

振荡剪切场下 PS/PVME 共混物的相分离动力学研究 ——相分离的依时性及应力响应*

罗勇 欧阳文斌 杨其 李光宪**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 利用自制的激光散射流变仪研究了聚苯乙烯/聚甲基乙烯基醚(PS/PVME)(重量比 30/70)二元共混物在振荡剪切场下的相分离动力学过程.在特定的振荡频率和应变振幅条件下,共混物的相分离具有显著的周期特性和各向异性.在同一个振荡相位角条件下,相分离在早期符合经典的 Cahn-Hilliard 线性理论.在相分离过程中,流动方向上的特征波数 q_{sm} 表现出明显的受迫振荡特征而涡流方向上的 q_{sm} 却没有;同时,两个方向上的特征波数 q_{m} 平均值都未随时间发生变化,说明特定振荡频率和应变振幅的振荡剪切对特定尺寸的浓度涨落具有选择作用.研究还发现,体系的应力响应可以反映出相分离的阶段性过程,例如当相分离早期结束时,表征弹性的第一法向应力差出现了峰值.

关键词 振荡剪切, PS/PVME, 相分离动力学, 依时性, 应力响应

近年来,剪切场下高聚物共混物相行为的研究正在成为高分子科学领域的重要方向之一,这不仅因为其重要的理论意义还在于其显著的实际应用价值.现有的实验研究发现,剪切不仅会改善或降低体系的相容性^[1-14]并导致诸如双熔点^[6,14]等复杂的相图现象,还会造成各向异性的相行为^[5,15,16].而理论研究则认为,这与剪切场下体系热力学势发生改变^[17]以及应力同浓度涨落之间的动态耦合^[18-20]密切相关.

但是到目前为止,绝大多数该领域内的研究都仅仅关注于最简单的单向剪切形式.但在实际应用中剪切是非常复杂的,通常此时共混体系的相行为并不是在一个稳定的单向剪切条件下而是在一个非稳定的复杂剪切条件下进行的,研究这种状态下共混体系的相行为,掌握其中的变化规律,对于工业应用来说会更有实际指导意义.在复杂剪切(与简单单向剪切相对)中,一种最简单的形式就是所谓的具有一定周期性特征的振荡剪切,通常使用的振荡剪切与动态流变仪中的剪切形式一样,是按正弦函数运转的,本文实验中所实施的振荡剪切也是这种形式.不过,本文所讨论的振荡剪切与用动态流变仪研究共混物相容性是不同的,后者是利用共混体系的线性粘弹性质对微观结构变化的灵敏响应来获知相容性的信息,是

一种不影响微观结构的判断静态相容性的方法;而本文实验实施振荡剪切的目的是要观察这种剪切对微观结构的影响以研究振荡剪切对相行为的真实作用,所以在这类实验中通常所施加的都是具有较大应变的振荡剪切.

和简单单向剪切相比,振荡剪切具有一些不同的特点^[21].假设体系浓度涨落的波长为 Δ 而松弛时间为 $\tau(\Delta)$,那么当剪切速率为 $\dot{\gamma}$ 的单向剪切施加到共混体系上时,所有松弛频率 $\tau^{-1}(\Delta) < \dot{\gamma}$ 的浓度涨落都会受到单向剪切场的影响.但是,如果施加的是具有周期特性的振荡剪切场的话,那么只有具有和振荡频率 ω 相当的松弛频率 $\tau^{-1}(\Delta)$ 的浓度涨落会受到显著影响.也就是说,振荡剪切对具有特定松弛频率的浓度涨落具有选择作用.

在此之前,曾有不多的研究者对此做出了先驱性的研究.在理论研究方面,Coen^[22]使用了计算机模拟,发现振荡剪切场下的相增长指数存在着交叉现象,即开始的增长类似于简单剪切而后则更像一个没有剪切的各向同性相分离过程. Qiu^[23]等也利用 Monte Carlo 方法对振荡剪切场下的相行为作了计算机模拟,发现在振荡剪切下会形成一种棒状相并由此引起非常的粘弹响应.在实验研究方面,对于高聚物溶液体系, Saito^[21,24]等

* 2004-01-31 收稿, 2004-06-06 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29934070; 50273023)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: guangxianli@scu.edu.cn

发现特定频率的振荡剪切可以导致聚苯乙烯(PS)/邻苯二甲酸二辛酯(DOP)体系发生切致相分离,而且通过小角光散射(SALS)和小角中子散射(SANS)发现其中形成的结构是典型的两相结构.而对于不含溶剂的高聚物共混物体系来说,Matsuzaka^[25]等发现高频率的振荡剪切可以导致聚丁二烯(PB)/聚异戊二烯(PI)体系在静态两相区域相容.然而,这些为数不多的相关研究对于全面了解振荡剪切场下高聚物共混物的相分离过程还远远不够,因此本文将在以上研究的基础上选择从聚苯乙烯(PS)/聚甲基乙烯基醚(PVME)体系入手,进一步对目前很少涉及的相分离早期以及应力响应等问题作出研究.本文的主要研究内容为相分离的依时性及应力响应.

1 实验部分

本文采用的是重量比为 30/70 的 PS/PVME 共混物,PS 为实验室用自由基聚合法合成,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,苯为溶剂,反应温度为 70℃,反应时间为 5~7 h.将反应完毕后的产物溶液,缓慢滴加到大量甲醇中,经布氏漏斗减压过滤得到产物沉淀,将所得到的产物沉淀放置于真空烘箱 65℃真空干燥至产物恒重,所得产物的重均分子量 $M_w = 281$ kg/mol,分子量分散系数 $M_w/M_n = 1.97$;PVME 购买自日本东京化成工业株式会社,其重均分子量 $M_w = 89.7$ kg/mol,分子量分散系数 $M_w/M_n = 2.47$.采用甲苯作为共溶剂,按上述比例配制成一定浓度的溶液待用.

实验在本实验室自制的激光散射流变仪上完成.该流变仪采用的是锥板式结构,锥角 $\alpha = 1^\circ$,锥板直径为 62 mm,可以在实时采集(CCD 摄像机)散射图样的同时测得流体的扭矩或重量变化,从而获得被测流体的粘度或第一法向应力差,扭矩传感器的量程为 5.65 N·m,分辨率为 0.1%,荷重传感器的量程为 19.6 N,分辨率为 0.025%,其剪切单元结构示意图见图 1.

在下剪切片(锥板)上用上述溶液浇铸共混物膜并晾置 48 h 以待溶剂挥发,然后于真空烘箱中 70℃恒温一个星期以完全除去溶剂.之后将下剪切片安装于工作位置并确保共混物膜和上剪切片紧密贴合.将试样迅速升温至 110℃(之前光散射实验测定该体系的静态浊点为 103℃)并启动振荡剪切,然后实时地记录散射图样以及应力数据.受仪器结构限制,本文只研究剪切方向(x 方向)

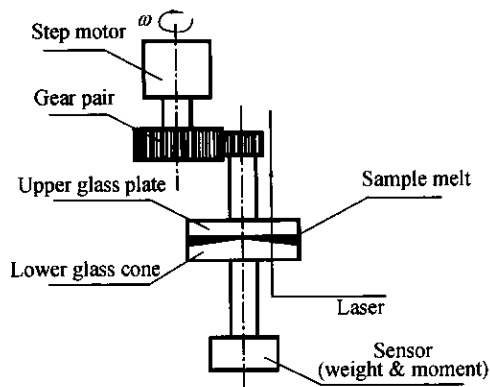


Fig. 1 The scheme of shear unit of our customized Rheo-SALS tester

和涡流方向(z 方向)上的相分离过程.

实验采用的是剪切速度以正弦方式运动的振荡模式.设振荡的角度为 A ,振荡的周期为 T ,则振荡的角频率 $\omega = \frac{2\pi}{T}$,应变振幅 $\gamma_0 = A/2\alpha$,那么瞬时剪切速率 $\dot{\gamma}(t)$ 为

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \sin \omega t = \gamma_0 \omega \sin \phi \quad (1)$$

而对应的应变 $\gamma(t)$ 即为

$$\gamma(t) = \gamma_0(1 - \cos \omega t) = \gamma_0(1 - \cos \phi) \quad (2)$$

其中, $\phi = \omega t$ 为相位角.

2 结果与讨论

图 2 是应变振幅 $\gamma_0 = 72$ (振荡角度 144°),频率 $\omega = 0.05233$ rad(弧度)/s(整周期 $T = 120$ s)的振荡剪切施加到共混体系上后散射图样随时间(相位角)的变化过程.图中的每一列为不同周期相同相位角的散射图案,其中第一列的每幅小图左上角标明了剪切实施时间;每一行则为一个整周期内散射图样的变化过程.当相位角 $\phi = \pi/2, 3\pi/2$ 时剪切速率 $\dot{\gamma}$ 最大($\dot{\gamma} = 3.8 \text{ s}^{-1}$), $\phi = 0, \pi, 2\pi$ 时,剪切速率 $\dot{\gamma}$ 最小($\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$);当 $\phi = 0, 2\pi$ 时应变 γ (位移)最小($\gamma = 0$), $\phi = \pi$ 时 γ 最大($\gamma = 144$).

从图 2 中可以看出,第一行的散射图案随时间发展没有变化,表明此时处于相分离的诱导期.从第二行开始,散射图案随时间发展发生变化,其变化规律是在图中的每一列,散射图样的强度和大小随时间发展变强和变大,说明在同相位角(相同应变)下相分离随时间不断深入,具有依时性.从第三列(应变最大)还可以看出,其散射图案随时间沿 z 轴方向发展,形成典型的“条”状(“Streak”)图案,表现出明显的各向异性,表明此

时共混物中的分散相沿着 x 方向(流动方向)取向^[26].其它各列也有类似的现象,说明在振荡剪切场下进行的相分离具有明显的各向异性.在图中的每一行,散射图样的强度和大小随时间发展是变化的,其随相位角(应变)的变化趋势是,当应变最小时($\phi = 2, 2\pi$),散射图样最小最弱,意味着此时的相分离最轻微;当应变最大时($\phi = \pi$),散射图样最大最强,意味着这时的相分离最显著;而当应变居于二者中间($\phi = \pi/2, 3\pi/2$)时,散射图样的大小和强弱也介于二者之间,意味着此时的相

分离程度处于二者之间.由此可见,振荡剪切场下的相分离过程具有明显的相位角(应变)依赖性.综上所述,振荡剪切场下的相分离过程远比单向剪切时复杂,因为相分离不仅具有纵向(时间)依赖性而且还有横向(相位角)依赖性.另外,应变振幅和振荡频率也会强烈地影响相分离^[21,24].本文仅限于讨论固定应变振幅和振荡频率条件下相分离的时间依赖性,而关于相位角(应变)依赖性将另文讨论.

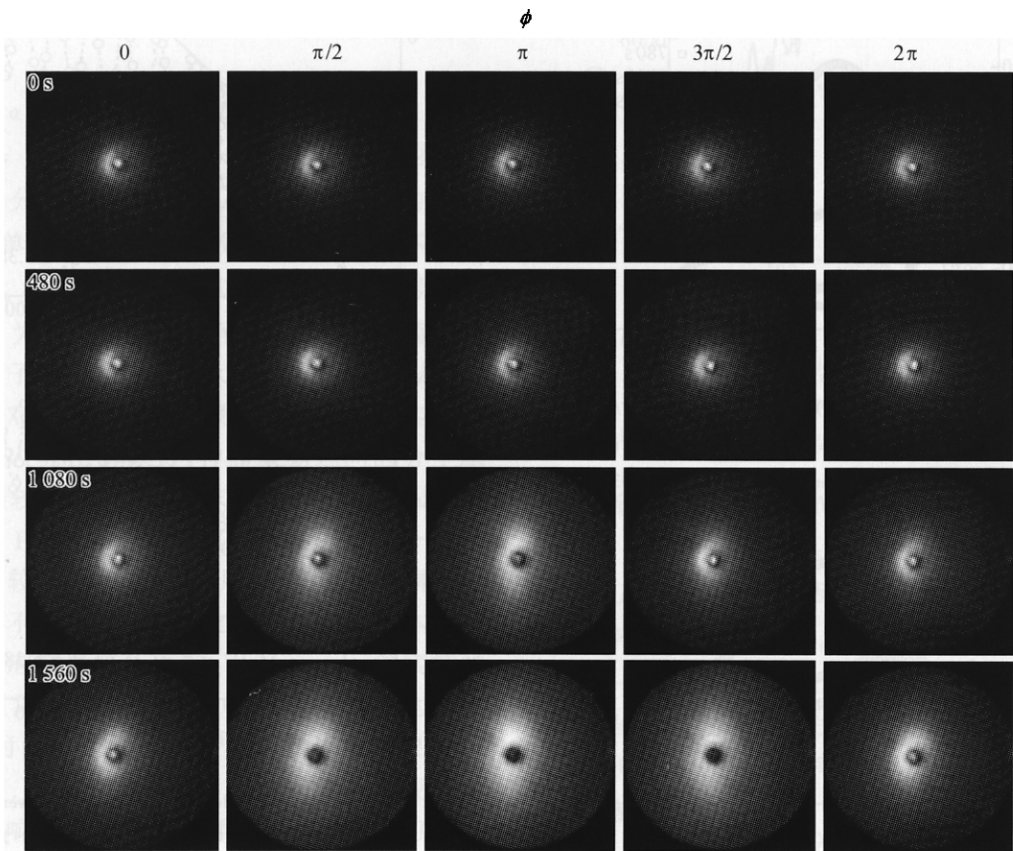


Fig. 2 The SALS pattern of PS/PVME(30:70 W/W) as a function of time(phase angle ϕ) at temperature of 383 K after the start of oscillatory shearing at strain amplitude $\gamma_0 = 72$ and oscillatory frequency $\omega = 0.05233$ rad/s

2.1 相分离的时间依赖

在固定相位角(以 $\phi = 0$ 和 $\phi = \pi$ 为例)下,我们可以绘出 z 和 x 方向上不同时间所对应的散射光强 I 随散射矢量 q ($q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$, θ 和 λ 分别是光在样品中的散射角和波长)的变化关系,如图 3 和图 4 所示.从图中可以看出,在同方向同相位角的情况下,散射函数的形状都具有明显的相似性,而且不同 q 值下的光强几乎都是随时间呈现上升趋势.这说明,同方向同相位角下的相分离过程是随时间以同一种动力学过程来进行的,具体过程将在下面进行分析.从图 4(a)中还可以看

出,在小 q 处($q_x \leq 1.5 \mu\text{m}^{-1}$)有较强的散射光强,其原因将在另文进行讨论.

在 z 和 x 方向上任选一散射矢量 $q = 5.38 \mu\text{m}^{-1}$,将其对应的散射光强取对数后对时间作图得到图 5,图中的虚线表示各点之间的线性时间关系,而实线则分别表示 $\phi = 0$ (下方实线)和 $\phi = \pi$ (上方实线)对应光强随时间呈指数变化关系的拟合线.从图中可以看出,在半对数坐标轴上,散射光强随时间发展呈现出明显的周期性特征,其周期等于外力场的周期(这里为 120 s),其变化关系类似正弦(余弦)函数.在相同相位角(例如 ϕ

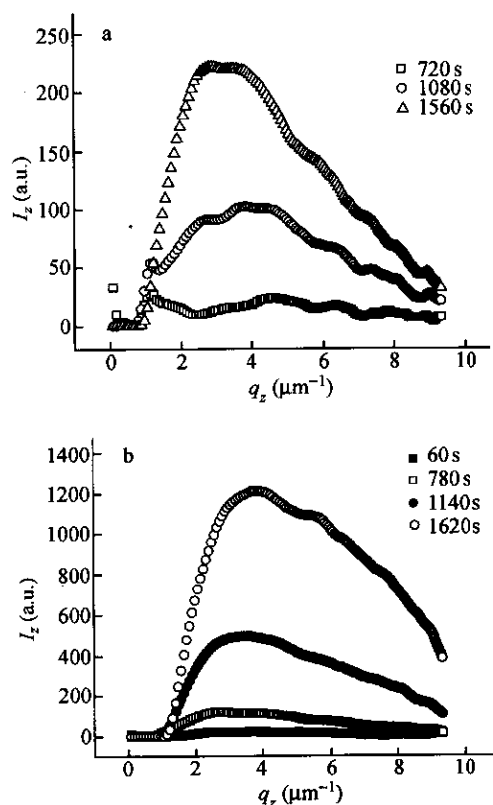


Fig. 3 The scattering function $I_z(q_z)$ of PS/PVME(30:70 W/W) at fixed phase angle $\phi = 0$ (a), and $\phi = \pi$ (b) as a function of time at strain amplitude $\gamma_0 = 72$ and oscillatory frequency $\omega = 0.05233$ rad/s

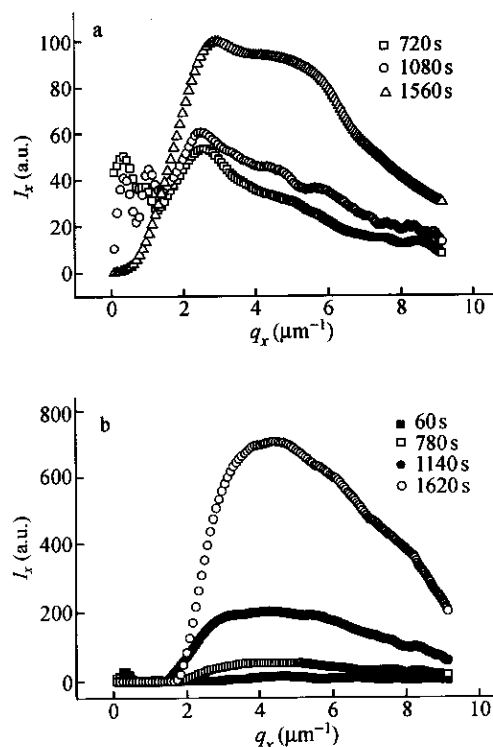


Fig. 4 The scattering function $I_x(q_x)$ of PS/PVME(30:70 W/W) at fixed phase angle $\phi = 0$ (a), and $\phi = \pi$ (b) as a function of time at strain amplitude $\gamma_0 = 72$ and oscillatory frequency $\omega = 0.05233$ rad/s

$= 0$ 或 $\phi = \pi$) 下, 散射光强随时间呈现逐渐增强的趋势, 说明体系的相分离就整体而言是逐渐深入的; 在早期, 散射光强随时间呈指数增长, 说明在本文所实施的振荡剪切场下, 相分离在早期仍然符合 Cahn-Hilliard^[27] 方程对相分离早期的预测. 从图中还可以看出, 不同相位角的对应光强在早期似乎都是按照一个指数增长速率在增强, 只是到了中后期 (偏离直线以后) 才逐渐以不同的速率增长.

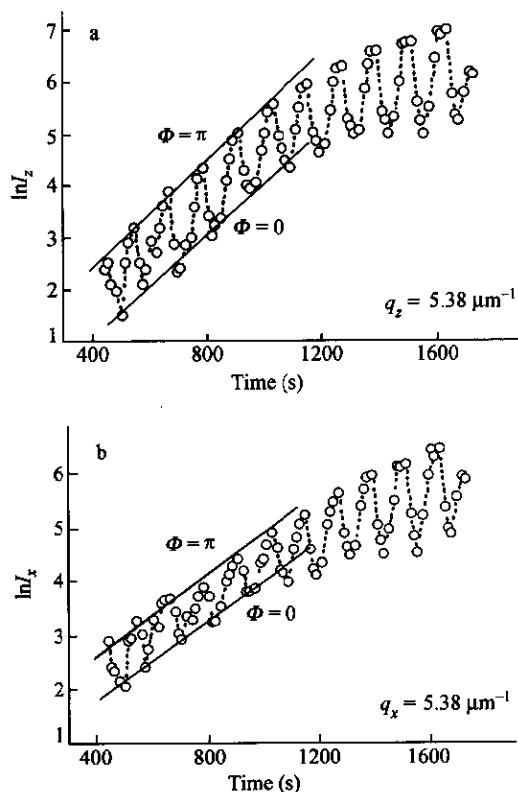


Fig. 5 The semi-logarithmic plot of scattering function versus time at a fixed q for PS/PVME(30:70 W/W) at strain amplitude $\gamma_0 = 72$ and oscillatory frequency $\omega = 0.05233$ rad/s

a) z Direction; b) x Direction

图 6 是相分离早期结束 (大约 900 s) 以后, z 和 x 方向上的特征波数 (峰值光强所对应的散射矢量称为特征波数 q_m , 而特征波长 $\Lambda_m = 2\pi/q_m$ 表征了体系最可几的相尺寸) 随时间的变化关系, 图中的虚线为余弦函数, 表示应变随时间变化的函数关系. 由图可见, x 方向上的特征波数出现了明显的周期性波动, 其波动函数和应变函数基本同相, 说明该方向上的最可几尺寸强烈地受外力场 (应变) 的影响而处于一种受迫振荡状态, 其详细过程将在本文的第二部分中进行讨论. 不过, 虽然 q_{xm} 处于波动状态, 但是其平均值却几乎不变. 另

一方面, z 方向的特征波数在长时期内几乎保持不变, 没有呈现出明显的周期性特征. 因此从总体上看, 两个方向上的特征波数在相分离中后期都没有出现明显的减小迹象, 也就是说在相分离的中后期相区保持着一种相对稳定的最可几尺寸. Matsuzaka^[25] 等曾报道, 在振荡剪切场下同相位角对应的特征波数也遵循和静态时一样的标度增长法则, 这和我们的观察结果明显不同, 本文试图对这两种不同的观察结果作出解释, 前言中已经提及, 振荡剪切只会对松弛频率和振荡频率相当的浓度涨落具有动态耦合作用^[18-20], 而动态耦合系数:

$$\alpha = |\zeta_A - \zeta_B| / (\phi_A \zeta_A + \phi_B \zeta_B)^{[19]}$$

(3)

其中, $\zeta_i = (N_i / Ne_i) \zeta_{0i}$ ($i = A, B$) 是分子摩擦力, N_i 和 Ne_i 分别是高分子链及其缠结链段的聚合度; ζ_{0i} 是单体分子摩擦系数, 为简单起见不同高聚物的 ζ_0 将被视为相等; 式中的绝对值符号是为了确保 α 为正. 由公式(3)可知, 共混物中两种高聚物的分子摩擦力相差越大, 动态耦合作用越大, 即应力场对于浓度涨落的影响越大. 本文实验采用的是 PS/PVME 体系, 两种高聚物之间的分子摩擦力差别较大, 动态耦合作用大, 而 Matsuzaka 等采用的是 PB/PI 体系, 两种高聚物之间的分子摩擦力差别较小, 动态耦合作用小, 因此动态耦合作用的大小不同应该是原因之一. 另一方面, 本文实验施加的应变振幅高达 72, 而 Matsuzaka 等实施的应变振幅只有 0.8, 应变振幅的不同可能也是原因之一. 对两者之间差别的正确认识还需要进一步的研究. 总之, 我们认为, 本文的结果体现了振荡剪切影响相分离过程的本质, 即振荡剪切对浓度涨落具有选择作用.

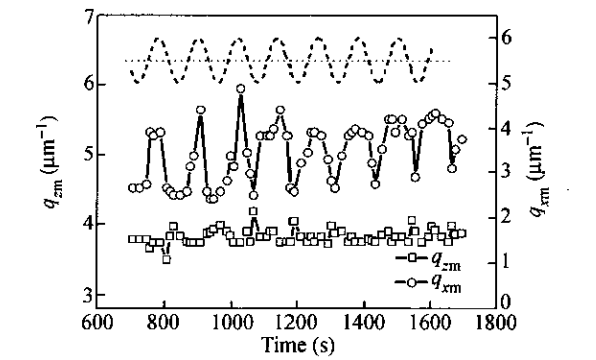


Fig. 6 The q_m of PS/PVME(30:70 W/W) as a function of time after the early stage of phase separation at strain amplitude $\gamma_0 = 72$ and oscillatory frequency $\omega = 0.05233$ rad/s for comparison: q_{zm} ($\square$), q_{xm} ($\circ$)

2.2 相分离的应力响应

图 7 是相分离过程的第一法向应力差 N_1 随时间变化的响应曲线. 图中的虚线为所施加应变随时间变化的曲线. 由图可见, N_1 响应在整体上呈现为先上升后下降的趋势, 并于 900 s 左右达到峰值; 另一方面, 该曲线还表现出显著的周期性特征, 其周期大约为 60 s, 而且相邻周期的波动幅度不一样.

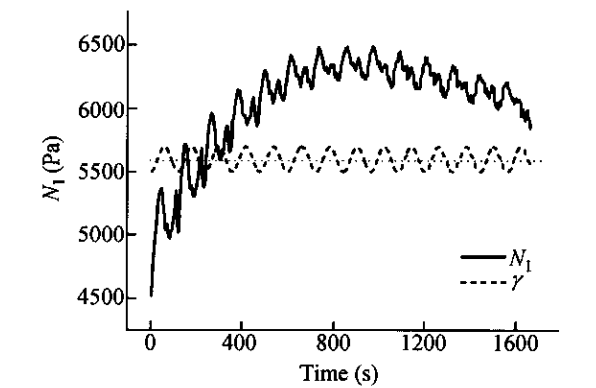


Fig. 7 The first normal stress difference N_1 of PS/PVME (30:70 W/W) as a function of time after the oscillatory shear start (strain amplitude $r_0 = 72$ and oscillatory frequency $\omega = 0.05233$ rad/s)

当剪切不太强时, N_1 符合下式^[28]:

$$N_1 = 2J_e^0 \sigma_{xy}^2$$

(4)

其中, J_e^0 是稳态柔量. 因为剪切应力 σ_{xy} 和应变函数是等周期的, 因此 N_1 的周期就应当为应变函数的一半, 即 60 s. 而之所以相邻周期的应力幅度不同是由于两者分别发生在正剪切速率(产生较大 N_1 峰)和负剪切速率(产生较小 N_1 峰)两个不同时段缘故.

通过和图 5 对比可以发现, 第一法向应力差平均值出现峰值的时间(大约 900 s 左右)和同相位角的散射光强开始偏离(随时间)指数关系的时间基本重合, 即和相分离早期结束的时间基本重合. 按照不稳相分离理论, 不稳相分离的发生首先从浓度涨落开始, 在分相早期, 浓度涨落幅度不断增大而尺寸却不变, 此时的动力学过程可以用经典 CH 方程^[27] 加以描述. 该时期的分相受分子扩散控制, 因此体系会由于熵的减小和缠结点数目的增多^[29] 而弹性增加, 所以 N_1 在此期间就会呈现不断增加的趋势^[30]; 另一方面, 当相分离进入中后期以后, 分子扩散对分相过程的影响逐渐减弱, 此时相尺寸主要受拉伸/挤压、合并/破裂等效应的影响, 随着体系大尺寸相的增多(但是体系的

最可几相尺寸未变),分散相的有效体积减小,那么体系的模量和弹性也就会减小^[30,31], N_1 这时就会呈现出下降趋势.那么,在这两个时期之间就会出现一个第一法向应力差峰值,例如大约 900 s 处.与此相对,简单剪切场下体系出现的第二应力过调量(second stress overshoot)虽然也能反映出相分离的发生^[32],但是比较粗略,因为第二过调量仅仅只能显示相分离的发生,却无法像振荡剪切中的应力响应一样可以比较准确地反映出相分离的阶段性的过程.

另外,从图中还可以看出,第一法向应力差的波动与所施加应变之间存在着明显的相位差,而且该相位差随时间(相分离过程)会发生显著变化.这说明,相分离的发生还会引起体系松弛过程以及粘弹性质的改变,关于更进一步的定量分析,我们将在将来结合剪切应力的变化过程进行

分析.

综上所述,在固定应变振幅 $\gamma_0 = 72$,振荡频率 $\omega = 0.05233 \text{ rad/s}$ 的振荡剪切条件(最大剪切速率 $\dot{\gamma} = 3.8 \text{ s}^{-1}$)下,PS/PVME 体系的相分离具有显著的周期特性和各向异性,相分离后形成的散射图样为沿涡流方向的“条”状图样.在同一个振荡相位角条件下,相分离在早期符合经典的 Cahn-Hilliard 线性理论.在相分离过程中,流动方向上的特征波数 q_{xm} 表现出明显的受迫振荡特征而涡流方向上的 q_{ym} 却没有;同时,两个方向上的特征波数 q_m 的平均值都未随时间发生变化,说明特定振荡频率和应变振幅的振荡剪切对特定尺寸的浓度涨落具有选择作用.另外,当相分离早期结束时,表征弹性的第一法向应力差出现了峰值,说明应力响应可以反映出相分离的阶段性的过程.

REFERENCES

- 1 Cheikh Larbi F B, Malone M F, Winter H H, Harlary J L, Leviet M H, Monnerie L. *Macromolecules*, 1988, 21: 3532 ~ 3534
- 2 Mani S, Malone M F, Harlary J L, Monnerie L. *Macromolecules*, 1991, 24: 5451 ~ 5458
- 3 Nakatani A I, Kim H, Takahashi Y, Matushita Y. *J Chem Phys*, 1990, 93: 795 ~ 810
- 4 Chen Z J, Wu R J, Shaw M T, Weiss R A, Fernandez M L, Higgins J S. *Polym Eng Sci*, 1995, 35: 92 ~ 99
- 5 Hindawi I A, Higgins J S, Weiss R A. *Polymer*, 1992, 33: 2522 ~ 2529
- 6 Fernandez M L, Higgins J S, Horst R, Wolf B A. *Polymer*, 1995, 36: 149 ~ 154
- 7 Madbouly S, Ohmomo M, Ouzigawa T, Inoue T. *Polymer*, 1999, 40: 1465 ~ 1472
- 8 Lyngaae-Jorgensen J, Sondergaard K. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 351 ~ 358
- 9 Kammer H W, Kummerkouwe C, Kressler I, Melior J P. *Polymer*, 1991, 32: 1488 ~ 1492
- 10 Remediakis N G, Weiss R A, Shaw M T. *Rubber Chem Technol*, 1997, 70: 71 ~ 89
- 11 Luger J, Laubner C, Gronski W. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 3576 ~ 3579
- 12 Wu R, Shaw M T, Weiss R A. *J Rheol*, 1992, 36: 1605 ~ 1623
- 13 Aelmans N J J, Reid V M C, Higgins J S. *Polymer*, 1999, 40: 5051 ~ 5062
- 14 Lei C H, Li G X, Yang Q. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 2003, 41: 661 ~ 669
- 15 Waldow D A, Nakatani A I, Han C C. *Polymer*, 1992, 33: 4635 ~ 4638
- 16 Gerard H, Higgins J S, Clarke N. *Macromolecules*, 1999, 32: 5411 ~ 5422
- 17 Horst R, Wolf B A. *Macromolecules*, 1992, 25: 5671 ~ 5676
- 18 Helfand E, Fredrickson G H. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2468 ~ 2471
- 19 Onuki A. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2472 ~ 2475
- 20 Clarke N, Mcleish T C B. *Phys Rev E*, 1998, 57: 3731 ~ 3734
- 21 Saito S, Matsuzaka K, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1999, 32: 4879 ~ 4888
- 22 Corberi F, Gonnella G, Lamura A. *Phys Rev E*, 2000, 61: 6621 ~ 6631
- 23 Qiu F, Zhang H, Yang Y L. *J Chem Phys*, 1998, 109: 1575 ~ 1583
- 24 Saito S, Koizumi S, Matsuzaka K, Suehiro S, Hashimoto T. *Macromolecules*, 2000, 33: 2153 ~ 2162
- 25 Matsuzaka K, Jinnai H, Koga T, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1997, 30: 1146 ~ 1152
- 26 Chen Z J, Shaw M T, Weiss R A. *Macromolecules*, 1995, 28: 648 ~ 650
- 27 Cahn J W. *J Chem Phys*, 1965, 42: 93 ~ 99
- 28 Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon Press, 1986. 259 ~ 260
- 29 Souheng W. *J Polym Sci Phys*, 1987, 25: 2511 ~ 2529

- 30 Xie Rui(谢瑞), Liang Haojun(梁好均). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1994, (1): 7 ~ 13
- 31 Dickie R A. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1976, 14: 2073 ~ 2082
- 32 Kume T, Hattori T, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1997, 30: 427 ~ 434

STUDY ON THE PHASE SEPARATION KINETICS OF PS/PVME BLENDS UNDER OSCILLATORY SHEAR —— THE TIME DEPENDENCE AND STRESS RESPONSE OF PHASE SEPARATION

LUO Yong, OUYANG Wenbin, YANG Qi, LI Guangxian

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Lab of Polymer Material Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The phase separation kinetics of polystyrene/poly(vinyl methyl ether) (PS/PVME) blends under oscillatory shear was studied on a customized Rheo-SALS tester. It was found that, under fixed frequency and strain amplitude, the phase separation exhibited anisotropy and periodicity. At a given phase angle, the early-stage kinetics of phase separation followed the classical Cahn-Hilliard theory. The average of characteristic wavenumber q_m , where the maximum scattering locates, stayed unchanged during the phase separation, implying that only the composition fluctuations with specific size will be favored under a oscillatory shear with given frequency and strain amplitude. Under shear, q_{xm} , the characteristic wavenumber along flow direction, experienced a compulsive oscillation with a frequency same as that of shear, while q_{ym} , the characteristic wavenumber along vorticity direction, dose not. Through simultaneous rheological measurements, it was also found that stress could appropriately reflect the stage of phase separation. For example, the first normal stress difference reached maximum when the early stage of phase separation ended.

Key words Oscillatory shear, PS/PVME, Phase separation kinetics, Stress Response