Marin

Laboratoire de physique des matériaux industriels (UMR 5067), Université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau cedex, France

Reçu le 18 juin 2002 ; accepté après révision le 25 septembre 2002

Note présentée par Guy Laval.

Résumé

Nous étendons le précédent travail de Benallal et al. sur les relations entre structure et propriétés rhéologiques des polymères linéaires à l'état fondu. L'objectif de ce travail est de quantifier l'effet de la microstructure sur les propriétés viscoélastiques. Nous montrons que ces propriétés sont gouvernées par les dimensions de l'unité monomère et par l'énergie d'interaction. *Pour citer cet article : A. Allal et al., C. R. Physique 3 (2002) 1451–1458.*

© 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

polymère fondu / viscoélasticité / microstructure / énergie d'interaction / polybutadiène

From the microstructure of polymers towards their rheological properties

Abstract

We extend the previous work by Benallal et al. on the relationship between structure and rheological properties of linear polymer melts. The aim of this paper is to quantify the effect of the chemical structure on the viscoelastic properties. We show that these properties are governed by the monomer dimensions and the interaction energy. *To cite this article: A. Allal et al., C. R. Physique 3 (2002) 1451–1458.*

© 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

polymer melt / viscoelasticity / microstructure / interaction energy / polybutadiene

Abridged English version

1. Introduction

The viscoelastic behaviour of polymer melt is linked on one hand to their molecular weight distribution (MWD), topology and on the other hand to their microstructure. The microstructure may be defined as the chemical structure of the polymer: tacticity, stereoisomery and local chemical structure. The objective of this work is to study and model the effects of microstructure on the thermal and rheological properties of flexible linear polymer melts. After a short presentation of the relationship between microstructure and rheological properties, we compare our model with rheological measurements obtained on polybutadiene samples of different microstructures.

2. Model

The Benallal et al. [6] model considers that the mechanical relaxation of macromolecules maybe represented as four distinct and independent processes. The Kohlrausch–Williams–Watts [7,8] function describes

Adresse e-mail : ahmed.allal@univ-pau.fr (A. Allal).

the high frequencies relaxation, the three other processes are derived from the Doi–Edwards [2] theory. This model was used to describe the rheological behaviour of monodisperse polymers ($I_p < 1.1$) of various microstructure in a broad frequency range. Two elementary relaxation times (τ_0, τ'_0), two characteristic moduli values (G_N^0, G_∞) and the molecular weight between entanglements M_e are the basic parameters of the model.

In order to establish the relationship between these rheological parameters and the microstructure, we have to determine: the monomeric friction coefficient ζ_0 , the characteristic length b , a high frequency characteristic length l_{hf} , the density ρ , M_e and the glassy modulus G_∞ .

We will define below the connection between the polymer characteristics, the average interaction energy E_0 and the coordinate number \tilde{N} .

Allal et al. [10] determine the friction coefficient (Eq. (1)) starting from the monomer characteristics and from the energy value E_0 ; b_0 is the radius of the sphere associated to the monomeric hard volume v_0 . M_0 and f_v are respectively the mass and the free volume fraction of the monomer. From Schweizer et al. [13] and in agreement with de Gennes [14], we propose an expression (Eq. (4)) of the Flory coefficient. The monomer length l_m is calculated from the virtual bonds concept [16]. From the definition of the radius of gyration R_g , the density ρ , the number of molecules per unit volume and C_∞ , the free volume fraction is given by Eq. (2): the variation of v_0 with temperature may be written as: $v_0 = v_{vdW}k_w(1 + \alpha_0T)$. The van der Waals volume v_{vdW} is given by a group contribution method. The constants k_w and α_0 are derived from the density values in the glassy state. The molecular weight between entanglements is calculated by resolution of the Kavassalis et al. [17] (Eq. (5)). The coordination number \tilde{N} is calculated using the empirical law (Eq. (6)). For the glassy modulus G_∞ we have used the Eyring model [18] (Eq. (7)).

3. Experimental

Our linear anionic polybutadiene samples ($I_p < 1.1$) have been provided by the Michelin Company (Table 1). The instruments used in this work are controlled strain rheometers in parallel plates and cone-plate geometries.

The master curves have been built at a reference temperature $T_0 = 10^\circ\text{C}$ using the time-temperature superposition principle. The variations of the storage modulus G' as a function of frequency on Fig. 1. We can notice that the microstructure influences strongly the viscosity and the modulus values in the whole frequency range.

4. Modeling

We compare the rheological data with our model predictions (Fig. 1). We have adjusted the values of G_∞ , the β parameter, E_0 and l_{hf} . The value of β is 0.4 for all samples; l_{hf} increases linearly with l_m ; E_0 which is temperature dependent, can be evaluated from WLF coefficients. At T_g , $E_0(T_g) = 4.48RT_g$ for all polymers studied. The variations of E_0 of sample PB1 with temperature are represented by dots in Fig. 2. $E_0(T)$ can be calculated from the average interaction energy at the reference temperature, $E_0(T_0)$, and the C_1 and C_2 WLF parameters derived from the shift factors a_T . Knowing $E_0(T)$, \tilde{N} and ρ we can determine the cohesive energy and the solubility parameter.

1. Introduction

Depuis un demi-siècle, un effort considérable a été consenti pour comprendre le comportement rhéologique des polymères à l'état fondu. Le comportement viscoélastique des polymères est lié à la distribution des masses molaires (DMM), à leur topologie et à leur microstructure. Les théories majeures de la reptation et de la double reptation [1–5] donnent l'explication physique de l'influence de la masse molaire, de la DMM et de la topologie sur le comportement viscoélastique des polymères. Toutes ces

théories sont gérées par des lois d'échelle qui masquent l'aspect microstructural. La microstructure est un terme employé pour définir la composition des copolymères, la tacticité, la stéréoisométrie, etc. Elle conditionne un grand nombre des propriétés chimiques et physiques des polymères.

Cette étude porte sur l'influence de la microstructure sur les propriétés rhéologiques des homopolymères linéaires flexibles à l'état fondu. Après avoir présenté les relations entre la microstructure et les propriétés rhéologiques, nous confronterons notre modélisation à des résultats expérimentaux obtenus avec des polybutadiènes à taux de vinyle variable.

2. Modèle

2.1. Généralités

Le comportement rhéologique des polymères linéaires à l'état fondu peut être représenté par la variation du module complexe de cisaillement $G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$ en fonction de la fréquence de sollicitation ω . Différents domaines de relaxation sont mis en évidence :

- La zone d'écoulement qui traduit les mouvements d'ensemble des chaînes tels que la reptation (Fig. 1, zone 1).
- Le plateau caoutchoutique dû aux enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires. Dans ce domaine, $G'(\omega)$ est quasi constant, ce qui permet de définir le module de plateau caoutchoutique G_N^0 (Fig. 1, zone 2).
- La zone de transition où seuls les mouvements des segments de chaîne compris entre deux enchevêtrements sont possibles (Fig. 1, zone 3).
- Le plateau vitreux où le polymère a un comportement de solide vitreux caractérisé par un module de plateau vitreux G_∞ . A ces fréquences, les mouvements de relaxation concernent seulement quelques unités monomères (Fig. 1, zone 4).

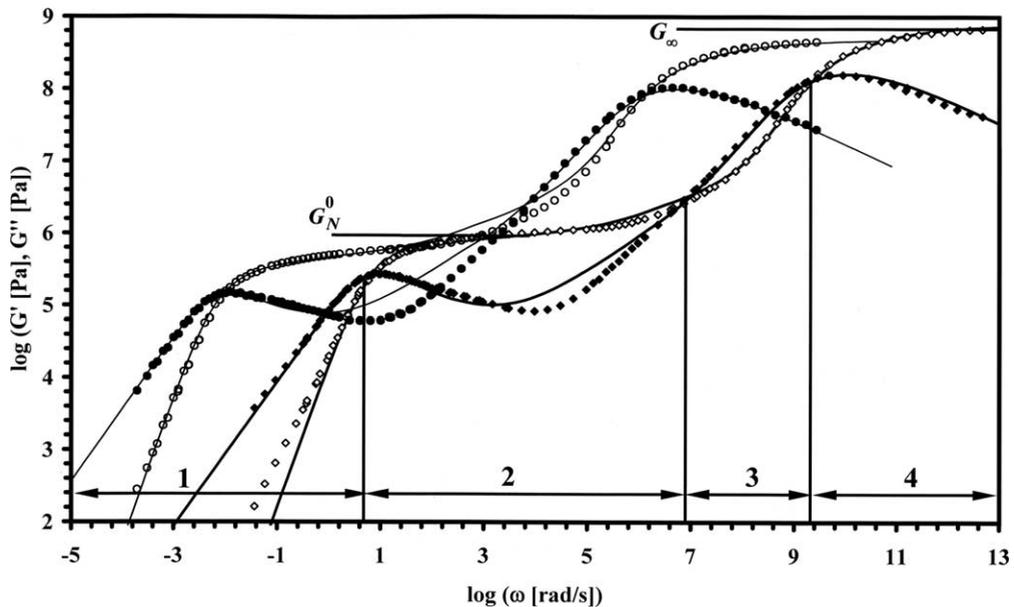


Figure 1. Courbes maîtresses du PB1 (G' : ●, G'' : ○) et du PB5 (G' : ◆, G'' : ◇) à 10 °C sur l'ensemble du domaine fréquentiel (— : modèle).

Figure 1. Master curve of the samples PB1 (G' : ●, G'' : ○) and PB5 (G' : ◆, G'' : ◇) at the reference temperature 10 °C (— : model).

2.2. Modèle

2.2.1. Modélisation du module complexe de cisaillement

En s'appuyant sur la théorie de Doi et Edwards [2], Benallal et al. [6] ont modélisé la variation du module de cisaillement complexe des homopolymères linéaires à l'état fondu sur un domaine de fréquences très large. Ces auteurs considèrent que la fonction de relaxation $G(t)$ [$G^*(\omega) \xrightarrow{\text{TFI}} G(t)$] est la somme de quatre processus de relaxation hiérarchisés et indépendants. Ils supposent que la relaxation associée à la zone de plateau vitreux et au début de la transition vitreuse $G_{\text{HF}}(t)$, est la fonction de Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) [7,8] caractérisée par un temps élémentaire de relaxation τ'_0 , G_∞ et la largeur de la distribution des temps de relaxation définie par le paramètre β . Pour déterminer les trois autres processus ($G_A(t)$, $G_B(t)$ et $G_C(t)$) de Doi–Edwards, il faut connaître le temps élémentaire τ_0 , le module G_N^0 et la masse molaire entre enchevêtrements M_e .

Ainsi, pour décrire complètement le comportement rhéologique d'un polymère, il faut connaître τ_0 , τ'_0 , G_N^0 , G_∞ , M_e et β .

2.2.2. Relations entre microstructure et paramètres rhéologiques

En régime concentré, on suppose que la chaîne est gaussienne. Elle est constituée de N_0 unités monomères de masse molaire M_0 et de volume « dur » v_0 . Le squelette de l'unité monomère est constitué de j liaisons de covalence de longueur l_0 . Le rayon de giration du polymère est donné par la relation : $R_g^2 = N_0 b^2 / 6$. La longueur b est définie par : $b = \sqrt{j C_\infty} l_0$ où C_∞ est appelé rapport caractéristique de Flory. Il caractérise la raideur locale de la molécule.

Doi et Edwards relient le temps τ_0 à la longueur b et au coefficient de friction par unité monomère ζ_0 ($\tau_0 = \zeta_0 b^2 / \pi^2 k_B T$) et le module G_N^0 à la masse volumique ρ et à M_e ($G_N^0 = \rho R T / M_e$). Benallal et al. [6] ont relié le temps τ'_0 à la longueur l_{hf} . τ'_0 est relatif à la fréquence de saut de changement de conformation d'un ensemble de liaisons carbone–carbone pris sur le squelette de la chaîne (environ 2 à 3) dont la longueur est l_{hf} ($\tau'_0 = \zeta_0 l_{\text{hf}}^2 / \pi^2 k_B T$). k_B est la constante de Boltzmann et R la constante des gaz parfaits.

Par conséquent, pour faire le lien entre la microstructure et les propriétés rhéologiques, il faut déterminer : ζ_0 , ρ , b , l_{hf} , M_e et G_∞ .

Nous allons maintenant relier ces grandeurs aux dimensions de l'unité monomère, à l'énergie d'interaction E_0 et au nombre de coordination \tilde{N} .

2.2.2.1. Le coefficient de friction par unité monomère ζ_0

En s'appuyant sur les résultats de Doolittle [9] et le concept du volume libre, Allal et al. [10] ont déterminé ζ_0 à partir des caractéristiques de l'unité monomère et de l'énergie d'interaction E_0 .

$$\zeta_0 = \frac{E_0}{N_a b_0} \sqrt{\frac{M_0}{3RT}} \exp\left(\frac{0.467}{f_v}\right), \quad (1)$$

où b_0 est défini par $v_0 = 4\pi b_0^3 / 3$ et f_v la fraction de volume libre.

2.2.2.2. La fraction de volume libre f_v

La fraction de volume libre est le rapport du volume libre v_f sur le volume total v_t par monomère. $f_v = v_f / v_t = 1 - v_0 / v_t$. Chaque molécule occupe une sphère de rayon R_g , donc le volume total par monomère est donné par : $v_t = 4\pi R_g^3 / (3 \wedge N_0)$. Où Λ est le nombre de molécules de masse M contenues dans le volume $4\pi R_g^3 / 3$. Par définition, ce nombre est donné par : $\Lambda = 4\pi \rho N_a b^3 N_0^{1/2} / (3\sqrt{6} M_0) = \lambda N_0^{1/2}$. ρ est donnée par l'équation (3). En faisant apparaître b_0 dans l'expression de Λ , nous obtenons : $\lambda = (1 - f_v)(b / \sqrt{6} b_0)^3$. Connaissant l'expression du rapport de Flory C_∞ et de b , l'expression de λ devient :

$$\lambda = (1 - f_v) \left(\frac{\sqrt{j} l_0}{l_m}\right)^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)\right]^{3/2} \approx (1 - 2f_v) \left(\frac{\sqrt{j} l_0}{l_m}\right)^3.$$

En faisant l'hypothèse que $f_v \ll 1$, il vient que :

$$f_v = \left[1 - \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \right]^{-3/2} - 1. \quad (2)$$

2.2.2.3. Le volume dur par unité monomère v_0

En faisant l'hypothèse que le volume dur par unité monomère varie linéairement avec la température, on peut écrire : $v_0 = v_{vdW}k_w(1 + \alpha_0T)$. Nous avons calculé le volume de van der Waals v_{vdW} en utilisant une méthode de contribution de groupe [11,12]. Les constantes k_w et α_0 sont déterminées à partir de la variation de la masse volumique avec la température dans l'état vitreux.

2.2.2.4. La masse volumique ρ

Les définitions de f_v et du volume v_0 donnent l'expression de la masse volumique :

$$\rho = \frac{M_0(1 - f_v)}{N_a v_0}. \quad (3)$$

2.2.2.5. Le rapport caractéristique de Flory C_∞

En supposant, comme Schweizer et al. [13], que le rapport de Flory est proportionnel à $[b_0/l_m]^2$ et qu'il est aussi thermiquement activé en accord avec de Gennes [14], nous proposons [15] la relation semi-empirique :

$$C_\infty = 6 \left[\frac{b_0}{l_m} \right]^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \right]. \quad (4)$$

La longueur de l'unité monomère l_m est calculée en ne prenant en compte que les liaisons virtuelles (Wu [16]). La longueur b peut être calculée à partir de l'équation (4).

2.2.2.6. La masse molaire entre enchevêtrements M_e

La masse M_e est obtenue par résolution de l'équation de Kavassalis et al. [17] :

$$\tilde{N} + 1 = \pi N_a \rho (j C_\infty)^{3/2} l_0^3 \left(1 - \frac{N_e}{N_0} \right) \frac{\sqrt{N_e}}{6M_0}, \quad (5)$$

où N_e est défini par : $N_e = M_e/M_0$. Le nombre de coordination \tilde{N} (ou de plus proches voisins d'une unité monomère) est donné par la relation empirique suivante [15] :

$$\tilde{N} + 1 = \left(1.5196 \frac{l_{hf}}{l_m} \right)^6. \quad (6)$$

2.2.2.7. Le module vitreux G_∞

Le modèle d'Eyring [18] donne une expression de G_∞ :

$$G_\infty = \frac{k_B T}{v_0} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (7)$$

où ΔG est l'énergie libre de Gibbs.

3. Résultats expérimentaux

Les polybutadiènes linéaires ont été synthétisés et caractérisés par la société Michelin. Ils sont constitués d'un arrangement aléatoire des séquences cis/trans/vinyle (Tableau 1). Les appareils utilisés sont des rhéomètres à déformation imposée en configuration plateaux parallèles.

Les courbes maîtresses (Fig. 1), représentées par la variation du module de cisaillement complexe avec la fréquence à la température de référence $T_0 = 10^\circ\text{C}$, ont été construites en utilisant le principe d'équivalence temps-température par translation horizontale (a_T) et verticale (b_T) de courbes spectromécaniques obtenues à différentes températures. Nous remarquons que la microstructure influence de façon importante la viscosité limite et le module du plateau caoutchoutique.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimique des échantillons

Table 1. Characterization of the polybutadiene samples

Référence	1,2 (%)	cis (%)	trans (%)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	T_g (°C)	C_∞ (Eq. (4))
PB1	79	8,2	12,8	115 000	1,09	-21	6,5
PB2	55	17,5	27,5	105 000	1,09	-52	5,6
PB3	44	21,8	34,2	100 000	1,1	-63	5,2
PB4	24	29,5	46,5	100 000	1,1	-81	4,6
PB5	7	36,2	56,8	110 000	1,09	-94	4,2

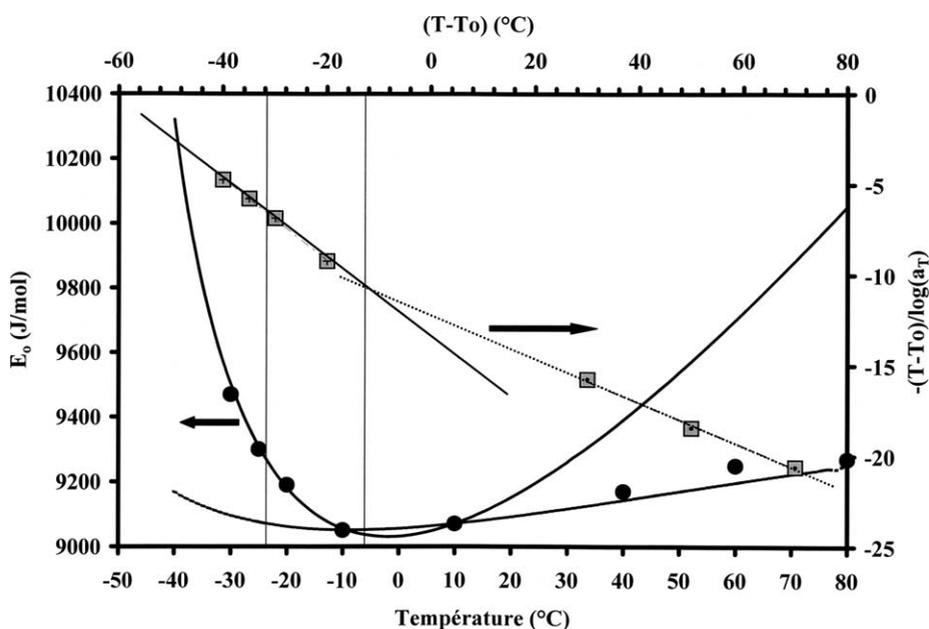


Figure 2. Variation de l'énergie d'interaction avec la température pour le PB1 ; ● énergie ajustée à partir des courbes maîtresses à différentes températures ; — énergie calculée avec les coefficients WLF basses températures ; - énergie calculée avec les coefficients WLF hautes températures ; □ facteur de translation horizontale en fonction de la température réduite $T - T_0$.

Figure 2. Variation of interaction energy with temperature (sample PB1); ● energy adjusted from master curves at different reference temperature; — energy calculated from low temperatures WLF coefficients; - energy calculated from high temperatures WLF coefficients; □ variation of horizontal shift factor with reduced temperature $T - T_0$.

La variation du facteur a_T avec la température peut être représentée par la loi de WLF [19] :

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (8)$$

Pour déterminer les coefficients C_1 et C_2 de la loi WLF, nous avons tracé la variation de $(T - T_0)/\log(a_T)$ en fonction de $T - T_0$. Nous avons obtenu, pour tous les produits, deux segments de droite (Fig. 2). Ceci signifie qu'il existe deux jeux de coefficients WLF : le couple (C_1^{BT}, C_2^{BT}) aux basses températures (Fig. 2, zone 1) et le couple (C_1^{HT}, C_2^{HT}) aux hautes températures (Fig. 2, zone 2).

4. Confrontation du modèle à l'expérience

Dans cette partie, nous présentons la confrontation de notre modèle aux résultats expérimentaux (échantillons PB1 et PB5, Fig. 1). On peut remarquer, pour le PB5, que les points expérimentaux pour $G'(\omega)$ s'écartent de la courbe modélisée. Cela est dû à une faible proportion de molécules de haute masse ($< 1\%$) dans l'échantillon [20]. Dans le cas des polybutadiènes, l'obtention de valeurs fiables du module complexe $G^*(\omega)$ dans la zone de transition vitreuse est délicate pour deux raisons : (1) le glissement de l'échantillon sur les plateaux parallèles ; (2) l'homogénéité de la déformation au sein de l'échantillon. Par conséquent, le protocole utilisé pour la modélisation est le suivant : pour décrire correctement les courbes G' et G'' , nous avons ajusté le module G_∞ , le paramètre β , l'énergie d'interaction E_0 et la longueur l_{hf} .

Nous avons obtenu les résultats suivants :

- (1) Le paramètre β de KWW est égal à 0,4 pour tous nos échantillons. Il semble indépendant de la microstructure, en accord avec les résultats de la littérature [21–23].
- (2) Le rapport de G_∞ calculé sur le module mesuré est égal à 2. Les erreurs de mesure et de construction des courbes maîtresses sont importantes : elles ne permettent pas de conclure sur la dépendance de G_∞ avec la microstructure.
- (3) La longueur l_{hf} dépend uniquement de la longueur l_m par la relation ($l_{hf} = 0.46 + 0.77l_m$). Elle permet de calculer le nombre de coordination \tilde{N} (Eq. (6)).
- (4) L'énergie d'interaction E_0 dépend à la fois de la microstructure et de la température. A l'image de l'énergie de Lennard–Jones, elle peut être vue comme la somme de deux contributions : une contribution attractive ($T > T_g + 30$) et une contribution répulsive ($T < T_g$). Pour déterminer la variation de l'énergie d'interaction en fonction de la température $E_0(T)$, nous avons procédé de deux manières : (1) nous avons modifié la température de référence des courbes maîtresses et cherché la valeur de E_0 donnant un bon accord entre théorie et expérience (les symboles pleins sur la Fig. 2) ; (2) nous avons calculé la fonction $E_0(T)$ à partir de la loi WLF. En effet, notre modèle permet de calculer le facteur de déplacement horizontal défini par : $a_T = \tau_0(T)/\tau_0(T_0)$. Connaissant la valeur de l'énergie $E_0(T_0)$, on peut calculer $\tau_0(T_0)$. Puis, l'énergie $E_0(T)$ est déterminée à partir du temps élémentaire $\tau_0(T)$ défini de façon à ce que le facteur a_T calculé soit égal à celui donné par la loi WLF (Eq. (8)) (les courbes en pointillés et en trait continu obtenues respectivement avec les couples (C_1^{BT}, C_2^{BT}) et (C_1^{HT}, C_2^{HT}) sur la Fig. 2).

La loi WLF est donc représentative de l'énergie d'interaction. Les couples (C_1^{BT}, C_2^{BT}) et (C_1^{HT}, C_2^{HT}) de la loi WLF permettent d'accéder respectivement à l'énergie d'interaction répulsive et attractive. Enfin, nous constatons comme Miller [24] que l'énergie d'interaction à la température de transition vitreuse est proportionnelle à cette même température $E_0(T_g) = 4.48RT_g$.

Pour vérifier que $E_0(T)$ représente bien l'énergie d'interaction, nous avons calculé l'énergie de cohésion avec la relation [24] : $E_{coh} = E_0(\tilde{N} - 2)/2$ et le paramètre de solubilité δ donné par la relation [25] : $\delta = \sqrt{(1 - f_v)(\tilde{N} - 2)E_0/2N_a v_0}$. Les valeurs calculées à 25 °C sont comparables à celles données par Van Krevelen [26].

Au niveau microstructural, les valeurs du coefficient de friction par unité monomère (Eq. (1)), du nombre de coordination (Eq. (6)) et du rapport caractéristique de Flory sont en accord avec les résultats de la littérature [16,17,27–29], ce qui montre l'aptitude du modèle à rendre compte de la microstructure et des interactions locales de la molécule étudiée.

5. Conclusion

Nous venons de présenter un modèle capable de déterminer les paramètres rhéologiques élémentaires qui définissent le comportement viscoélastique d'un polymère fondu, à partir de la connaissance des dimensions de l'unité monomère et de l'énergie d'interaction. Cette énergie d'interaction est une fonction de la température. Elle est déduite de la construction des courbes maîtresses.

Les intérêts de cette modélisation sont :

- (1) de permettre de prédire le comportement en fonction de la fréquence (spectroscopie mécanique) mais aussi en fonction de la température (analyse thermomécanique) par ajustement de seulement deux paramètres (β , $E_0(T_0)$). Les dimensions de l'unité monomère étant connues ;
- (2) d'accéder à des informations concernant la nanostructure telles que la conformation de la chaîne moléculaire (rapport caractéristique de Flory) et le coefficient de diffusion ;
- (3) de relier l'énergie d'interaction et le coefficient de solubilité ouvrant la rhéologie à la thermodynamique.

Références bibliographiques

- [1] P.G. De Gennes, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 572.
- [2] M. Doi, S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II* 74 (1978) 1689.
- [3] J. Des Cloizeaux, *J. Europhys. Lett.* 5 (1988) 437.
- [4] D.S. Pearson, E. Helfand, *Macromolecules* 17 (1984) 888.
- [5] R.C. Ball, T.C.B. McLeish, *Macromolecules* 22 (1988) 1911.
- [6] A. Benallal, G. Marin, J.P. Montfort, C. Derail, *Macromolecules* 36 (1993) 7229.
- [7] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys. Chem.* 119 (1863) 337.
- [8] G. Williams, D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 80.
- [9] A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 1471.
- [10] A. Allal, C. Boned, A. Baylaucq, *Phys. Rev. E* 64 (2001) 011203.
- [11] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [12] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, 1968.
- [13] K.S. Schweizer, J.G. Curro, *Macromolecules* 21 (1988) 3070.
- [14] P.G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979.
- [15] S. Lamaison, Thèse de Doctorat, Université de Pau, 2002.
- [16] S. Wu, *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Phys.* 27 (1989) 723.
- [17] T.A. Kavassalis, J. Noolandi, *Macromolecules* 22 (1989) 2709.
- [18] H. Eyring, T. Ree, N. Hirai, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 44 (1958) 1213.
- [19] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701.
- [20] F. Léonardi, A. Allal, G. Marin, *J. Rheol.* 46 (2002) 209–224.
- [21] A. Hofmann, A. Alegria, J. Colmenero, L. Willner, E. Buscaglia, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* 29 (1996) 129.
- [22] C.M. Roland, K.L. Ngai, *Macromolecules* 24 (1991) 5315.
- [23] R. Zorn, G.B. Mc Kenna, L. Willner, D. Richter, *Macromolecules* 28 (1995) 8552.
- [24] A.A. Miller, *Macromolecules* 11 (1978) 859.
- [25] J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 1452.
- [26] D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with the Chemical Structure*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [27] Y.H. Lin, *Macromolecules* 20 (1987) 3080.
- [28] L.J. Fetters, D.J. Lohse, D. Richter, T.A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules* 27 (1994) 4639.
- [29] X. Zhongde, N. Hadjichristidis, J.M. Carella, L.J. Fetters, *Macromolecules* 16 (1983) 925.