

黏弹性对介观液珠聚并的影响 ——液珠-细丝-液珠聚并现象及其分析*

杨健茂 许元泽**

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

摘 要 在四辊流变仪中,黏弹性高分子介观液滴经反复拉伸和松弛形成了有细丝相连的两个黏弹液珠,研究了黏弹液珠的聚并过程,依形状叫做 BSB (bead-string-bead,液珠-细丝-液珠)聚并. BSB 现象与常见的通过滴间液膜破裂实现的液滴聚并过程大不相同. 根据界面上的 Laplace 力、液珠移动时的黏性阻力和细丝中黏弹应力之间的平衡,推导出一个力学模型来描述 BSB 现象,理论分析与实验结果相符较好. 细丝直径的变化和稳定性由过程参数和物料参数共同决定,尤其是液滴的黏弹性有较大影响. 这一效应对多相高分子与复杂流体加工过程的基础理解富有启发.

关键词 液珠-细丝-液珠(BSB)聚并现象,黏弹液体,聚并,细丝,四辊流变仪

聚合物的分散、加工、乳液形成等过程都伴随着液滴的破裂和聚并,所以液滴的破裂和聚并是一个重要研究领域^[1,2]. 本文所指的介观液滴是介于宏观与微观之间,粒径介于 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间. 宏观液滴受到重力与惯性的影响,而微观液滴动力学受布朗运动控制,介观液滴动力学则忽略这两者的影响. 人们对液滴的形变、破裂和聚并等液滴动力学现象做了很多理论和实验研究,尤其是在四辊流变仪(four-roll mill rheometer)^[3,4]发明之后,对液滴的形变、破裂和聚并的研究更加量化,但研究对象还主要是牛顿流体^[5~7]. 在介质中介观液滴聚并过程可描述为在流场作用下两个液滴相互靠近,液滴间形成介质液膜,液膜受挤压,厚度逐渐减小,达到临界厚度时液膜不稳定而破裂,然后在界面张力的作用下并为一个球形液滴^[8]. 如果出现液膜厚度大于临界值或在流场作用下液滴接触的时间太短等情况,液滴则不能成功聚并. 介观液滴聚并理论^[9]主要基于黏性液体在界面张力作用下液膜排出的稳定性分析,但研究黏弹性对液滴聚并的影响的理论和实验还很少,已有的关于黏弹介质中液滴聚并的研究认为,介质的黏弹性延缓了液滴的聚并^[10]. 要对高分子组分的黏弹行为在共混、加工等实际工业过程中如何影响分散相的破裂与聚并有一个基础理解,还需要很多努力.

近来,我们利用四辊流变仪(结构示意图见图1)在把一个黏弹液滴分裂为两个液滴的过程中发现了一种新的黏弹液珠的聚并过程^[11]. 在四辊流变仪形成的拉伸流场中,黏弹液滴经过反复拉伸与松弛,形成一条细丝两端连着两个液珠,类似哑铃的液珠-细丝-液珠结构(bead-string-bead,简称“BSB”),中间的细丝很稳定,拉着两端液珠相互靠近,最终又聚并成一个液滴. 在一定条件下,细丝直径在整个过程中基本保持不变. 文献中曾报道黏弹细丝拉伸和射流实验中的串珠现象(beads-on-string)^[12~14],即细丝在拉伸变细的过程中,由于毛细不稳定性,丝上形成一系列小珠,小珠两端的细丝由于不稳定性又发展成更细小的串珠,这种多级变细(iterative thinning)过程导致细丝最后断裂成一些孤立液滴. 而 BSB 聚并以细丝长度缩为零,两端液珠聚并告终,与串珠破裂现象有明显区别.

1 实验部分

1.1 原料

聚二甲基硅氧烷(PDMS),俗称“硅油”,商品名称 PDMS 12500,由 GE 上海分公司提供. 低分子量聚异丁烯(PIB),商品名称 PIB 1300,购于道普化学国际有限公司. 分子量 1320;密度 0.896 g/cm^3 . 高分子量聚异丁烯(HPIB),粘均分子量 2.6

* 2007-10-16 收稿,2007-12-18 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20490220)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2003CB615604)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yuanyexu@fudan.edu.cn

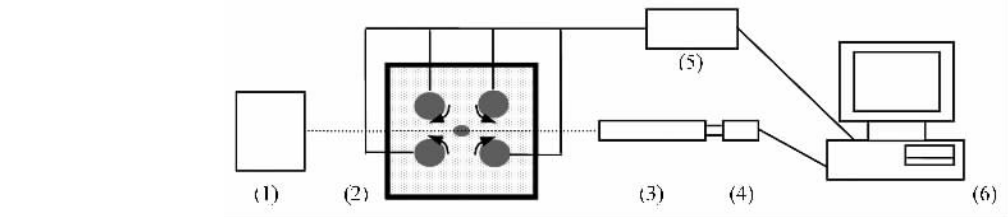


Fig. 1 The schematic graph of four-roll mill rheometer
1) Cold light source ;2) Sample chamber ;3) Lens ;4) Digital camera ;
5) Motor controller ;6) Computer

$\times 10^6$, 密度 0.92 g/cm^3 , 购于德国 BASF 公司. 硅橡胶 (HPDMS) 为上海高分子材料研究中心的产品, 分子量约为 5×10^5 , 牌号 101.

把适量高分子量和低分子量的聚异丁烯分别溶于环己烷, 然后混合两种溶液, 在真空条件下使环己烷完全挥发, 配制成 PIB 1300 中含有 HPIB 0.1 wt%, 0.5 wt% 和 1 wt% 的熔体, 分别称作 HPIB 0.1%、HPIB 0.5%、HPIB 1%. 牛顿介质 PDMS 和适量硅橡胶都溶入无水乙醚中, 采用与配制 HPIB 1% 同样的方法得到含有 5 wt% 硅橡胶, 其黏度比 PDMS 更大的黏弹介质 HPDMS 5%.

1.2 流变学表征

采用 TA 公司的高级流变扩展系统 (ARES) 在 22°C 对各种样品进行动态频率扫描和稳态速率扫描测试. 样品夹具为同轴圆桶和平行板, 使用同轴圆桶夹具可测得准确的黏度数据, 用平板夹具可以得到第一法向应力差, 除以剪切速率的平方, 进一步计算出表征弹性强弱的第一法向应力差系数. 在各浓度范围的样品都进行了流变表征, 各种原料的流变表征数据见表 1. 根据表 1 中的第一法向应力差系数 (ψ_1) 可判断样品的弹性强弱. PIB 和 PDMS 为牛顿流体, ψ_1 为零, 其余样品 ψ_1 明显不为零. 对弱弹性非牛顿流体, 往往从黏度剪切变稀还不易判断其黏弹性. 随 HPIB 浓度增大, ψ_1 增大, 可知流体的弹性也越大.

Table 1 The rheological characterization of sample systems at 22°C			
Sample	Dynamic zero shear viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	Steady zero shear viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	The first normal stress coefficient
PIB1300	113	130	0
HPIB 1%	287 ^a	386	1124
HPIB 0.5%	201 ^a	256	494
HPIB 0.1%	138.5	166	108
PDMS 12500	12.0	14.5	0
HPDMS 5%	23.8	28.3	0.4

^a 0.063 rad/s , strain 10%

由图 2 可知, HPIB 1% 和 HPIB 0.5% 的稳态黏度在实验温度范围内随剪切速率的增大变化很小, HPIB 0.1% 则几乎不变. 根据 de Gennes 基于标度理论提出的接触浓度估算公式 $c^* \approx \frac{M}{R_g^3}$, 可得 $c^* \approx 0.17\%$ (质量分数), HPIB 0.5% 已超过估算的接触浓度. 图 3 是 HPIB 1% 和 HPIB 0.5% 的松弛时间谱, 左端显示出分子内自由度的 Rouse 谱, HPIB 1% 有一箱状曲线是缠结网的贡献, HPIB 0.5% 也存在较弱的缠结, 可以说实验样品涵盖了从稀溶液到高分子链缠结的浓溶液的宽浓度范围.

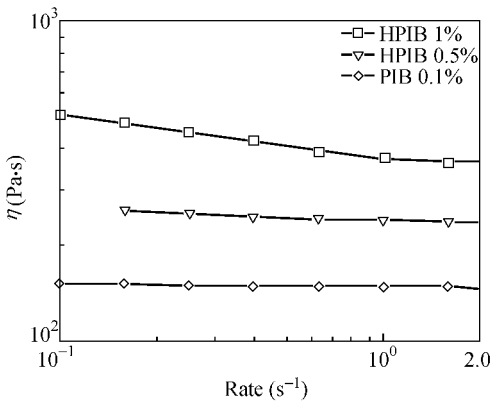


Fig. 2 The steady viscosity of HPIB 1%, HPIB 0.5% and HPIB 0.1% at 22°C

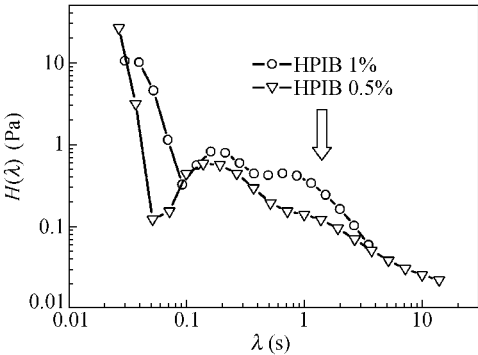


Fig. 3 The relaxation time spectra of HPIB 1% and HPIB 0.5% at 40°C

液滴在四辊流变仪中的流场作用下发生形变,根据零阶小形变理论可知,液滴的稳态形变程度与界面张力成反比,由形变度与应变速率所满足的直线的斜率可计算出两相间的界面张力^[15,16]. HPIB 1%与 PDMS 和 HPDMS 5%之间的界面张力,在 22℃时都约为 3.3 mN/m.

1.3 实验方法

实验装置主要是我们搭建的小型四辊流变仪^[17]. 还有根据文献[18, 19]组装的固定平板拉伸流变仪(capillary breakup extensional rheometer),样品板直径为 1.2 mm.

首先在四辊流变仪样品室中注入 PDMS 或 HPDMS 5%作为介质,再用微型注射器把一小滴 HPIB1%、HPIB 0.5%或 HPIB 0.1%放入介质中间,然后设定四辊流变仪工作程序,产生拉伸流场,把液滴拉成棒状,停止流场的流动,在圆棒回缩成球形之前再次拉伸,这样反复多次拉伸、松弛,形成哑铃状的液珠-细丝-液珠结构. 拉伸次数不同,中间细丝的直径不同. 细丝回缩两端液珠接近的过程中每隔一定时间测定其长度和直径,直到液珠接触,聚并为一个液滴. 具体实验条件和结果见表 2.

Table 2 Experiment conditions and simulation results of BSB phenomenon

Exp. No.	Matrix	Sample	T (℃)	String diameter (μm)	Original drop diameter (μm)	Left drop diameter (μm)	Right drop diameter (μm)	Starting stress (Pa)	h_0 (μm)	λ (s)	A (μm)	B (μm)	Correlation coefficient
(1)	PDMS	HPIB 1%	26	11	721	562	554	449	198	292	154	0.08	0.9994
(2)		HPIB 1%	19	11	695	557	521	1820	689	334	661	0.06	0.9997
(3)		HPIB 0.5%	19	13	484	404	338	1641	1026	502	1301	- 0.07	0.9997
(4)		HPIB 1%	30	15.8	1051	755	747	774	1035	365	1016	0.10	0.9999
(5)		HPIB 1%	30	16	860	660	671	730	1254	377	1136	0.14	0.9994
(6)		HPIB 1%	22	29	420	335	335	238	1125	315	1159	0.60	0.9994
(7)		HPIB 1%	22	38	719	554	573	420	744	295	734	0.80	0.9992
(8)	HPDMS 5%	HPIB 1%	16	29 ~ 37*	420	319	333	915	1394	425	3045	- 1.2	0.9998
(9)		HPIB 0.5%	22	31 ~ 18*	723	576	557	351	480	676	2080	- 1.3	0.9999
(10)		HPIB 1%	22	55 ~ 69*	719	546	565	417	2267	953	7306	- 1.7	0.9997

* The conditions of string diameter variation in BSB coalescence process

使用固定平板拉伸流变仪对四辊流变仪实验中采用的 HPIB 体系进行研究的过程较为简单,把样品放在两块平板之间,使上板突然上升一定距离,录制液柱的演变过程,测量液柱中间直径随时间的变化. 介质分别是空气和 PDMS.

2 结果和讨论

2.1 细丝长度随时间的变化

HPIB 1% 和 HPIB 0.5% 两种样品作为分散相时可以出现 BSB 现象,而 HPIB 0.1% 发生毛细断裂. 图 4 是细丝相连的两个液珠的在黏弹介质中的回缩过程的一个例子. 从图中可以看到,在流场停止后细丝的长度随时间逐渐缩短,与一般观察到的液滴间细丝通过串珠现象断裂相比,回缩过程中细丝直径随两端液珠的靠近变化很小,与牛顿介质中规律相同^[11]. 但在变化实验条件时,也有细丝直径增大或减小的情况(表 2). 应该指出,在黏弹介质 HPDMS 5% 中的聚并过程中细丝的直径达到近似保持不变的范围比在牛顿介质中窄. 若细丝太细时,会在细丝上出现小液珠,变得

不均匀,趋向于串珠断裂现象. 图 5 中的数据点是各种样品在不同的液滴大小和细丝粗细的情况下的细丝长度随时间的变化. 值得注意的是根据液珠靠近时的初始条件和 Stokes 定律计算出的起始应力都远远大于本体流变测量中的应力,原因是细丝中的高分子经过多次拉伸后高度取向.

2.2 BSB 聚并机理分析

细丝两端液珠接触后在界面张力的作用下恢复球形的过程已为大家所熟知,但是在此之前,微米级的细丝能够维持几百秒而不断裂,并能牵引两端液珠相互靠近,特别是在某些情况下其直径也保持不变是鲜见报道的现象^[11]. 样品 HPIB 1% 和 HPIB 0.5% 才观测到 BSB 现象,而样品 HPIB 0.1% 只观测到串滴现象. 这 3 种样品的差别主要在于浓度不同,所以缠结程度不同,同样拉伸程度产生的弹性力大小不同.

为便于分析,假设细丝两端的液珠大小相同,细丝直径不变,且液珠速率很小,忽略惯性力,根据示意图(图 6)分析见下页.

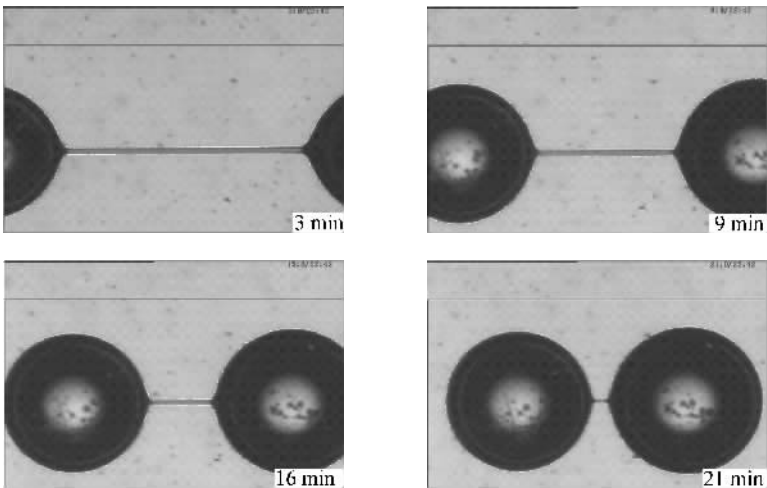


Fig. 4 The change of string length of HPIB 1%-HPDMS 5% system
Temperature 16°C, initial sting diameter 18 μm, initial drop diameter 568 μm

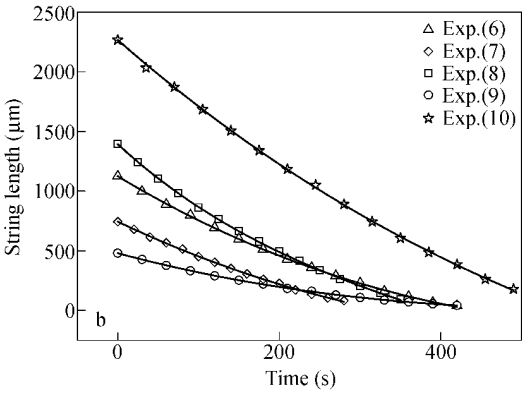
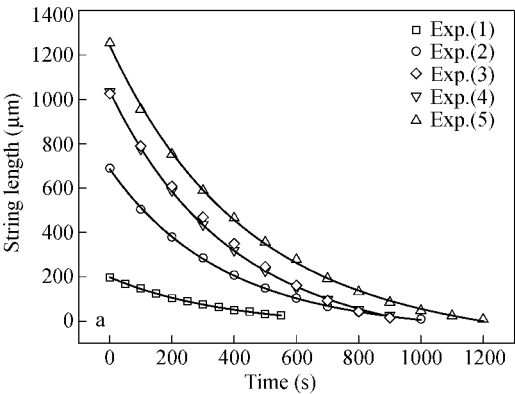


Fig. 5 The plot of string lengths versus time and simulation
a) String diameter under 16 μm in PDMS ; b) In HPDMS 5%

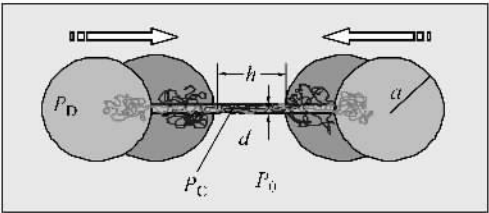


Fig. 6 The scheme of BSB
 h , String length ; d , Diameter of string ; a , The radius of droplet at the end of string ; P_0 , Pressure in the medium ; P_D , Pressure in the droplet ; P_C , Pressure in the string

一个曲面两边的静水压力差可以由 Laplace 方程来描述.如果介质中压力为 P_0 ,液珠和介质间的介面张力为 γ ,则细丝中的压力就是 $P_C = P_0 + \frac{2\gamma}{d}$.小液珠中的压力为 $P_D = P_0 + \frac{2\gamma}{a}$, a 为液珠半径.在 $a \gg d$ 时,在液珠和细丝的介面上推动液珠靠近的 Laplace 力为：

$$F_{\text{Laplace}} = (P_C - P_D) S$$
$$= 2\gamma \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{a} \right) \frac{\pi d^2}{4} \approx \frac{1}{2} \pi \gamma d \tag{1}$$

S 为细丝的横截面积.

聚并时要克服的黏性阻力为：

$$F_{\text{vis}} = 6\pi\eta_0 a \nu \tag{2}$$

η_0 为介质 PDMS 的黏度； ν 为液珠的靠近速率.

$$\nu = - \frac{1}{2} \frac{dh}{dt} \tag{3}$$

假设由拉伸引起的应力是液珠聚并的驱动力,遵守 Maxwell 黏弹模型应力松弛模式,即：

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{t}{\lambda} \right) \tag{4}$$

λ 为松弛时间； σ_0 为起始应力.

由于细丝回缩过程很缓慢,可以认为上述 3 种力达到平衡，

$$F_{\text{Laplace}} + F_{\text{vis}} + \sigma S = 0 \tag{5}$$

综合上述方程,可推导出:

$$h = A \left[\exp \left(- \frac{t}{\lambda} \right) - 1 \right] - Bt + h_0 \tag{6}$$

其中

$$A = \frac{\sigma_0 d^2 \lambda}{12 \eta_0 a} \tag{6a}$$

$$B = \frac{\gamma d}{6 \eta_0 a}$$

在牛顿介质中且细丝直径不变时,用方程(6)拟合细丝长度随时间变化的实验数据(图 5a),相关系数均超过 0.999(见表 2),并且拟合得到的松弛时间与计算得到的松弛时间,A 值与 h_0 都基本相符(表 3),从而证实了上述理论分析.图 5(b)是介质为 HPDMS 5% 的情况,同样可用方程(6)拟合,拟合得到的相关系数也超过 0.999,细丝长度的变化也都呈指数衰减.但对于细丝直径在聚并过程中发生明显变化的情况(实验 8、9、10),不符合上述模型的假设,因此拟合得到的 A 值与 h_0 也有显著差别(表 2).

Table 3 Comparison of simulation with calculated A values and relaxation time from experimental data

Exp. No.	d(μm)	λ (Eq. 6a) (s)	λ _{exp} (Exp. fit) (s)	h ₀ (μm)	A (μm)
(1)	10.6	146	292	198	154
(2)	11.0	179	334	689	661
(3)	13.0	276	502	1026	1301
(4)	15.8	196	365	1035	1016
(5)	16.0	190	377	1254	1136

需要指出的是,拟合出的松弛时间即两端液珠靠近过程的特征时间,不包括细丝消失后,液珠完全在界面张力作用下聚并成一个液滴所需要的时间约为 10 min.

2.3 影响细丝直径的因素

根据方程(6a)及 A 与 h_0 很接近,可得到细丝直径 d 不变时与过程参数及物料参数的关系式:

$$d^2 = \frac{12 \eta_0 a h_0}{\sigma_0 \lambda} \tag{7}$$

由上式可知,细丝的直径粗细变化受到过程参数如介质黏度 η_0 、液珠直径 a、细丝长度 h_0 的影响,这些量的增大将要求细丝直径增大,否则细丝不堪重负.在比 HPDMS 5% 黏度低的 PDMS 中实验时细丝稳定的直径(约为 16 μm)就比较小.细丝直径的变化还受到物料参数的影响,主要是初始应力与松弛时间 $\sigma_0 \lambda$ 变化的影响.它们又与

细丝中高分子的浓度和取向程度及缠结网的强度有关,而后者又与予拉伸次数和拉伸程度有关. $\sigma_0 \lambda$ 越大,细丝的直径即使小一些,也能承受把两个液珠聚并在一起的长时间的高应力.如果弹性收缩力很大或松弛时间很长,在把两端液珠拉近的同时,细丝本身也会回缩变粗.如果应力的松弛与液珠的距离缩短同步,两者松弛时间相同,使细丝既能稳定又能及时进入液珠,这就是我们模型中细丝直径保持不变的理想情况.一旦两端液珠的移动跟不上细丝中高分子的松弛,就会在前段时间出现细丝变细以至于出现串珠(beads-on-String)现象,导致细丝断裂.这种情况在固定板间细丝拉伸流变仪中实现,在 2.4 节讨论.

2.4 固定平板拉伸实验

图 7 为在拉伸流变仪中对 HPIB 1% 流体进行拉伸,因为两端液滴固定在平板上,类似于 BSB 现象中介质黏度为无穷大,即细丝两端液珠不能移动时的情况,样品被拉伸后形状演变为与 BSB 现象类似的哑铃状,在实验后期失稳为串珠,实验分别在空气中和 PDMS 中进行,在空气中实验时图像清晰(图 7a),但出现的时间很短,图 7(b)为在 PDMS 介质中的照片.

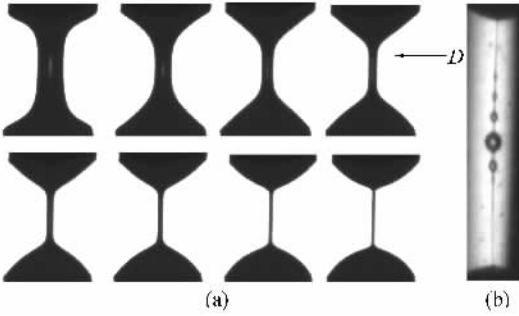


Fig. 7 (a) The stretching experiment of HPIB 1% in air; (b) beads-on-string in PDMS

如图 7(a)所示,拉伸后样品形状演变主要是弹性-毛细变细,中部最细处的直径随时间呈指数减小,可用下式描述^[20~22]:

$$\frac{D_{mid}(t)}{D_0} = A \exp \left(- \frac{t}{\lambda_D} \right) - Bt + C \tag{8}$$

式中 $\frac{D_{mid}(t)}{D_0}$ 是液柱中间部位的相对直径;A,B,C 是拟合参数.

该式与“BSB”现象中细丝回缩具有相似的方程形式,在空气中液柱变细的特征时间为 43.8 s,归因于较大的表面张力.还观察到“串珠现象”的

细微特征,细丝中的高分子流入所连液珠并松弛,在与液珠相连之处细丝对扰动很敏感,引发新的不稳定性,形成细颈,产生更小的液珠,这个过程会反复进行,所以可称为“多级变细(iterative thinning)”,结果在细丝上出现一串不同大小的液珠,最终断裂为分离液滴.在空气中断裂时间约为 3.5 min,在 PDMS 中相对来说慢得多,约为 20 min,这也与 PIB/PDMS 间的界面张力远小于 PIB/空气界面有关.

由此看来,同一种黏弹试样,利用拉伸流变仪产生的串珠现象与在四辊流变仪中观察到的 BSB 现象既有区别也有联系.它们在流体形状的发展上完全不同,前者是流体中间直径指数变细,最终必定断裂(图 7).对于 BSB 现象,中间细丝的长度指数缩短,最终是两端液珠合二为一.但是前者是 BSB 现象介质黏度趋于无穷的极端情况.本质上,这两种现象的出现都由高分子的拉伸弹性松弛与界面张力的竞争决定.若液滴是牛顿流体或所含高分子的浓度达不到缠结浓度,即液滴在没有或黏弹性很弱时,是毛细断裂控制的范围,形成的细丝也不稳定,不管介质黏度大小都不会出现 BSB 聚并.

3 结论

通过在四辊流变仪中反复拉伸、松弛,发现了

一种介观大小黏弹液珠通过联结细丝而聚并的过程——BSB 现象,与常见的液珠聚并必须经过滴间液膜破裂实现的聚并明显不同.本文对“BSB”现象进行了实验总结,细丝的长度和应力都随时间指数衰减,并且存在一临界直径,在临界直径附近,细丝直径在回缩过程中保持不变.若小于临界值,细丝演变为串珠现象,大于临界值,逐渐增粗.在此基础上提出了解释这种现象的理论模型和力学分析.根据界面上的 Laplace 力、液珠移动时的黏性阻力和细丝中黏弹应力之间的平衡,导出一个力学模型来描述 BSB 现象,理论分析与实验结果相符较好.证明 BSB 聚并的黏弹松弛本质.理论分析可以得到细丝临界直径对宏观过程参数和微观物料参数的依赖性.

同射流或拉伸流变仪中最终断裂的串珠现象相比较看出,两者都是高分子的拉伸弹性松弛与界面张力的竞争决定,但 BSB 聚并的出现要求高分子的浓度达到缠结浓度,并形成高度取向的细丝.这种高度取向缠结体系的微观本质对高分子和多相复杂流体加工都有重要意义,值得进一步研究.

致谢 Unilever 公司美国研发部胡云涛博士对四辊流变仪的建立提供很大帮助,在此表示衷心感谢.

REFERENCES

- 1 Leal L G. *Phys Fluids*, 2004, 16: 1833 ~ 1851
- 2 Mighri F, Huneault M A. *Can J Chem Eng*, 2002, 80: 1028 ~ 1035
- 3 Taylor G I. *Proc R Soc London, Ser A*, 1934, 146: 501 ~ 523
- 4 Bentley B J, Leal L G. *J Fluid Mech*, 1986, 167: 219 ~ 240
- 5 Yang H, Park C C, Hu Y T, Leal L G. *Phys Fluids*, 2001, 13: 1087 ~ 1106
- 6 Lyu S, Frank S B, Macosko C W. *AIChE Journal*, 2002, 48: 7 ~ 14
- 7 Hu Y T, Pine D J, Leal L G. *Phys Fluids*, 2000, 12: 484 ~ 489
- 8 Fortelny I. *Macrom Symp*, 2000, 158: 137 ~ 147
- 9 Jaeger P T, Janssen J J M, Groeneweg F, Agterof W G M. *Colloid Surface A*, 1994, 85: 255 ~ 264
- 10 Yu W, Zhou C X. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2007, 45: 1856 ~ 1869
- 11 Yang Jianmao(杨健茂), Xu Yuanze(许元泽). The coalescence of two viscoelastic droplets connected by one string(细丝牵动的黏弹液滴的聚并过程). In: Hou Wanguo(侯万国), Luo Yingshe(罗迎社), ed. *Advances in Rheology(流变学进展)*. Jinan(济南): Shandong University Press(山东大学出版社), 2006. 178 ~ 184
- 12 Mónica S N O, McKinley G H. *Phys Fluids*, 2005, 17: 171704-1 ~ 4
- 13 Li J, Fontelos M A. *Phys Fluids*, 2003, 15: 922 ~ 937
- 14 Chang H C, Demekhin E A, Kalaidin E. *Phys Fluids*, 1999, 11: 1717 ~ 1737
- 15 Hu Y T, Lips A. *J Rheol*, 2000, 45(6): 1453 ~ 1463
- 16 Sigillo I, Santo L, Guido S, Grizzuti N. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(9): 1540 ~ 1549
- 17 Yang Jianmao(杨健茂), Xu Yuanze(许元泽), Hu Yuntao(胡云涛). *Chinese Polym Bull(高分子通报)*, 2007, (4): 14 ~ 22

- 18 McKinley G H. Rheology Review,2005,3 1 ~ 48
- 19 McKinley G H. A decade of filament stretching rheometry. In Binding D M, Hudson N E, Mewis J, Piau J M, Petrie C J S, Townsend P, Wagner M, eds. Proceeding of the XIIIth international congress on rheology. Glasgow British Society of Rheology,2000. 15 ~ 22
- 20 Entov V M, Hinch E J. J Non-Newtonian Fluid Mech,1997,72 31 ~ 53
- 21 Anna S L, McKinley G H. J Rheol,2001,45 115 ~ 138
- 22 Liang R F, Mackley M R. J Non-Newtonian Fluid Mech,1994,52 387 ~ 405

EFFECT OF VISCOELASTICITY ON COALESCENCE OF MESOSCOPIC BEADS —— BEAD-STRING-BEAD COALESCENCE PHENOMENON AND ITS ANALYSIS

YANG Jianmao, XU Yuanze

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers,
Ministry of Education, Shanghai 200433)

Abstract The effect of viscoelasticity on the drop deformation, breakup and coalescence is a challenging topic in polymer processing as well as in drop dynamics which is still mainly based on the analysis of Newtonian fluids. In this study, the viscoelastic liquids used for drops were mainly low molecular weight polyisobutylene (PIB) containing high molecular weight polyisobutylene (HPIB). The mass fractions of HPIB were 0.1%, 0.5% and 1% covering polymer concentrations from dilute to entanglement. The matrix was made of polydimethyl siloxane (PDMS), a Newtonian liquid and the viscoelastic fluid of PDMS with 5% silicone rubber (HPDMS). After iterative elongation and relaxation in a four-roll mill rheometer, a meso-scale viscoelastic drop turned into dumbbell like structure, two beads connected by one string, which was called BSB (bead-string-bead) according to its shape. It is found that the string does not break for a long time and its length decrease exponentially, the two beads at string ends coalescence eventually. During the coalescence process, the string diameter nearly keeps constant below a critical value. This phenomenon is unlike the existing coalescence of Newtonian drops through stages of matrix film formation, drainage, rupture and drop merge. Moreover, BSB coalescence is different from the known phenomenon of beads-on-string in which the viscoelastic string reduces several orders of magnitude and breaks ultimately. A model is provided based on the force balance of BSB. The elastic force from stretched molecules in the string pulls the two beads approach overcoming the viscous drag of matrix, the string is drained into beads under the Laplace force. In case of the string diameter is a fixed value, the model predictions agree with experiments reasonably. Only in this ideal condition, the relaxation time of material in string matches with the time of string length change keeping the string diameter stable. The critical string diameter is related to both microscopic material parameter (the initial stress in string and the relaxation time of fluid) and macroscopic process parameter (viscosity of matrix, droplets diameters, string length) in the model. If the stress in string is too large, the string diameter will increase; if the viscosity of matrix is too high, BSB phenomenon will transfer to unstable beads-on-string. When the viscosity of matrix is infinity, BSB structure can be reduced to the case of filament stretching rheometer. Indeed, both phenomena are dominated by stretched viscoelastic stress relaxation and interfacial tension. BSB phenomenon is inspiring for the basic understanding of the orientation and entanglement state of polymers and the nonlinear drop dynamic in multiphase systems.

Keywords Bead-string-bead phenomenon, Viscoelastic fluid, Coalescence, String, Four-roll mill rheometer