

基于黏弹模型的聚合物溶液相分离的三维数值模拟*

杨科大^{1,2} 郭洪霞^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100190)

(² 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 利用 GPU 加速技术实现黏弹模型的三维数值模拟,系统研究了中等浓度聚合物溶液的分相形貌和相分离动力学. 模拟结果表明本体应力的不对称是体系出现相反转的重要原因. 与实验观察的聚合物溶液相反转的演化过程一致,首先聚合物富集相形成网络结构,然后聚合物网络收缩断网,最后变为离散的液滴相. 本体松弛模量的增加,一方面会抑制相分离初期的浓度涨落,导致相反转发生时间延迟;另一方面在相分离后期有助于形成大的聚合物富集液滴相,加速相区增长. 剪切松弛模量的增加只有助于聚合物富集相保持网络结构,并在剪切松弛模量较大的情况下,不规则相结构的缓慢松弛导致了剪切应力在相分离后期长期存在.

关键词 黏弹模型, 聚合物溶液, 黏弹性相分离, 三维数值模拟

相分离现象在聚合物体系(如聚合物溶液、共混物)中普遍存在. 由于聚合物材料的物理性质、机械性能与体系中相分离微区形态密切相关^[1-3],因此聚合物体系相分离的机理和动力学在实验与理论上都受到极大的关注^[1,4,5]. 理论上,建立在动力学对称假设上的经典的固溶体(Model B)和流体模型(Model H)^[6]可以很好地描述由扩散控制的固溶体中的和由扩散及流体力学流动控制的简单流体中的相分离动力学. 然而,由于聚合物具有黏弹性,其黏弹效应对聚合物分相形态演化和动力学有着复杂的影响,经典模型无法很好地解释聚合物体系相分离实验中观察到的许多现象. 如 Tanaka 等^[7,8]在实验中发现中等浓度聚合物溶液在深度淬冷下会出现相反转现象(即含量高的组份形成分散相而含量低的组份反而形成连续相). 同时,相反转现象也出现在玻璃化温度 T_g 差异较大的体系中^[9]. 这些体系共同的特征是组分间存在较大的动力学不对称,相分离过程中,除了相分离初期扩散区域与后期的流体力学区域之外,还存在黏弹性区域.

为了研究动力学不对称对相分离的影响,De Gennes 和 Brochard^[10,11]在研究聚合物溶液的浓度涨落时,考虑了体系中应力和扩散的动态耦合,提出了双流模型的雏形. 之后, Helfand 和

Fredrickson^[12]将扩散和应力的耦合机理用于研究剪切场下聚合物溶液. Doi, Onuki^[13]和 Milner^[14],通过考虑两组分的不同速度,进一步发展了双流模型. 总之,双流模型通过引入浓度涨落与应力的动态耦合,直接考虑了组分黏弹性带来的动力学不对称,成功克服了经典模型的局限性. Tanaka 等在双流模型的基础上,又进一步考虑了本体应力作用,通过引入本体松弛模量的方法,将动力学不对称合理地引入到非牛顿流体的本构方程中,发展了黏弹模型(viscoelastic model)^[1,7,8],观察到了与实验结果高度一致的相反转.

目前,静态下基于黏弹性相分离的数值模拟已有文献报道^[1,7,15-19]. 但是由于黏弹模型的数值求解需要在复空间进行傅立叶变换,数值模拟的计算量大. 受限于计算能力,黏弹模型的模拟研究大都集中于二维情形,对于三维情形下聚合物黏弹性相分离过程的模拟还罕有报道. 二维下, Tanaka^[1,7,9]等首先考察了本体松弛模量和/或剪切松弛模量存在与否时聚合物溶液的相分离;之后, Zhang^[17]系统研究了本体和剪切松弛模量、模量松弛时间、体系的初始组成、和淬冷深度等因素对于聚合物溶液黏弹性相分离过程的影响; Luo^[18]则研究了二元聚合物共混物在两组分都存在黏弹性时,黏弹性差异对于相分离过程的影响.

* 2013-05-07 收稿,2013-07-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174154, 50930002 和 20874110)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: hxguo@iccas.ac.cn

最近, Araki 等首次在三维情形下对聚合物溶液黏弹性相分离过程进行了模拟, 发现了三维空间中特有的互穿网络结构. 但他们的模拟时间较短, 没有观察到黏弹性相分离后期聚合物富集区由互穿网络结构演化为分散的规则液滴相. 此外, 他们只考察了本体松弛模量和/或剪切松弛模量存在与否时聚合物溶液的相分离, 并未系统研究在三维下动力学不对称或黏弹性反差对黏弹性相分离的形貌和分相动力学的影响. 另一方面, 真实高分子体系中的相分离过程都发生在三维空间下, 空间维度对于相分离的形貌和动力学有着重要的影响, 所以研究三维下的黏弹性相分离过程, 对于控制高分子体系的形态演化获取性能优越的高分子材料有着非常重要的意义.

最近, 图形处理器 (GPU) 由于具备了强大的并行处理能力和成熟的编程环境^[20], 在加速数值模拟方面有重要前景. 为此, 我们发展了基于 GPU 加速的黏弹模型数值计算软件包 Gym_VE^[21], 其计算速度最快能达到在单核 CPU 上计算速度的 190 倍, 这使得三维空间下黏弹模型的长时计算成为现实. 如前所述, 中等浓度聚合物溶液中相反转的产生机理并不完全清楚, 而具有这种反转相结构的高分子体系通常有独特的机械性能, 因此认识、控制相反转的过程对高分子共混材料的制备有着非常重要的实际意义. 利用 Gym_VE, 我们模拟了三维空间下中等浓度聚合物溶液的黏弹性相分离过程. 通过系统研究本体松弛模量和剪切松弛模量对于黏弹性相分离形貌演化、相分离微区特征尺寸、聚合物富集相体积分数和内应力的演化的影响, 明晰了反转相结构形成的主要原因并揭示出动力学不对称或黏弹性反差对相分离过程的影响. 最后, 我们讨论了维度对于黏弹性相分离形貌与动力学的影响.

1 模型与算法

下面给出聚合物溶液体系的黏弹模型. 假设在时间 t 位置为 $\mathbf{r}$ 的一点上, 聚合物的体积分数是 $\phi(\mathbf{r}, t)$, 同时聚合物和溶剂的速度场分别为 $\mathbf{v}_p(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{v}_s(\mathbf{r}, t)$. 为了简单起见, 下文中将用缩写 $\phi, \mathbf{v}_p$ 和 $\mathbf{v}_s$ 表示上述量. 因此, 聚合物溶液中的黏弹性相分离的动力学方程可以写成^[10,22]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi \mathbf{v}) - \nabla \cdot [\phi(1-\phi)(\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_s)] \quad (1)$$

$$\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_s = -\frac{1-\phi}{\zeta} [\nabla \cdot \mathbf{\Pi} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}] \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{\Pi} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \nabla p + \eta_s \nabla^2 \mathbf{v} \quad (3)$$

其中混合物的表观速度定义为 $\mathbf{v} = \phi \mathbf{v}_p + (1-\phi) \mathbf{v}_s$. p 是不可压缩条件 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ 决定的压力场. ζ 是摩擦系数, η_s 是溶剂黏度. $\mathbf{\Pi}$ 是热力学渗透压张量, 它和混合自由能 F_{mix} 有如下关系:

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = \phi \nabla \frac{\delta F_{\text{mix}}}{\delta \phi} = \phi \nabla \left(\frac{\delta f_{\text{FH}}}{\delta \phi} - C \nabla^2 \phi \right) \quad (4)$$

这里 C 是表面张力系数. f_{FH} 是 Flory-Huggins 自由能函数, 其定义为:

$$f_{\text{FH}} = k_B T \left[(1/N_A) \phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right]$$

其中 N_A 为聚合物的聚合度, χ 是 Flory-Huggins 相互作用能参数, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是体系温度. $\boldsymbol{\sigma}$ 是聚合物溶液的黏弹应力张量. 在聚合物溶液中假定溶剂为经典流体^[8,23,24], 即将溶剂的黏弹性设定为零而只考虑聚合物的黏弹性, 所以溶剂对 $\boldsymbol{\sigma}$ 的贡献可以忽略, $\boldsymbol{\sigma}$ 全部来自于聚合物对其贡献. $\boldsymbol{\sigma}$ 可以由聚合物的本构方程给出:

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^t dt' \left\{ G(t-t') \left(\frac{\partial v_p^j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_p^i}{\partial x_j} - \frac{2}{d} (\nabla \cdot \mathbf{v}_p) \delta_{ij} \right) + K(t-t') [\nabla \cdot \mathbf{v}_p(t')] \delta_{ij} \right\} \quad (5)$$

其中 d 是空间维度, $G(t)$ 和 $K(t)$ 是包含了所有时空历史信息材料函数, 分别被称为剪切松弛模量和本体松弛模量. 为简单起见, 在我们的模拟中 $G(t)$ 和 $K(t)$ 都被设定为 Maxwell 类型的松弛方程:

$$G(t) = M_s \exp(-t/\tau_s), K(t) = M_b \exp(-t/\tau_b) \quad (6)$$

这里 M_s 和 M_b 是剪切和本体的松弛模量. τ_s 和 τ_b 分别是剪切和本体模量的松弛时间. 它们都是聚合物体积分数 ϕ 的函数: $M_s = M_s^0 \phi^2$, $M_b = M_b^0 \theta(\phi - \phi_0)$, $\tau_s = \tau_s^0 \phi^2$ 和 $\tau_b = \tau_b^0 \phi^2$, 其中 ϕ_0 是聚合物平均体积分数. $\theta(\phi - \phi_0)$ 是一个阶跃函数. 当 $\phi > \phi_0$ 时为 1.0, 当 $\phi < \phi_0$ 时为 0. 根据以上 G 和 K 的假设, (5) 式中的应力张量可表示为:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_s(\mathbf{r}, t + \Delta t) = & \boldsymbol{\sigma}_s(\mathbf{r}, t) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_s}\right) + \\ & [-\mathbf{v}_p \cdot \nabla \boldsymbol{\sigma}_s + \boldsymbol{\sigma}_s \cdot \nabla \mathbf{v}_p + \\ & (\nabla \mathbf{v}_p)^T \cdot \boldsymbol{\sigma}_s + G_s (\nabla \mathbf{v}_p + (\nabla \mathbf{v}_p)^T)] \Delta t \quad (7) \end{aligned}$$

$$\sigma_b(\boldsymbol{r}, t + \Delta t) = \sigma_b(\boldsymbol{r}, t) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_b}\right) +$$
$$[-\boldsymbol{v}_p \cdot \nabla \sigma_b + G_b \nabla \cdot \boldsymbol{v}_p] \Delta t \quad (8)$$

其中 Δt 是模拟步长. 最后, 聚合物的应力张量可表示为 $\sigma = \sigma_s + \sigma_b$.

本文所用的模拟算法与文献^[19]基本一致, 在三维周期性边界条件下采用欧拉体系的差分方法解上述微分方程. 同时, 为了计算方便, 我们对方程(1)~(3)中的具有实际单位的参数作了无量纲化处理. 同样, 基于动量守恒方程(3)在实空间中求解困难这一事实, 我们使用了 Koga 和 Kawasaki^[25]发展的一种傅立叶空间求解方法. 其核心思想是考虑到速度场 $\boldsymbol{v}$ 随时间变化很小, 可以假设体系处于准静态, 即 $\rho \frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} = 0$, 因此动量守恒方程(3)可以通过 Oseen 张量在傅立叶空间中求解. 初始参数设置如下: 模拟体系采用 $64 \times 64 \times 64$ 的立方格子, 每个格子的边长为 1. 聚合物初始体积分数设定为 $\phi_{\text{ini}} \in N(\phi_0, \sigma^2)$, 其中平均体积分数为 $\phi_0 = 0.28$, 高斯噪声强度 $\sigma^2 = 0.001$. 模拟中设定的淬冷深度为 $\chi = 2.7$, 所以根据自由能函数计算出平衡时两相中聚合物的浓度分别为 0.107 和 0.893, 聚合物富集相的体积分数为 0.22. 其他参数设置见表 1.

Table 1 Simulation parameters

System parameters					
C	ζ	η_s	N_A	$k_B T$	Δt
1	0.1	0.1	1	1.3	0.02

2 结果与讨论

2.1 动力学不对称对聚合物相分离的影响

首先, 为了明晰反转相结构形成的主要原因, 将上述黏弹性模型分为仅存在剪切松弛模量、仅存在本体松弛模量、和剪切与本体松弛模量都存在于这 3 种情况, 并与流体模型进行了比较. 发现聚合物溶液体系中两组分的本体松弛模量不对称是引起相反转的重要原因. 本文中仅举一组有代表性的例子说明, 4 种情况下聚合物溶液体系中聚合物组分的黏弹参数设置如下: (A) $\tau_b^0 = 0, \tau_s^0 = 0, M_b^0 = 0, M_s^0 = 0$, 即为经典流体模型; (B) $\tau_b^0 = 0, \tau_s^0 = 10, M_b^0 = 0, M_s^0 = 0.2$, 即为仅存在剪切松弛模量的黏弹性模型; (C) $\tau_b^0 = 10, \tau_s^0 = 0, M_b^0 = 5, M_s^0 = 0$, 即为仅存在本体松弛模量的黏

弹性模型; (D) $\tau_b^0 = 10, \tau_s^0 = 10, M_b^0 = 5, M_s^0 = 0.2$, 即为剪切与本体松弛模量都存在的黏弹性模型.

图 1 给出了以上 4 种情况下相形貌的演化过程. 值得指出, 流体模型描述的是组分间动力学对称的二元流体相分离. 因此, 对于非临界组成的二元流体, 相分离开始之后初始体积分数较少的组分形成大量离散的珠状液滴结构(如图 1(a) $t = 200$ 所示); 随后小的珠状液滴结构逐渐消失, 大的珠状结构逐渐长大(如图 1(a) $t = 600$ 与 1600 所示). 在情形(B)中, 黏弹性模型仅考虑剪切松弛模量, 且我们选定的剪切模量值较小, 相形态演化与流体模型类似, 含量少的聚合物形成了分散的聚合物富集相液滴结构. 在情形(C)中, 黏弹性模型仅考虑了聚合物溶液组分的本体松弛模量, 但其相区形态演化与经典的流体模型(A)和仅存在剪切松弛模量的黏弹性模型(B)有很大区别. 首先, 本体模量小的溶剂富集相形成分散的溶剂孔洞(如图 1(c) $t = 500$ 所示), 而聚合物富集相却形成连续相; 随后离散溶剂孔合并长大, 压迫周围的聚合物富集相, 使其体积不断收缩, 形成聚合物富集相的网络结构(如图 1(c) $t = 800$ 所示); 最后, 由于溶剂富集相的不断增大, 聚合物富集相的网络结构被压破断裂, 压断的聚合物网络在表面张力作用下开始回缩, 聚合物富集相就由最初的连续相经历相反转变成了最终的离散相(如图 1(c) $t = 2000$ 所示). 在情形(D)中, 黏弹性模型同时考虑了聚合物溶液组分的剪切松弛模量和本体松弛模量, 类似于上述情形(C)聚合物溶液的相分离形貌演化过程同样发生相反转现象, 聚合物富集相经历了由最初的连续相到网络结构压断变成最终的分散液滴相(如图 1(d) $t = 2000$ 所示), 这与实验观察结果一致^[7]. 显然, 比较上述 4 种情形, 可以明确正是由于本体松弛模量的不对称, 聚合物富集相在体积分数较小时形成瞬态网络结构, 发生相反转, 这与不包含黏弹效应的经典流体模型和仅存在剪切松弛模量的黏弹性模型给出的相分离动力学路径有很大区别. 特别需要指出的是, 在我们的结果中也观察到了 Araki 等^[19]发现的三维空间中聚合物溶液特有的互穿网络结构(如图 1(d) $t = 800$ 所示), 同时, 我们在三维模拟中重现了与实验观察一致^[26]的聚合物网络断网回缩形成分散的规则液滴相(如图 1(d) $t = 2000$ 所示).

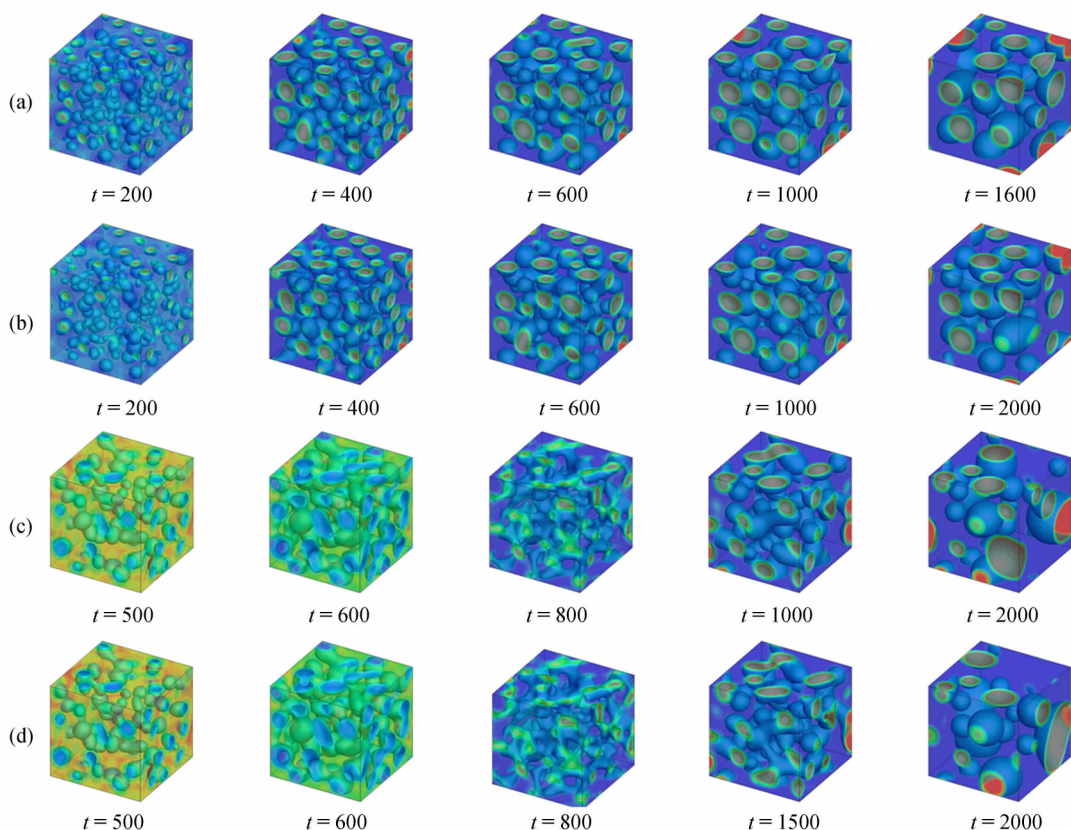


Fig. 1 Pattern evolution during the phase separation process for typical four cases: (a) hydrodynamic model (Model H), (b) viscoelastic model with shear relaxation modulus only, (c) viscoelastic model with bulk relaxation modulus only, and (d) viscoelastic model with both shear and bulk relaxation moduli

为了定量研究动力学不对称或黏弹性反差对相分离过程的影响,我们通过考察特征波数随时间的演化研究了上述4种情形下聚合物或低含量流体组分富集相相区增长速度和增长机理.特征

波数定义为: $\langle q(t) \rangle = \frac{\int d\bar{q} |\bar{q}| S(\bar{q}, t)}{\int d\bar{q} S(\bar{q}, t)}$, 其中散

射函数 $S(\bar{q}, t) = |\phi(\bar{q}, t)|^2$, $\phi(\bar{q}, t)$ 为聚合物或低含量流体组分浓度场 $\phi(\bar{r}, t)$ 的傅立叶变换. 图2(a)给出了上述(A)、(B)、(C)和(D)4种情况下特征波数随时间演化的lg-lg图. 同时,为了结合相尺寸的演化进一步研究相分离机理,图2(b)给出了相分离过程中聚合物富集相和溶剂富集相中聚合物组分浓度随时间的演化.

在相分离开始的一段时间内($10 < t < 30$),都有 $\langle k \rangle \propto t^{-1/3}$. 这说明处在非临界组成的这4个体系在相分离开始阶段,无论含量低的流体组分或含量低的聚合物直接形成分散相,还是含量多的溶剂富集相先形成分散相,相邻分散相的间距大,

流体力学作用可以忽略,分散相尺寸基本遵从以浓度扩散为主导的蒸发凝聚机理增大,且与体系是否存在黏弹效应关系不大. 随后($30 < t < 60$),在(A)、(B)情形中含量低的流体组分或聚合物所形成的分散微区在流体力学作用下经过流动而发生合并的几率增加,加大了相区尺寸的增长速率,因此其相区尺寸要比以蒸发凝聚机理控制的相区增长的要大. 相反,由于本体模量阻碍聚合物富集相和溶剂富集相间的扩散,从而降低了相区增长速度,所以(C)、(D)2种情形下的相区尺寸低于(A)、(B)情形.

此后,在相分离中期,(A)情形下聚合物富集相中的聚合物浓度快速上升,而溶剂富集相中的聚合物浓度快速下降(如图2(b)所示),在 $t = 200$ 时出现了特征波数上涨并达到峰值. 我们发现 Model H 中特征波数的演化转折只在非临界情况下存在,而在临界或近临界情形下与文献报道一致^[16],这个转折并不会出现. 对于非临界组成(0.28)二元流体,假设组分 α 为少组分,组分 β 则为多组分. 图3(a)给出了(A)情形下,沿Z方

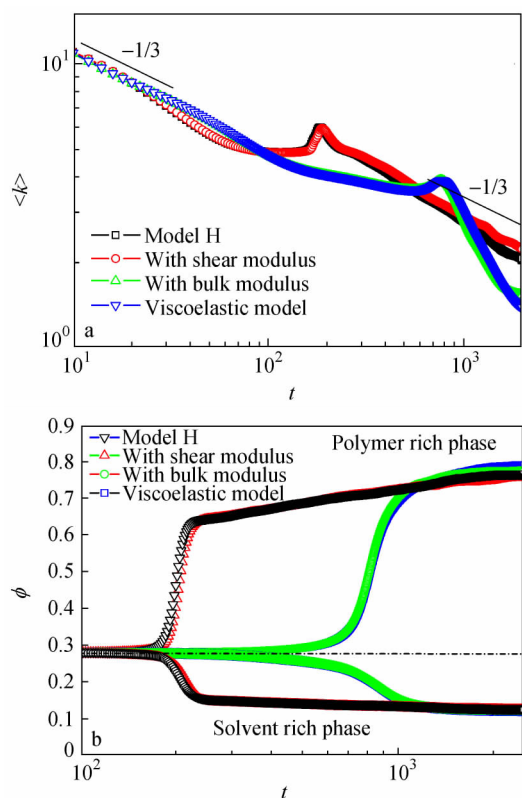


Fig. 2 The time evolution of (a) the characteristic wave number, (b) the average fraction of polymer in polymer rich phase and solvent rich phase for four cases in Fig. 1. The short dash dot line in (b) is the initial fraction of polymer.

向(以 $x = 32, y = 32$ 位置的剖面为例)上 α 组分体积分数演化的剖面图. 随着相分离的进行, 当 $t = 172$ 时, 相分离出现明显的浓度涨落. 图 3(b) 的 t_1 为 $t = 172$ 时刻对应的浓度涨落示意图, 假设此时浓度涨落的波长为 λ_1 . 在 $t = 200$ 时, 浓度涨落进一步增加, 并且 α 富集相浓度远离平衡浓度, 相分离的化学势驱动力变大, α 富集相的生长加快(如图 2(b) 所示), 其相区周围的 α 组分被消耗. 同时, 由于非临界情形下 α 组分初始浓度较低(0.28), β 富集相中 α 组分的浓度接近平衡浓度, 故其化学势驱动力比较小, β 富集相中的 α 组分扩散出来的速度很慢. 这些因素导致了 α 富集相周围出现了瞬时的 α 组分浓度极小值区域(如箭头所指处). 极小值的出现, 使得浓度涨落的波长从 λ_1 减小到 λ_2 (如图 3(b) 的 t_2 所示), 所以特征波数出现了转折. 随着相分离的继续进行, α 富集相的浓度也逐渐接近于平衡浓度, 化学势驱动力变小, α 富集相的生长速度减慢. 当 α, β 富集相中的化学势驱动力大小相当时, α 组分浓度

的瞬时极小值消失(如图 3(a) $t = 400$ 所示), 伴随着 α 富集相的相区长大, 特征波数减小. 在 (B) 情形中由于我们选定的剪切模量值较小, 其相分离中期特征波数演化与 (A) 相近. 相反, 在此期间, (C) 和 (D) 中由于聚合物溶液形成了新的特征结构, 体系实际上存在着两种特征尺寸, 一方面溶剂孔合并长大, 另一方面聚合物富集相网络结构不断受溶剂挤压浓缩导致了体系的平均特征波数出现了转折. 此时, 聚合物富集相中的聚合物浓度快速上升, 而溶剂富集相中的聚合物浓度快速下降(如图 2(b) 所示). 在 $t = 800$ 时, 网络结构开始被压断, 溶剂孔连在一起, 成为连续相, (C) 和 (D) 情形下聚合物溶液发生了相反转, 特征波数出现最大值, 代表了刚被压断的浓缩聚合物网络结构的特征尺寸.

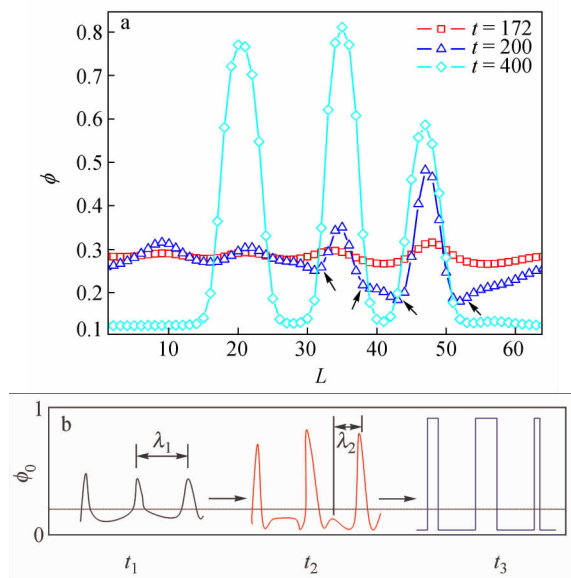


Fig. 3 (a) Volume fraction (ϕ) profiles for the low-content component in case (A) along the z direction (at positions of $x = 32$ and $y = 32$); (b) A typical volume fraction evolution in the phase separation of off-critical binary fluid

在相分离后期, 聚合物富集相和溶剂富集相中的聚合物浓度达到或接近平衡值(如图 2(b) 所示). 对于经典流体模型, 我们发现 $\langle k \rangle \propto t^{-1/3}$, 这是由于含量低的组分富集相只形成了分散的球状相结构, 其相区增长主要按照扩散控制的蒸发-凝聚机理. 同样, 在相分离后期只包含剪切松弛模量的黏弹性模型也没有形成双连续相, 因此不存在流体力学流动机理控制的相区增长. 由于我们选定的剪切模量值较小, 聚合物富集相的相区增长规律在相分离后期也与上述的非临界组成时流体

模型的情形类似,但是即使小剪切松弛模量的存在也会增大聚合物分散相抵抗变形的能力,延缓相区结构松弛并抑制相区增长,所以情形(B)的相区在后期的增长速度小于情形(A) Model H 所得的结果. 对于(C)、(D)情形,由于本体松弛模量的存在,体系出现了不同的相分离形态,相分离后期的相区增长机制与相区形态演化密切相关. 由于发生了相反转,聚合物富集相的网络结构在断网回缩时发生了界面张力驱动的流体力学流动,所以(C)、(D)情形在相分离后期的相区增长主要来自于表面张力驱动的结构松弛,相区尺寸和增长速度均大于(A)非临界组成的经典流体模型和(B)只包含剪切松弛模量的黏弹性模型.

为了进一步认识聚合物溶液发生相反转的机理,我们计算了(D)情形下黏弹性相分离过程中的应力变化,图4给出了体系内部每个格点上3种力(热力学驱动力 F_b 、本体力 F_b 和剪切力 F_s)的平均强度演化. 热力学驱动力强度: $|F_{os}| = |-\nabla \cdot \Pi|$,本体力强度: $|F_b| = |-\nabla \cdot \sigma_b|$,剪切力强度: $|F_s| = |-\nabla \cdot \sigma_s|$. 在 $t < 400$ 时由于相分离过程中浓度涨落小,热力学驱动力强度 $|F_{os}|$ 也很小接近于0. 随后,伴随着溶剂孔生长和聚合物富集相被压缩,浓度涨落增加, $|F_{os}|$ 上升. 由于热力学驱动力和本体力都与聚合物内流场的散度相关,而本体应力的作用是抑制热力学驱动力所导致的相分离扩散过程,所以本体力强度也紧随热力学驱动力强度而上升. 在 $t = 800$ 时,热力学驱动力和本体力强度出现峰值. 此时,发生了相反转,聚合物富集相的网络刚开始被溶剂富集相压缩,相区浓度涨落趋近于平衡值,聚合物网络承受的应力达到最大值. 然后,由于聚合物富集相的网络结构断网回缩,热力学驱动力和本体应力逐渐衰减到接近零. 发现,在相分离过程中剪切力的强度始终小于本体力. 相分离初期,剪切力非常小;随着相分离过程中溶剂孔长大,涨落增加并出现内流场,剪切应力开始增加,而且在 $t = 900$ 时出现峰. 此时,聚合物富集相经历了相结构反转,网络结构断裂为拉长的不规则结构,不规则结构在表面张力的作用下松弛最快,造成了剪切力强度到达峰值. 最后,随着相分离进入后期,相区松弛结束,其值也衰减到趋近于零.

综上所述,在黏弹性相分离中,本体应力与热力学驱动力存在强烈耦合,但是作用相反. 本体应力的不对称是导致相反转发生的重要原因,而剪

切应力主要影响相分离后期的结构松弛.

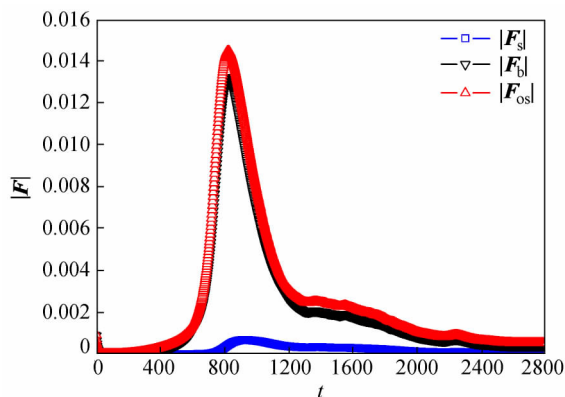


Fig. 4 Temporal changes in the average magnitudes of the bulk and shear mechanical forces for case (D)

2.2 本体松弛模量对黏弹性相分离过程的影响

三维下,本体松弛模量对聚合物溶液相分离过程的影响目前尚鲜见完整研究报道. 为了系统考察本体松弛模量的作用,我们又研究了3组具有不同本体模量的黏弹性聚合物溶液,其中聚合物组分的黏弹性参数为: $\tau_b^0 = 10, \tau_s^0 = 10, M_s^0 = 0.2$, (a) $M_b^0 = 1$; (b) $M_b^0 = 2.5$; (c) $M_b^0 = 6$. 首先,图5给出了这3种聚合物溶液的相区演化实时图. 发现由于本体应力对相分离过程的抑制作用,相反转发生的时间随着本体松弛模量的增加而延迟,并且本体松弛模量大的体系更容易形成大的不规则相区. 例如,在 $M_b^0 = 1$ 时,相反转在 $t = 400$ 已经完成(如图5(a) $t = 400$ 所示),聚合物富集相在 $t = 2000$ 时具有离散的尺寸不一的球形结构(如图5(a) $t = 2000$ 所示);在 $M_b^0 = 2.5$ 时,相反转在 $t = 500$ 到600之间完成,聚合物富集相在 $t = 2000$ 时同样形成了离散的尺寸不一的球形结构(如图5(b) $t = 2000$ 所示);当本体松弛模量增大到 $M_b^0 = 6$,相反转在 $t = 900$ 到1100之间完成,在 $t = 2000$ 时相分离形貌为聚合物富集相的球状和不规则长条柱的并存结构.

其次,图6定量给出了这3种聚合物溶液的特征波数随时间的演化,同时也给出了前面2.1节中(D)情形下特征波数的演化曲线(即蓝线). 可以看出,这4条曲线给出的相区增长规律基本一致,并且4条曲线在相分离前期几乎重合在一起. 但是,在相分离中期这4条特征波数曲线转折点出现的时刻随本体松弛模量的增加而滞后,并在分相后期本体松弛模量大的体系特征波数越小. 这是由于本体应力和热力学驱动力之间的耦

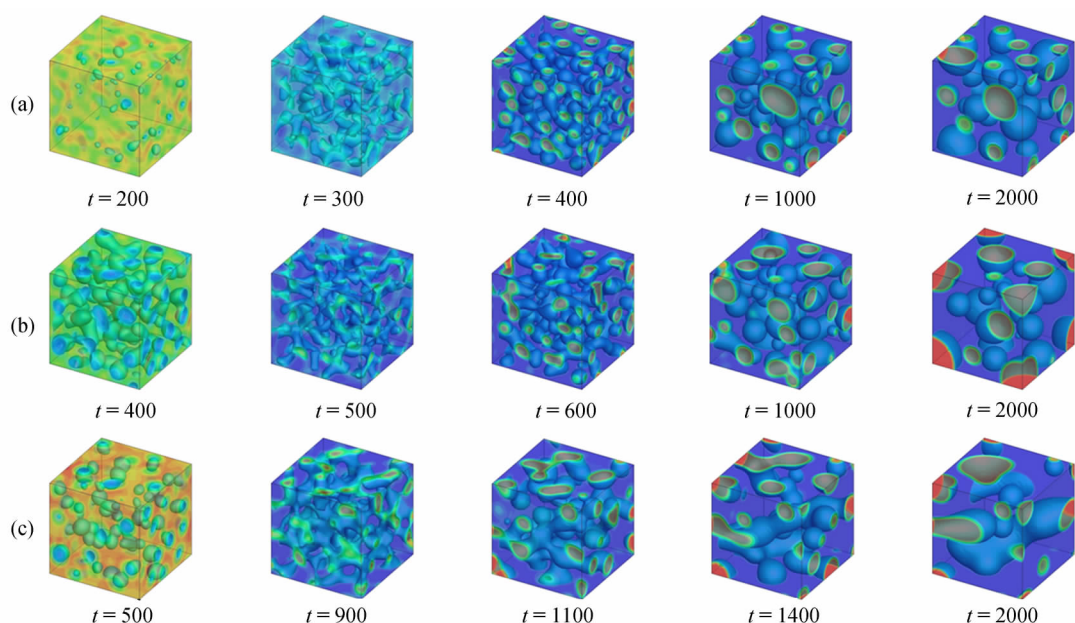


Fig. 5 Pattern evolution during the viscoelastic phase separation process for three typical systems with different bulk relaxation moduli: (a) $M_b = 1$, (b) $M_b = 2.5$ and (c) $M_b = 6$ with the other relaxation modulus parameters set as $T_b = 10$, $T_s = 10$, and $M_s = 0.2$.

合造成了本体松弛模量小的体系更易受溶剂挤压形成聚合物富集相网络结构并更易被压断,因此本体松弛模量小的体系相反转发生时间较早. 在反转后,高本体模量的体系中 k 对时间的依赖性增强. 这是由于高本体模量下聚合物网络相不易被溶剂富集相压断,在反转时聚合物连续相网络断点少,易形成大块的不规则结构(如图 5(c) $t = 1100$ 所示). 在表面张力的作用下这种结构的相区增长模式更接近于流体力学流动的生长机理,增长指数接近 1. 所以聚合物富集相的尺寸增长加快,体系生成了大的聚合物富集相区(如图 5(c) $t = 2000$ 所示). 而低本体模量的体系中,相反转后,易形成了大量离散的聚合物小球(如图 5(a) $t = 1000$ 所示),其相区增长主要通过扩散和碰撞熔合完成,增长指数接近 $1/3$,所以聚合物富集相的尺寸增长速度相对较慢.

图 7 又给出了本体松弛模量对黏弹性相分离过程中聚合物富集相占体系的体积分数 P_{volume} 的影响. 在相分离初期,溶剂孔出现,同时溶剂孔周围的均相体系因释放出溶剂而变成为聚合物富集相. 在形成溶剂孔和形成聚合物富集相的竞争中,后者占主导,所以聚合物富集相的体积分数 P_{volume} 开始上升. 由图可见,上升的幅度随本体模量或动力学不对称程度的增加而增大. 然后,随着聚合物富集相中的溶剂不断扩散到溶剂富集相

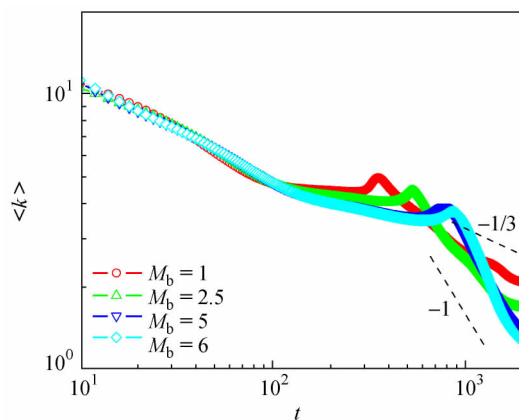


Fig. 6 The time evolution of the characteristic number for the systems with various bulk relaxation moduli

中,溶剂孔逐渐长大并不断挤压聚合物富集相,使其浓缩以致反转断裂,这导致了聚合物富集相的体积分数下降. 最后,当浓度涨落的幅度达平衡值时,聚合物富集相体积分数也达到平衡值,约为 0.22 左右. 此外,由于本体松弛模量的增加导致了相分离过程减慢,因而聚合物富集相体积分数下降到平衡值的时间也出现了相应延迟.

最后,图 8 给出了不同本体松弛模量下聚合物溶液体系本体力强度和剪切力强度随时间的演化. 由前面 2.1 节中的结果可知,由于相分离中本体应力与扩散存在强烈耦合. 本体松弛模量的增加会减慢相分离过程,因此本体力强度峰的出现

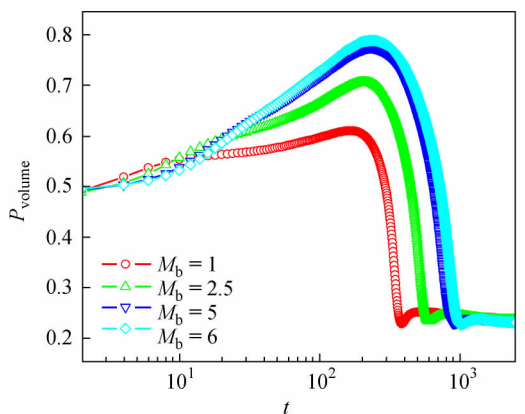


Fig. 7 Temporal changes in the volume fraction of the polymer-rich phase in the systems with various bulk relaxation moduli

时间延迟,如图 8(a)所示.而且,本体力强度的峰值随本体松弛模量的增加而增高.此外,如图 8(b)所示,本体松弛模量的增加导致了剪切力强度峰出现时间的延迟.这也是由于本体模量的增加减慢相分离过程,因此延迟了剪切力强度出峰时间.但是,与图 8(a)中本体力强度峰变化不同,剪切力强度峰值随着本体松弛模量的增加而减小.显然,本体应力对相分离过程抑制作用随本体松弛模量的增加而增强,这大大减慢了聚合物富集相的内流场,导致了剪切力强度峰值降低.此外,在黏弹性体系相分离过程中,本体松弛模量较小的体系,剪切应力易出现波动.如前所述,当本体松弛模量较小时,聚合物富集相网络断裂后形成了大量小液滴,液滴之间的碰撞融合会不断改变内部流场,导致了剪切应力出现波动.而在本体松弛模量较大的情况下,聚合物富集相网络断裂后形成了大块的不规则结构,在不规则结构的松弛过程中内部流场变化较小,所以剪切应力出现波动相对较小.

2.3 剪切松弛模量对黏弹性相分离过程的影响

由于剪切松弛模量对黏弹性相分离后期的相形貌有重要的影响,我们又研究了剪切松弛模量对于聚合物溶液相分离形态演化与动力学的影响,主

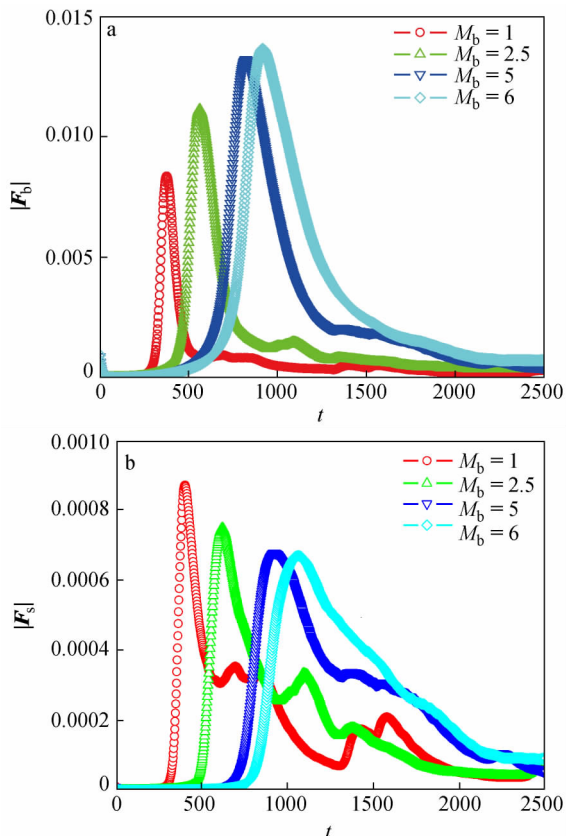


Fig. 8 The time evolution of the average magnitudes of the bulk (a) and shear (b) mechanical forces for the systems with various bulk relaxation moduli

要考察以下黏弹性聚合物溶液,其中聚合物组分的黏弹性参数设定如下: $\tau_b^0 = 10$, $\tau_s^0 = 10$, $M_b^0 = 5$ (a) $M_s^0 = 0$ (b) $M_s^0 = 0.1$, (c) $M_s^0 = 0.2$, (d) $M_s^0 = 0.5$, (e) $M_s^0 = 1$. 通过考察聚合物溶液相区形貌图变化,发现在 $t < 800$ 时以上 5 种情形下相分离形态演化规律基本与图 1(c) 类似,并在 $t = 800$ 时都形成了聚合物富集相的网络结构.但随着相分离进行,剪切松弛模量小的体系 ($M_s^0 < 0.5$),发生了相反转,网络结构断裂形成离散的聚合物富集相区(如图 9 $M_s^0 = 0.1$ 所示).而剪切松弛模量较大的体系, $M_s^0 \geq 0.5$, 聚合物富集相区的网络结构在我们的模拟时间内没有发生相反转,在 $t = 2500$ 时聚合物富集相网络结构仍存在(如图 9 $M_s^0 = 1$ 所

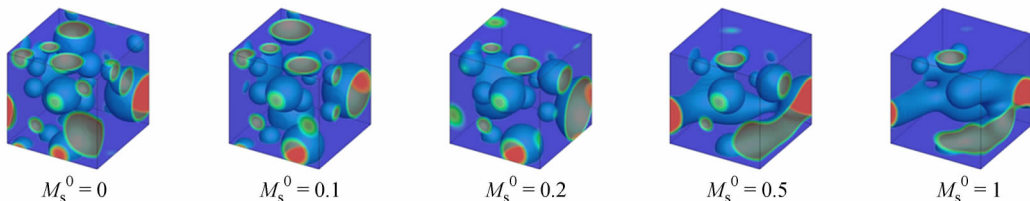


Fig. 9 Pattern of the viscoelastic phase separation at $t = 2500$ for systems with different shear relaxation moduli

示). 显然, 剪切模量的增加有助于聚合物富集相保持网络结构, 也即剪切应力越大对相区结构松弛的抑制作用越强, 这与前人在二维下观察到的结果一致^[7,17]. 此外, 在我们所研究的剪切松弛模量参数下没有发现剪切松弛模量对于特征波数和聚合物富集相体积分数有显著影响.

图 10 给出以上 5 种情况下本体力和剪切力强度的演化. 可以看出, 剪切松弛模量的增加对于本体力强度的演化影响不大, 但是剪切力强度峰值却随着剪切松弛模量的增加而增高, 而峰位出

现时间却没有变化. 这是由于剪切松弛模量对聚合物富集相的浓度涨落增长影响不大, 而剪切力强度与剪切松弛模量直接相关, 所以不难理解剪切力强度峰值会随剪切松弛模量的增加而增大. 另外, 我们发现在剪切模量较大的情况下, 剪切应力在相分离后期长期存在 (如 $M_s^0 = 0.5, 1$ 时, 在 $t = 2500$ 时剪切力强度还未衰减到零). 这是由于剪切松弛模量延缓了断网后聚合物富集相结构松弛过程, 聚合物富集相相区长时间保持不规则结构 (如图 9 $M_s^0 = 0.5, 1$ 所示).

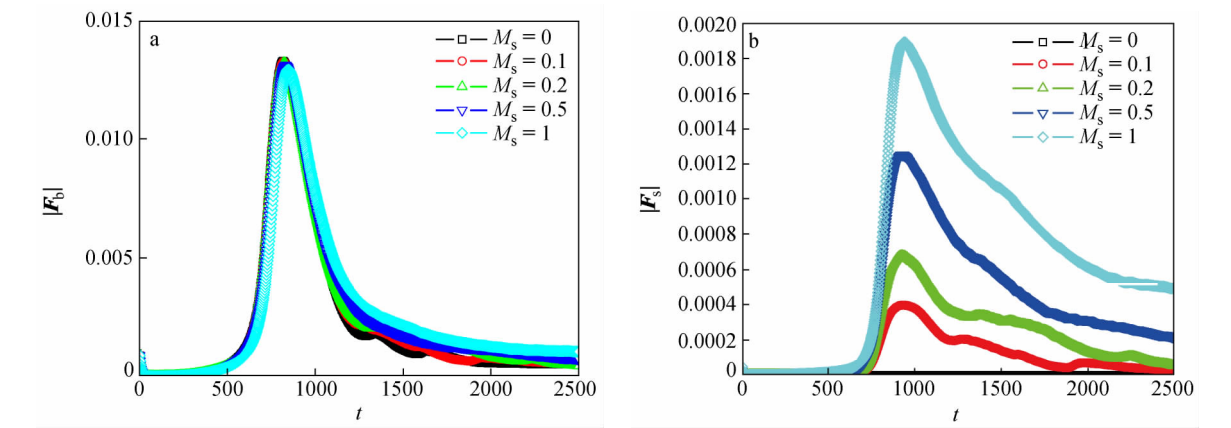


Fig. 10 The time evolution of the average magnitudes of the bulk (a) and shear (b) mechanical forces for systems with various shear relaxation moduli

2.4 二维与三维下的黏弹性相分离

为了进一步明确维度对于非临界浓度 (0.28) 的聚合物溶液的黏弹性相分离过程的影响, 采用 2.1 节中 (D) 情形下聚合物溶液体系的参数, 比较了二维和三维下的黏弹性相分离模拟结果. 图 11 (a) 给出了二维下的黏弹性相分离实

响, 采用 2.1 节中 (D) 情形下聚合物溶液体系的参数, 比较了二维和三维下的黏弹性相分离模拟结果. 图 11 (a) 给出了二维下的黏弹性相分离实

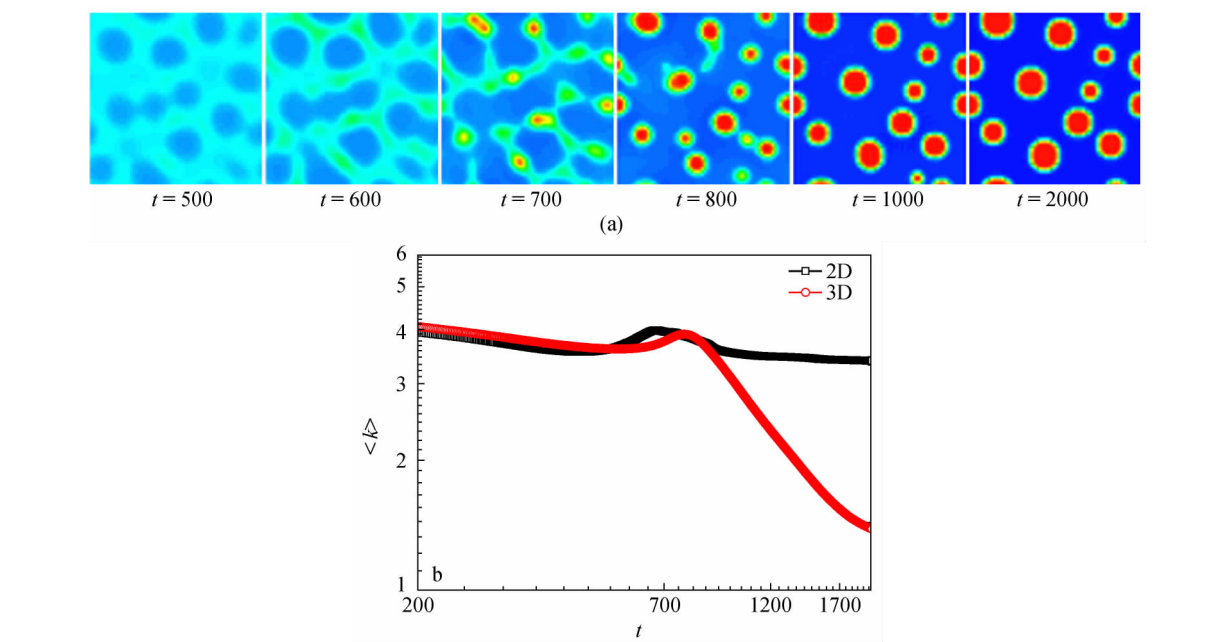


Fig. 11 (a) Patterns of the viscoelastic phase separation in two-dimensional (2D) case; (b) The time evolution of the characteristic number for the systems in 2D (three-dimensional) cases.

时图. 通过与三维情形(图 1(d))的结果比较,可以发现形貌上,二维模拟无法重现出三维下相互穿插的网络结构(如图 1(d) $t = 800$). 此外,图 11(b)给出了二维和三维模拟得到的相区平均特征波数演化. 我们发现在相分离后期,二维体系中的聚合物富集相形成了离散的圆形液滴(如图 11(a) $t = 1000$ 所示),相区增长主要以扩散为主导,相区增长速度较慢(如图 11(b)所示). 而在三维空间中,体系发生相反转之后,由于聚合物富集相的网络结构在断网回缩时发生了界面张力驱动的流体力学流动,相分离后期的相区增长主要来自于表面张力驱动的结构松弛,造成相区增长指数上升,所以三维空间中聚合物富集相的相区生长速度大于二维情形. 而且,通过考察图 11(b)中平均特征波数出现转折的时间,我们发现在相反转发生的时间上,二维情形($t = 700$)要早于三维情形($t = 800$).

3 结论

本文利用基于 GPU 的 Gym_VE 软件包模拟了三维空间下中等浓度聚合物溶液的黏弹性相分离过程. 通过系统研究本体松弛模量和剪切松弛

模量对于黏弹性相分离形貌演化、相分离微区特征尺寸、聚合物富集相体积分数和内应力的演化的影响,明晰了反转相结构形成的主要原因并揭示出动力学不对称或黏弹性反差对相分离过程的影响. 结果表明,(1)与经典的流体模型不同,在包含本体模量的黏弹模型中,聚合物富集相首先形成网络结构,然后网络收缩断开,最后变为离散的液滴相. 本体应力的不对称是体系出现相反转的重要原因.(2)本体松弛模量的增加,一方面会抑制相分离初期的浓度涨落,导致相反转发生时间延迟;另一方面在相分离后期有助于形成大的聚合物富集液滴相,加速相区增长.(3)剪切松弛模量的增加只有助于聚合物富集相保持网络结构,并在剪切松弛模量较大的情况下,不规则相结构的缓慢松弛导致了剪切应力在相分离后期长期存在.(4)对于非临界组成的聚合物溶液,三维模拟可以重现实验观察到的相互穿插空间网络结构. 并且,在相分离后期,由于三维下的相区增长模式接近于流体力学流动的生长机理,其相区生长速度大于由扩散与碰撞控制的二维情形. 这些结果无疑为深入认识黏弹相分离、控制高分子混合体系的形态和性能提供了重要的参考.

REFERENCES

- 1 Tanaka H, Araki T. Chem Eng Sci, 2006, 61: 2108 ~ 2141
- 2 Yu W, Li R M, Zhou C X. Polymer, 2011, 52: 2693 ~ 2700
- 3 Yu W, Zhou W, Zhou C X. Polymer, 2010, 51: 2091 ~ 2098
- 4 Onuki A. Phase Transition Dynamics. New York: Cambridge University Press, 2002. 317 ~ 350
- 5 Bai Zhiqiang(白志强), Xia Yuzheng(夏宇正), Shi Shuxian(石淑先), Guo Hongxia(郭洪霞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (5): 530 ~ 536
- 6 Hohenberg P C, Halperin B I. Rev Modern Phys, 1977, 49: 435 ~ 479
- 7 Tanaka H, Araki T. Phys Rev Lett, 1997, 78: 4966 ~ 4969
- 8 Tanaka H. J Physics-Condensed Matter, 2000, 12: R207 ~ R264
- 9 Tanaka H. Phys Rev Lett, 1996, 76: 787 ~ 790
- 10 Brochard F, Degennes PG. Macromolecules, 1977, 10: 1157 ~ 1161
- 11 de Gennes P G. J Chem Phys, 1980, 72: 4756 ~ 4763
- 12 Helfand E, Fredrickson G H. Phys Rev Lett, 1989, 62: 2468 ~ 2471
- 13 Doi M, Onuki A. J Physique II, 1992, 2: 1631 ~ 1656
- 14 Milner S T. Phys Rev E, 1993, 48: 3674 ~ 3691
- 15 Zhou D, Zhang P W, E W N. Phys Rev E, 2006, 73: 061801
- 16 Zhang Z L, Zhang H D, Yang Y L, Vinckier I, Laun H M. Macromolecules, 2001, 34: 1416 ~ 1429
- 17 Zhang J N, Zhang Z L, Zhang H D, Yang Y L. Phys Rev E, 2001, 64: 051510
- 18 Luo K, Gronski W, Friedrich C. Eur Phys J E, 2004, 15: 177 ~ 187
- 19 Araki T, Tanaka H. Macromolecules, 2001, 34: 1953 ~ 1963
- 20 Che S, Boyer M, Meng J Y, Tarjan D, Sheaffer J W, Skadron K. J Parallel Distr Com, 2008, 68: 1370 ~ 1380
- 21 Yang K, Su J, Guo H. J Comput Chem, 2012, 33: 1564 ~ 1571

22 Brochard F. J Physique, 1983, 44: 39 ~ 43
23 Tanaka H. Phys Rev Lett, 1993, 71: 3158 ~ 3161
24 Tanaka H. Phys Rev E, 1997, 56: 4451 ~ 4462
25 Koga T, Kawasaki K. Phys Rev A, 1991, 44: R817 ~ R820
26 Hashimoto T, Sasaki K, Kawai H. Macromolecules, 1984, 17: 2812 ~ 2818

Three-dimentional Numerical Simulations of Viscoelastic Phase
Seperation in Polymer Solutions

Ke-da Yang^{1, 2}, Hong-xia Guo^{1*}

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The morphology and dynamics of viscoelastic phase separation in polymer solutions are investigated by the use of a graphic process unit (GPU) accelerated three-dimensional numerical simulation of a viscoelastic model for the first time. The results show the bulk stress is a prerequisite to the phase inversion. In agreement with the phase inversion observed in previous experiments, the polymer rich domain first forms a continuous network structure and then shrinks and inverts to a dispersed droplet structure. Interestingly , the growth of the bulk relaxation modulus suppresses the concentration fluctuation in the early stage of phase separation, and the phase inversion is thus delayed by the increase of bulk relaxation modulus. On the other hand, the growth of the bulk relaxation modulus increases the domain growth rate in the late stage of phase separation and leads to larger-sized polymer rich domains. Additionally, the growth of the shear relaxation modulus can help polymer rich domains to maintain network-like structures, and in the case of a larger shear relaxation modulus, the shear stress can exist for a longer time due to the slow relaxation of irregular polymer-rich domains in the late stage of phase separation.

Keywords Viscoelastic Model, Polymer solution, Viscoelastic phase separation, Three-dimensional numerical simulation

* Corresponding author: Hong-xia Guo, E-mail: hxguo@iccas.ac.cn