

稳态和振荡剪切流动下聚合物共混反应体系演化的 格子玻尔兹曼模拟*

樊娟娟^{1**} 李 伟²

(¹吉林农业大学信息技术学院 长春 130118)

(²中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 采用 A/B/S 三元共混体系为模型体系,其中 S 由 A 和 B 通过可逆的化学反应生成并充当增容剂.我们采用自由能形式的格子玻尔兹曼模拟方法,考察了在稳态及振荡剪切流动下化学反应速率、剪切速率和振荡频率对体系形态结构演化的影响.模拟给出了增容剂平均密度和空间分布随时间的演化,结果表明增容剂 S 的生成能有效地降低分散相的尺寸,并且通过控制化学反应速率、剪切速率和振荡频率能够有效地调控增容剂在体系中的分布,从而为控制反应共混体系的形态结构提供帮助.

关键词 反应共混, 剪切流动, 格子玻尔兹曼模拟

将两种或多种聚合物通过物理或化学方法混合在一起形成的共混材料能表现出优良的力学、热学及光学性能.但是,实际上大多数的聚合物共混体系是不相容的,为改善相界面状况,可以通过加入合适的嵌段或接枝共聚物作为界面改性剂来实现对共混组分的增容^[1].从工业和经济角度出发,预先制得嵌段或接枝共聚物增容剂的方法难以满足不同共混体系的要求,其应用受到了很大程度上的限制.另一种更具吸引力的增容方法是在共混物的制备过程当中,加入官能化聚合物,通过界面化学反应,原位生成嵌段或接枝共聚物,进而起到对共混体系的增容作用^[2~5].该方法的一个最大好处是能明显地降低分散相的尺寸,且共混物的形态更稳定,这对于制备具有良好物理性能的聚合物共混物来说至关重要.另一方面,聚合物共混物在反应加工过程当中,通常要受到各种剪切流场的作用.因此,深入理解聚合物反应共混中尤其是在剪切流动下的增容机理对于设计和优化高效的反应性增容剂显得尤为重要.

迄今为止,研究人员针对原位反应生成的嵌段或接枝共聚物作为增容剂的共混体系进行了大量的实验研究,结果表明增容剂能有效降低界面张力和减弱粒子间的聚集^[6, 7].同时界面处增容

剂的形成和分布,也会对化学反应产生重要影响. Fredrickson^[8]和 O'Shaughnessy^[9]的理论计算表明当反应聚合物界面生成的共聚物达到饱和时,化学反应的速率会明显降低而只受扩散控制,这会抑制反应的发生而影响增容效果.周持兴、俞炜等^[10, 11]通过流变分析的方法研究了聚苯乙烯-马来酐酞(SMA)/尼龙 6(PA6)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/环氧树脂(epoxy)反应共混体系,发现通过外加流场的办法可以提高化学反应速率,并且稳态剪切流动比小幅振荡剪切流动在加速化学反应方面更有优势.然而,上述结果多基于离位或间接方法对共混体系进行分析得出的,直接对共混体系中各组分密度随时间演化进行在线观测的研究还相对较少^[12, 13].本文采用格子玻尔兹曼模拟方法(LBM)^[14, 15]研究稳态剪切和振荡剪切流动下反应共混体系形态结构演化,并讨论化学反应与剪切流动的协同作用规律.

1 理论模型及参数设置

本文所采用的模型体系为 $A + B \xrightleftharpoons[\Gamma^-]{\Gamma^+} S$ 型反应共混体系,其中 S 由 A 和 B 通过可逆的化学反应生成并充当增容剂. Γ^+ 为正向反应速率, Γ^- 为

* 2012-07-19 收稿,2012-09-07 修稿;吉林省科技发展计划(项目号 201201096)和吉林农业大学科研启动基金(基金号 201212)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: jffan821116@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12223

逆向反应速率, γ 为正向反应速率和逆向反应速率的比值.

用 $\phi_i (i = A, B, S)$ 表示各组分的体积分, 并定义序参量 ψ 和 φ , 其中 $\psi = \phi_A - \phi_B, \varphi = \phi_S$.

这 2 个序参量的演化遵循修正 Cahn-Hillard 方程^[16], 即:

$$\partial_t \psi + \nabla \cdot (\psi \nu) = M_\psi \nabla^2 \mu_\psi \quad (1)$$

$$\partial_t \varphi + \nabla \cdot (\varphi \nu) = M_\varphi \nabla^2 \mu_\varphi +$$

$$\frac{1}{2} \Gamma_+ (\rho + \psi - \varphi) (\rho - \psi - \varphi) - \Gamma - \varphi \quad (2)$$

其中 M_ψ 和 M_φ 分别是 2 个序参量的迁移率, 可以当成常数, ν 是流体质点的速度. μ_ψ 和 μ_φ 是体系的化学势, 可以通过自由能函数 $F(\psi, \nabla \psi, \varphi, \nabla \varphi)$ 来定义.

$$\mu_\psi = \frac{\delta}{\delta \psi} F(\psi, \nabla \psi, \varphi, \nabla \varphi) \quad (3)$$

$$\mu_\varphi = \frac{\delta}{\delta \varphi} F(\psi, \nabla \psi, \varphi, \nabla \varphi) \quad (4)$$

其中

$$F(\psi, \nabla \psi, \varphi, \nabla \varphi) = \int [f(\psi, \varphi) + (\kappa_\psi - s\varphi^2) (\nabla \psi)^2 + w (\nabla^2 \psi)^2 + \kappa_\varphi (\nabla \varphi)^2] dr \quad (5)$$

式(5)中 $f(\psi, \varphi)$ 是局部自由能密度, 定义为:

$$f(\psi, \varphi) = -A_{20} \psi^2 + A_{40} \psi^4 + A_{02} \varphi^2 - A_{03} \varphi^3 + A_{04} \varphi^4 + A_{22} \psi^2 \varphi^2 \quad (6)$$

参照 Good 等^[17] 的参数设置方式, 在模拟过程中, 式(6)中系数的实际值为 $A_{20} = \frac{1}{4}, A_{40} =$

$\frac{1}{8}, A_{02} = \frac{1}{4}, A_{03} = 1, A_{04} = \frac{5}{8}, A_{22} = 1$, 对应平衡值 $\psi_0 = 1, \varphi_0 = 1$. 在自由能方程式(5)中 $s\varphi_0^2 = \kappa_\psi, w = 0.2, \kappa_\varphi = 0$. 把这些具体的值代入到化学势式(3)、(4)中, 可以得到:

$$\mu_\psi = -2(A_{20} - A_{22} \varphi^2) \psi + 4A_{40} \psi^3 - 2(\kappa_\psi - s\varphi^2) \nabla^2 \psi + 4s\varphi \nabla \psi \nabla \varphi + 2w \nabla^4 \psi \quad (7)$$

$$\mu_\varphi = +2(A_{02} + A_{22} \psi^2) \varphi - 3A_{03} \varphi^2 + 4A_{04} \varphi^3 - 2\kappa_\varphi \nabla^2 \varphi - 2s\varphi (\nabla \psi)^2 \quad (8)$$

速度场 ν 遵循不可压缩的 Navier-Stokes 方程:

$$\partial_t \nu + (\nu \cdot \nabla) \nu = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot P + \nu \nabla^2 \nu \quad (9)$$

(P 为压力张量)

为求解上述 C—H 及 N—S 方程, 我们采用

LB 方法中的 D2Q9 模型. 3 个分布函数 f_i, g_i, h_i 的演化过程可以表示为:

$$f_i(r + e_i \delta, t + \delta) = f_i(r, t) - \omega_f (f_i^{(0)} - f_i) \quad (10)$$

$$g_i(r + e_i \delta, t + \delta) = g_i(r, t) - \omega_g (g_i^{(0)} - g_i) \quad (11)$$

$$h_i(r + e_i \delta, t + \delta) = h_i(r, t) - \omega_h (h_i^{(0)} - h_i) + F_i \quad (12)$$

式(10), (11), (12)中平衡分布函数为:

$$f_i^{(0)} = t_\sigma \left[B_\sigma + \rho \left\{ \frac{1}{c_s^2} v_\alpha e_{i\alpha} + \frac{1}{2c_s^4} (v_\alpha e_{i\alpha})^2 - \frac{1}{2c_s^2} v_\alpha v_\alpha + G_{\alpha\beta} e_{i\alpha} e_{i\beta} \right\} \right] \quad (13)$$

$$g_i^{(0)} = t_\sigma \left[C_\sigma + \rho \left\{ \frac{1}{c_s^2} v_\alpha e_{i\alpha} + \frac{1}{2c_s^4} (v_\alpha e_{i\alpha})^2 - \frac{1}{2c_s^2} v_\alpha v_\alpha \right\} \right] \quad (14)$$

$$h_i^{(0)} = t_\sigma \left[D_\sigma + \rho \left\{ \frac{1}{c_s^2} v_\alpha e_{i\alpha} + \frac{1}{2c_s^4} (v_\alpha e_{i\alpha})^2 - \frac{1}{2c_s^2} v_\alpha v_\alpha \right\} \right] \quad (15)$$

演化方程中的各项系数代表的物理量为: v_α 为速度在各个方向上的分量; c_s 为归一化的格子模型中的声速; t_σ 为分配系数, 它们的和为 1; $\omega_f, \omega_g, \omega_h$ 分别为 3 个序参量对应的本体黏度; $e_{i\alpha}$ 为单位向量在各个方向上的分量. 相应参数的取值如下:

$$c_s = \sqrt{\frac{1}{3}}, t_0 = \frac{4}{9}, t_1 = \frac{1}{9},$$

$$t_{\sqrt{2}} = \frac{1}{36}, \omega_f = \omega_g = \omega_h = 1, \kappa_\psi = s = 0.25$$

式(13), (14), (15)中

$$B_0 = [\rho - (1 - t_0) B_{\sqrt{2}}] / t_0, \quad B_{\sqrt{2}} = B_1 = Tr P_{\alpha\beta} \quad (16)$$

$$C_0 = [\psi - (1 - t_0) C_{\sqrt{2}}] / t_0, \quad C_{\sqrt{2}} = C_1 = M_\psi' \mu_\psi \delta_{\alpha\beta} \quad (17)$$

$$D_0 = [\varphi - (1 - t_0) D_{\sqrt{2}}] / t_0, \quad D_{\sqrt{2}} = D_1 = M_\varphi' \mu_\varphi \delta_{\alpha\beta} \quad (18)$$

$$G_{\alpha\beta} = \frac{P_{\alpha\beta}}{t_0} - \frac{Tr P_{\alpha\beta}}{Dt_0} \delta_{\alpha\beta} \quad (19)$$

式(19)中, D 是格子维数, $P_{\alpha\beta}$ 是热力学压力张量.

为使化学反应方程成立而增加的附加项为:

$$F_i = t_\sigma \left(\frac{1}{2} \Gamma_+ (1 + \psi - \varphi) (1 - \psi - \varphi) - \Gamma_- \varphi \right) \quad (20)$$

数值模拟是在 256×256 格子上的,边界条件采用 Lee-Edwards 边界条件^[18].

2 结果与讨论

2.1 反应速率对体系形态结构演化的影响

我们首先给出了 $\gamma = 1$ 和 $\gamma = 2$ 的 2 种情况下,反应共混体系中增容剂 S 的平均密度随时间的演化曲线,如图 1 所示.从图中,可以看出在 2 种情况下,增容剂的浓度都有一个先快速上升后下降最后趋于平衡的过程,这与杨玉良等^[19]的模拟结果一致.这是由于化学反应过程是一个动态的平衡过程,在反应初期增容剂生成的速度很快,但是随着反应的进行,增容剂在界面处大量的聚集会抑制反应的发生,直到体系逐渐趋于平衡.另外,从图中还可以观察到 $\gamma = 2$ 的共混体系生成的增容剂含量较高,也就是说正向反应速率较高的体系,生成的增容剂的含量也较高.

为了研究增容效果与反应速率的依赖关系,除了要观察增容剂的平均密度随时间的演化,更要了解增容剂在体系中的分布情况随时间的变化规律.图 2 给出了增容剂在 2 种情况下,不同时刻

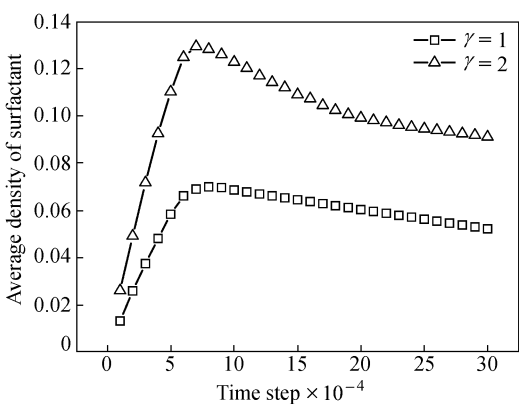


Fig. 1 Evolution of the average density of the S component with reaction parameters of $\gamma = 1$ and $\gamma = 2$

组分 S 在体系中的分布情况.从图中可以看出,对于 $\gamma = 2$ 的体系,虽然增容剂的平均含量较高,但是随着反应的进行,增容剂会在体系中独自聚集而使分布在界面处的含量明显降低,这些组分 S 并不能对体系起到增容作用.而观察 $\gamma = 1$ 体系中增容剂的分布情况,可以发现其绝大部分均分布在 A 和 B 两相的界面处,从而能够对体系起到很好的增容效果.因此,在我们后面的计算中化学反应速率的比值均选为 $\gamma = 1$.

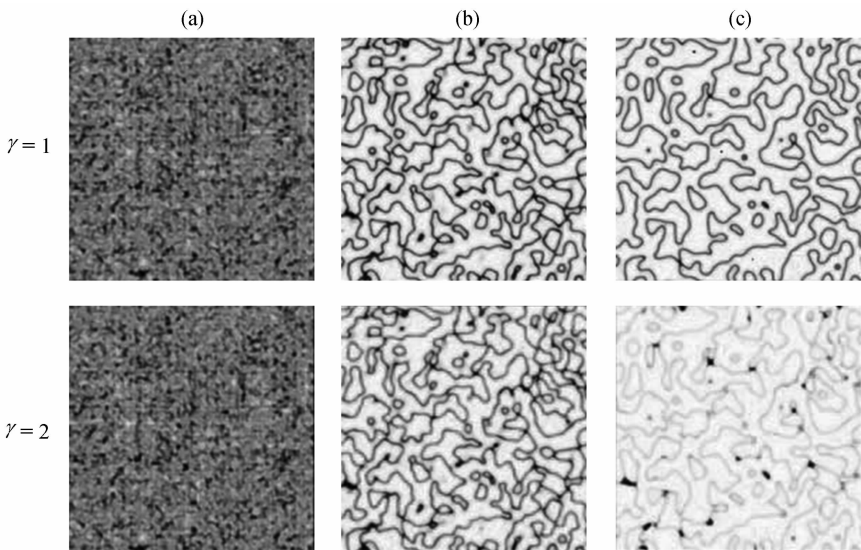


Fig. 2 Morphology snapshots for the S component with reaction parameters of $\gamma = 1$ and $\gamma = 2$: (a) $t = 2 \times 10^4$, (b) $t = 8 \times 10^4$ and (c) $t = 12 \times 10^4$

2.2 稳态剪切条件下体系形态结构演化

模拟中的稳态剪切条件如图 3 所示, X 方向为剪切方向, Y 方向为速度梯度方向.

图 4 给出了初始状态为均匀态,增容剂在不同剪切速率下的形态结构演化.从图中可以看出,

在剪切速率为 0 时,体系的分散相结构是球状的核壳结构,增容剂分散在两相的界面处.随着剪切速率的增大,球状的分散相结构逐渐被拉伸,在上下边界处尤其明显.当剪切速率达到 10^{-3} 时海岛结构变为椭球状结构,体系中出现了条带结构.继

续增大剪切速率,球状结构基本上都被拉伸成了条带结构. Zvelindovsky 等^[20]利用动态密度泛函理论计算了球形结构在剪切作用下的形态变化,结果表明当剪切速率在某个极限值以下时,只发生在剪切方向上的拉伸取向,球形结构并没有被破坏. 随着剪切速率的增大,形成了条带结构,且条带结构沿剪切方向取向. 剪切速率越大,发生这种转变的区域也就越大. 这与我们的模拟结果一致.

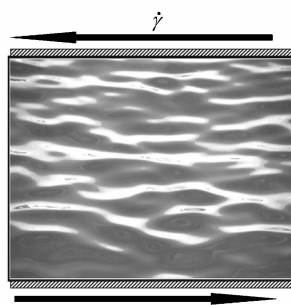


Fig. 3 Schematic illustration of simple shear condition

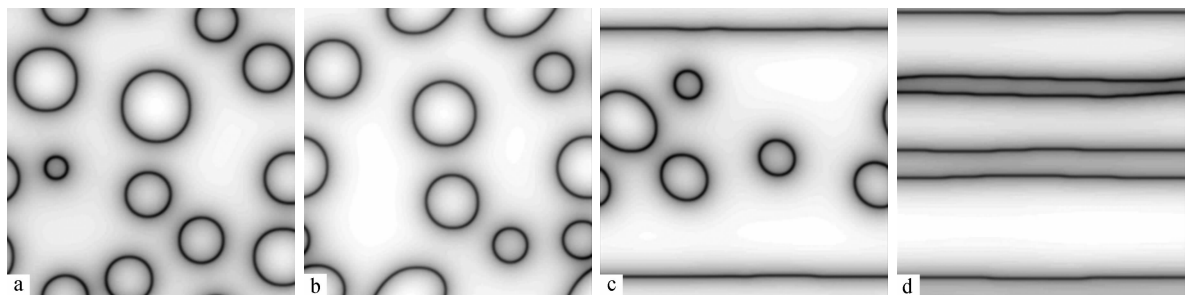


Fig. 4 Morphology snapshots for the S component with different shear velocities under simple shear condition: (a) $\dot{\gamma} = 0$, (b) $\dot{\gamma} = 10^{-4}$, (c) $\dot{\gamma} = 10^{-3}$ and (d) $\dot{\gamma} = 10^{-2}$

2.3 振荡剪切条件下体系形态结构演化

接下来,我们研究了反应共混体系在振荡剪切流动下的形态结构演化. 采取如图 5 所示的振荡剪切边界条件,上边界振荡速度形式为 $v = \dot{\gamma} \cos(2\pi ft)$, $\dot{\gamma}$ 是剪切速度幅, f 是剪切频率. 在下边界处取反方向速度. 在模拟中,我们保持 $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{-3}$ 不变,主要考察剪切频率 f 的影响.

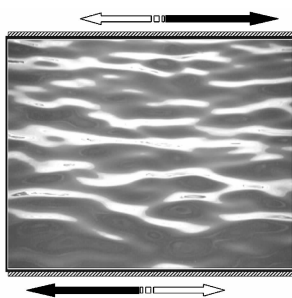


Fig. 5 Schematic illustration of oscillatory shear condition

图 6 给出了体系中增容剂在不同振荡频率下平均密度随时间的演化曲线. 从图 6 中可以看出,增容剂同样经历了一个先上升后下降的过程,并且 $f = 10^{-5} \text{ Hz}$ 时增容剂的含量明显小于剪切振荡频率较大的体系.

为了进一步解释其中的原因,图 7 给出了在平衡时,增容剂在不同振荡频率下的分布. 从图中看到当体系的振荡频率较大时 ($f = 10^{-2} \text{ Hz}$),体

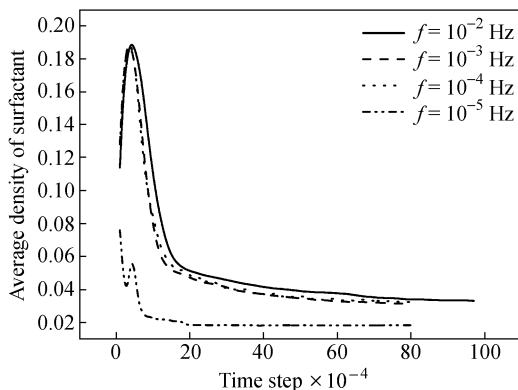


Fig. 6 Evolution of the average amount of the S component for the mixture with different oscillatory shear frequency

系的分散相结构基本上是球状的核壳结构,增容剂分散在两相的界面处. 继续减小振荡剪切的频率(图 7(b)和图 7(c)),看到除了体系的分散相尺寸变大以外,在上下边界处还发生了较大范围的取向,被拉成了条带结构,这使得体系整体的界面面积减少. 由于增容剂 S 只能在界面处通过化学反应生成,界面面积的减少抑制了增容剂的生成,使增容效果大幅降低,分散相尺寸明显增大. 当振荡剪切的频率达到 10^{-5} Hz 时,基本上形成的结构均为条带结构,界面面积最小,增容剂的含量也是最低的. 这是由于快速振荡的剪切流动使体系在模拟中保持了最大剪切速率不变,而频率

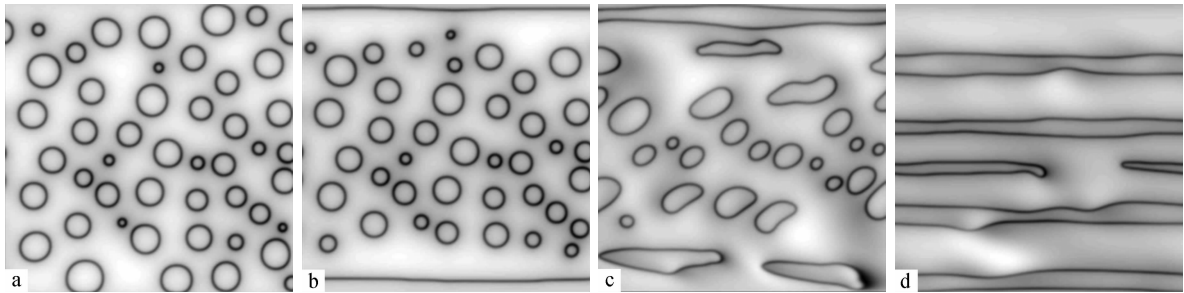


Fig. 7 Morphology snapshots for the S component with different oscillatory shear frequency: (a) $f=10^{-2}$ Hz, (b) $f=10^{-3}$ Hz, (c) $f=10^{-4}$ Hz and (d) $f=10^{-5}$ Hz

越低意味着应变的越大,从而使得体系的海岛状结构受到剪切流场的拉伸作用较弱.这说明振荡剪切流动频率对反应增容共混体系的增容效果有着十分重要的影响,是剪切流动和化学反应共同作用的结果.

3 结论

本文采用自由能形式的格子玻尔兹曼方法,对 A/B/S 三元共混体系在稳态剪切和振荡剪切

条件下的形态演化进行了模拟计算.模拟结果表明增加正向反应速率确实可以提高反应产物含量,但由于反应物会独自聚集影响其在界面的分布,增容效果受到影响.另外,在剪切流动下,增加剪切速率和降低振荡频率都会使体系的球状结构向条带状结构转变,分散相尺度变大,增容效果受到抑制.模拟结果表明了化学反应速率、剪切速率、振荡频率是剪切流动下聚合物共混体系增容的重要因素.

REFERENCES

- 1 Paul D R, Newman S. Polymer Blends. New York: Academic Press, 1978. 1 ~ 96
- 2 Datta S, Lohse D J. Polymeric Compatibilizers: Use and Benefits. Munich: Hanser Publishers, 1996. 197 ~ 202
- 3 Arostegui A, Nazabal J. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 260 ~ 269
- 4 Dharaia D, Jana S C, Shafi A. Polym Eng Sci, 2003, 43: 580 ~ 595
- 5 Jana S C, Patel N, Dharaia D. Polymer, 2001, 42: 8681 ~ 8693
- 6 Lepers J C, Favis B D, Tabar R J. J Polym Sci Polym Phys, 1997, 35: 2271 ~ 2280
- 7 Wildes G, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1999, 40: 5609 ~ 5621
- 8 Fredrickson G H. Phys Rev Lett, 1996, 76: 3440 ~ 3443
- 9 O' Shaughnessy B, Sawhney U. Phys Rev Lett, 1996, 76: 3444 ~ 3447
- 10 Xie F, Zhou C X, Yu W, Liu J Y. J Appl Polym Sci, 2008, 109: 2737 ~ 2745
- 11 Xie F, Zhou C X, Yu W. Polym Compos, 2008, 29: 72 ~ 76
- 12 Nishio T, Suzuki Y, Kojima K, Kakugo M. J Polym Eng, 1991, 10: 123 ~ 149
- 13 Zhou Wei(周伟), Yu Wei(俞伟), Zhou Chixing(周持兴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (6): 747 ~ 752
- 14 Guo Z L, Asinari P, Zheng C G. Phys Rev E, 2009, 79: 026702
- 15 Guo Z L, Han H F, Shi B C, Zheng C G. Phys Rev E, 2009, 79: 046708
- 16 Cahn J W, Hilliard J E. J Chem Phys, 1958, 28: 258 ~ 267
- 17 Good K, Kuksenok O, Buxton G A, Ginzburg V V, Balazs A C. J Chem Phys, 2004, 121(12): 6052 ~ 6063
- 18 Alexander J W, Ignacio P. J Stat Phys, 2002, 107: 521 ~ 537
- 19 Tong C H, Zhang H D, Yang Y L. J Phys Chem B, 2002, 106(32): 7869 ~ 7877
- 20 Zvelindovsky A V M, Sevink G J A. Euro Phy Lett, 2003, 62: 370 ~ 376

LATTICE BOLTZMANN SIMULATION OF THE CHEMICALLY REACTIVE MIXTURES UNDER SIMPLE AND OSCILLATORY SHEAR FLOW

Juan-juan Fan¹, Wei Li²

(¹ College of Information Technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The block copolymer or graft copolymer formed by the *in situ* interface chemical reaction can be used as effective compatibilizer in the process of polymer blending materials. The structural evolution of an A/B/S ternary mixture is investigated in which the A and B components can undergo a reversible chemical reaction to form S which may act as a compatibilizer. The free-energy Lattice Boltzmann simulation method (LBM) was adopted in this study. In this theoretical frame work, the chemical reaction terms can be incorporated into the second order parameter drift-diffusion equation *via* a specific forcing term. Using this method, the effect of chemical reaction rate, shear velocity and oscillatory frequency on the structure evolution was simulated. We provided the space distribution and the time evolution of compatibilizer S. The simulative results denoted that the component S can reduce the size of the dispersed phase greatly. Increasing the chemical reaction rate too much can lead the compatibilizer to form independent phase zone and not distribute in the interface. The high shear velocity and low oscillatory frequency got the phase structure to be stretched especially closed to the shear boundary. They are the crucial factors determining the structure evolution of blend mixture under shear flow. Finally, these results provide guidelines for controlling the morphology of this complex mixture.

Keywords Chemically reactive mixtures, Shear flow, Lattice Boltzmann simulation