

# 流场中聚合物共混体系液滴形变的 理论模型<sup>\*</sup>

张洪斌<sup>\*\*</sup> 周持兴

上海交通大学高分子材料研究所, 上海 200240

**摘要** 讨论了两相聚合物共混体系中, 悬浮于另一种牛顿(或粘弹)液体中的牛顿(或粘弹)液滴的形变理论模型。影响液滴形变的主要因素有两相的组成、粘度比和弹性比、动态界面张力、临界界面张力系数, 外流场形式及其强度。对于两相均为牛顿流体的体系, 理论预测能够与实验相符; 对于两相(或其中一相)为粘弹流体的体系, 由于弹性的影响而使液滴形变的研究变得复杂, 理论模型尚需完善。建立完整的液滴形变理论模型还需深入研究界面层、微观分子形变、液滴之间及液滴和连续相介质之间的相互作用对液滴形变的影响。

**关键词** 牛顿流体, 粘弹流体, 聚合物共混物, 形变, 理论模型, 流场

## 1 引言

将两种或两种以上的聚合物组分以一定的方式组合起来形成具有不同于原组分结构和性能的新材料称之为聚合物共混物(Polymer Blend)。聚合物共混物的特点是通过对聚合物进行共混改性, 获得使各组分性能互补、性能优异的新材料。根据实际需要的不同, 预先进行材料设计, 不仅可以得到性能合适的材料, 而且耗费少、见效快、效益高, 从而使原材料发挥最大的效能。近年来, 聚合物共混物的研究一直是材料科学一个十分活跃的领域<sup>[1~5]</sup>。

共混物形态是直接与共混物性能相关的重要结构参数, 形态研究在聚合物共混物研究中占有重要地位。形态与性能的研究在于如何控制共混物形态, 从而达到设计和控制材料结构和性能的最终目的。聚合物共混物可分为相容的和不相容的。相容共混物为均相结构, 其性能类似于均聚物或无规共聚物, 无相形态控制问题。而绝大多数共混物是不相容的, 为两相结构(如海-岛结构, 连续相称为海相, 分散相称为岛相, 分散相以不同的形状、大小分布在连续相之中)。不相容共混物的特性在很大程度上由形态控制, 特别是分散相的形态对共混物的性能有直接影响。因此, 如何控制多相共混物的相形态对于实际应用具有重要意义。这方面的理论和实验研究主要集中在对控制分散相液滴形变的因素及其相互关系的研究上。

对于孤立液滴的形变, 特别是悬浮于另一种牛顿型介质中的牛顿型孤立液滴的形变, 研究工作开展得最早、最多, 理论亦较为成熟<sup>[6~8]</sup>。但实际上绝大多数聚合物共混物为粘弹性流体, 因而弹性对形变影响的研究一直受到人们的重视。对于粘弹性液滴的形变, 由于研究体系

<sup>\*</sup>国家自然科学基金重点资助项目

<sup>\*\*</sup>现联系地址: 中国纺织大学材料学院博士后流动站, 上海 200051

收稿日期: 1997-05-16, 修回日期: 1997-11-03

的复杂性，其理论模型还不完善。本文分别评述了聚合物共混物牛顿体系和粘弹体系中液滴形变的理论研究进展，最后指出了进一步研究液滴形变需解决的几个方面问题。

## 2 液滴形变的理论模型

### 2.1 Taylor 理论<sup>[9, 10]</sup>

Taylor 在 Einstein 关于球形固体颗粒稀悬浮液研究工作的基础上，讨论了单个牛顿型液滴悬浮于另一种牛顿型液体中，在均匀剪切流场和纯平面双曲拉伸流场中的分散问题。其理论和实验都表明，初始形状为球形的液滴在受到剪切力或拉伸力时将发生形变并随后破裂为更小的液滴。在均匀剪切流场中小形变速率时，液滴变形为椭球状并存在一定取向（见图 1， $L$  和  $B$  分别为椭球的长轴和短轴， $\alpha$  为取向角），而在均匀平面双曲拉伸流场中液滴沿拉伸方向取向。根据 Lamb 对 Stokes 蠕变运动方程求解的分析，Taylor 计算了液滴内外的速度及应力场，指出在稳态均匀剪切流中小应力情况下，液滴变形度  $D$  可由两个无量纲参数，界面张力系数（ $= \sigma/d$ ）和粘度比（ $= \eta_d/\eta_m$ ）表征。其中（ $= \tau/m\dot{\gamma}$ ）为剪切应力， $\sigma$  和  $\eta_m$  分别为分散相液滴和介质的粘度， $\dot{\gamma}$  为剪切速率， $d$  为液滴直径， $\sigma$  为界面张力。 $\tau/\sigma$  代表了粘性力（使液滴拉长）与界面张力（使液滴保持圆球状）的比值。当界面张力无法与粘性力平衡时，液滴将发生破裂。描述液滴破裂临界条件的参数是临界界面张力系数  $\sigma_{crit}$ 。当  $\sigma < \sigma_{crit}$  时，形变液滴不会破裂。Taylor 认为在变形度  $D \geq D_{crit}$ （ $D_{crit} = 0.5$  为临界形变度）时液滴发生破裂。

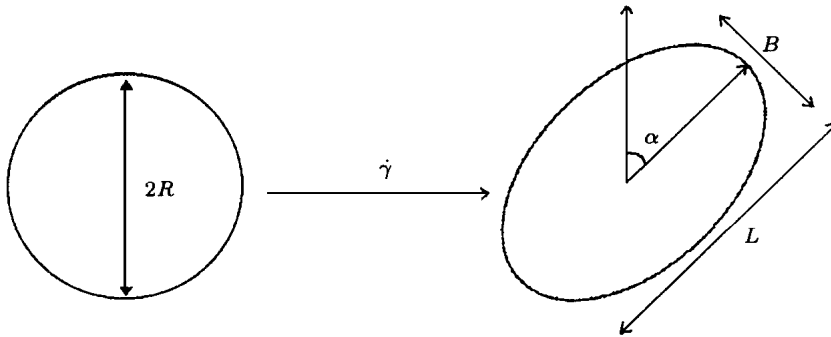


图 1 均匀剪切流场中分散相液滴形变示意图

Taylor 对液滴形变度的理论预测如下：当界面张力比起粘性力起支配作用（低  $\tau/\sigma$  值）或当界面张力比起粘性力可忽略时（大  $\tau/\sigma$  值），变形度  $D$  和取向角  $\alpha$  分别为

$$D = \frac{L - B}{L + B} = \frac{1}{2} \cdot \frac{19 - \tau/\sigma + 16}{16 + \tau/\sigma}, \quad \alpha = \arctan \frac{1}{4}, \quad (\tau/\sigma < 0) \quad (1)$$

$$D = \frac{5}{4}, \quad \alpha = \arctan \frac{1}{2}, \quad (\tau/\sigma \gg 1)$$

在上述两种情况下，液滴形变的实验观测值均能与理论预测值相符。

### 2.2 Cox 理论<sup>[11]</sup>

Taylor 理论的局限之处是只适用于界面张力起主导作用或粘性力起主导作用的两种极端情况，而不能适用于全部粘度比范围。Cox 扩展了 Taylor 理论，使形变度的理论预测能适用于界面张力和粘性力同时起作用的所有范围内的粘度比体系，其变形度和取向角的预测式为

$$D = \frac{1}{2} \cdot \frac{19 - \tau/\sigma + 16}{16 + \tau/\sigma} \cdot \frac{1}{\sqrt{(19 - \tau/40)^2 + 1}} \quad (2)$$

$$2 \quad \text{变 理} \quad = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \text{tg}^{-1} \left[ \frac{19}{40} \right] \quad (3)$$

当  $\gg 1$ ,  $= O(1)$  或当  $= O(1)$ ,  $\gg 1$  时, Cox 理论即转变为 Taylor 理论. Taylor 理论和 Cox 理论的研究对象均为单个液滴, 或者说无限稀的悬浮液.

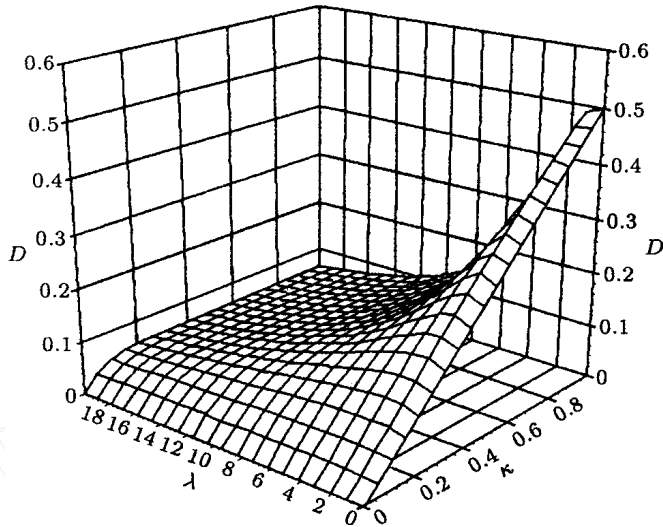


图2 液滴形变度  $D$  与粘度比  $\lambda$  及界面张力系数  $\kappa$  的关系

### 2.3 Choi & Schowalter 理论<sup>[12, 13]</sup>

Choi & Schowalter 研究了牛顿型乳液液滴的形变, 在 Cox 理论的基础上, 引入了液滴浓度项. 在稳态均匀剪切流场中, 液滴的形变为:

(1) 当  $\ll 1$ ,  $= O(1)$  时

$$D = \frac{1}{2} \cdot \frac{19 + 16}{16 + 16} \cdot \left[ 1 + \frac{5(5 + 2)}{4( + 1)} \theta \right] \quad (4)$$

$$y = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left[ \frac{(19 + 16)(2 + 3)}{80( + 1)} \right] \left[ 1 + \frac{5(19 + 16)}{4( + 1)(2 + 3)} \theta \right] \quad \text{将发 45}$$

(2) 当  $\ll 1$ ,  $\gg 1$  时

$$D = \frac{5(19 + 16)}{4( + 1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{(19 / 40)^2 + 1}} \left[ 1 + \frac{5(5 + 2)}{4( + 1)} \theta \right] \quad (6)$$

$$= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \text{tg}^{-1} \left[ \frac{19}{40} \right] \quad (7)$$

(3) 当  $= O(1)$ ,  $\gg 1$  时

$$D = \frac{5}{4} \left[ 1 + \frac{25}{4} \theta \right] \quad (8)$$

$$= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \text{tg}^{-1} \left[ \frac{19}{40} \right] \quad \text{度比} \quad (9)$$

其中  $\theta$  为液滴体积分数. 当  $\theta \rightarrow 0$  时, Choi & Schowalter 理论即转变为 Taylor 和 Cox 理论.

图3和图4为 Choi & Schowalter 理论和 Cox 理论关于液滴形变的理论预测值与 Torza 等<sup>[13]</sup>的实验值的比较. 可以看到, 虽然考虑了浓度效应的 Choi & Schowalter 理论似乎更能与

乳液混合的实际情况相符合，但基于 Cox 理论的形变预测值与实验值符合得最好，特别是对于高粘度比 ( $\eta = 3.6$ ) 的体系。

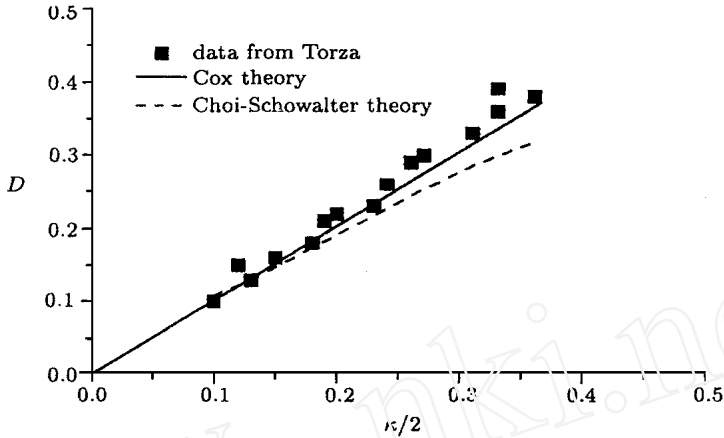


图3 液滴形变度  $D$  理论预测曲线与实验值比较 ( $\eta = 0.08$ )

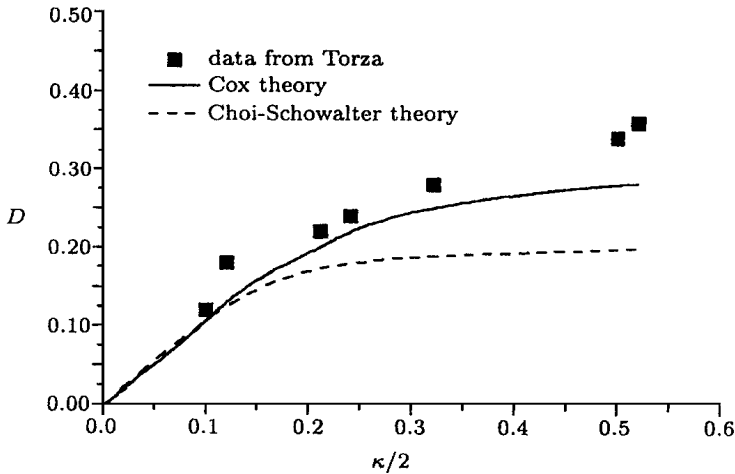


图4 液滴形变度  $D$  理论预测曲线与实验值比较 ( $\eta = 3.6$ )

Cox 理论和 Choi & Schowalter 理论都预测  $D$  与  $\kappa/2$  的关系是非线性的，而 Taylor 理论认为是线性的，因此，后者只适用于描述发生轻微形变的液滴。但它们都表明界面张力相对于粘性力越大 ( $\eta$  越小)，液滴越不易形变，反之亦反。Taylor, Cox 及 Choi & Showalter 的实验研究都表明  $\eta$  和  $\kappa/2$  一起控制牛顿型液滴的形变。

#### 2.4 小形变理论 (Small Deformation Theory) <sup>[11,14,15]</sup>

小形变理论的实际开创者仍然是 Taylor。其基本假设为初始为球形的液滴在流场中只发生轻微的形变，仍可将液滴看作球形，因而可以用区域微扰的方法来分析液滴内外的速度场。Cox<sup>[11]</sup>, Barth & Biesel & Acrivos<sup>[14]</sup>和 Rallison<sup>[15]</sup>都分别对 Taylor 的理论进行了修正。其中，Rallison 分析了线性剪切流场中准球形无惯性液滴的形变，提出以液滴中心为原点、随流坐标体系下的液滴表面形状

$$r = a\{1 + r^3 F: (1/r) + ^2[- 6/5 F:F + r^5 H: (1/r)] + O( ^2)\} \quad (10)$$

式中  $r$  为液滴表面到原点的距离， $F$  和  $H$  分别为一个二阶和四阶的无迹对称张量。Bentley &

Leal<sup>[16]</sup>较系统地验证了小形变理论，发现当粘度比  $\lambda > 0.05$  时液滴形变度  $D$  的理论预测值能与实验值很好地吻合并能准确预测液滴的破裂（图 5）。有趣的是当液滴实际形变较大而与只发生轻微形变的假设相去甚远时，小形变理论仍能给出令人满意的预测结果。

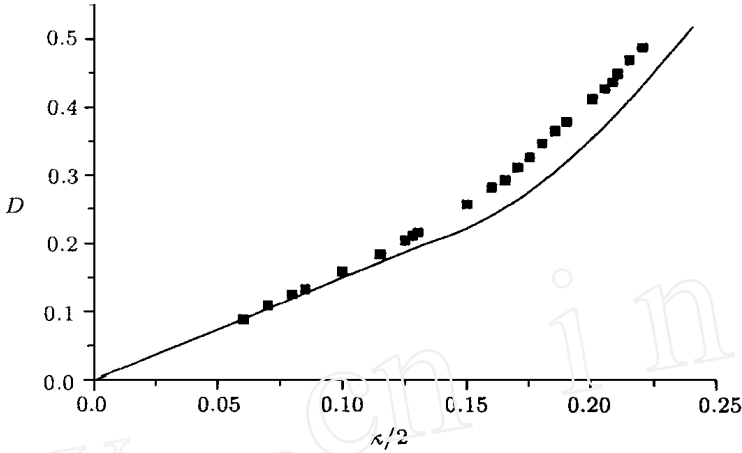


图 5 液滴形变度  $D$  理论预测曲线与实验值的比较 ( $\lambda = 0.118$ )

## 2.5 大形变理论 (Large Deformation Theory)<sup>[17-21]</sup>

当粘度比  $\lambda < 0.01$  时液滴将被拉伸成丝状，对于这种高度变形的液滴用小形变理论不能准确预测其形变和破裂。仍然是 Taylor 首先提出了大形变的分析方法，Buckmaster<sup>[17,18]</sup>和 Acrivos & Lo<sup>[19]</sup>对其进行了进一步的阐明。Acrivos & Lo 对一处于轴对称拉伸流场 ( $u_x = Gx$ ,  $u_r = -1/2 G_r$ ,  $u_\theta = 0$ ) 的低粘度液滴进行了分析。设液滴为丝状，横截面为圆形， $x$  轴建在其中心线上，则其界面方程为  $r = \frac{1}{GL} R(x)$ ，其中  $\frac{1}{GL}$  为丝状液滴的细长比。通过解液滴内外的蠕动方程得到液滴形状的表达式

$$R(x) = \frac{1}{8} \left\{ 1 + \left[ 21 - \left( \frac{8GL}{r5} \right)^{1/2} (1 - x^2) \right]^{1/2} \right\} \quad (11)$$

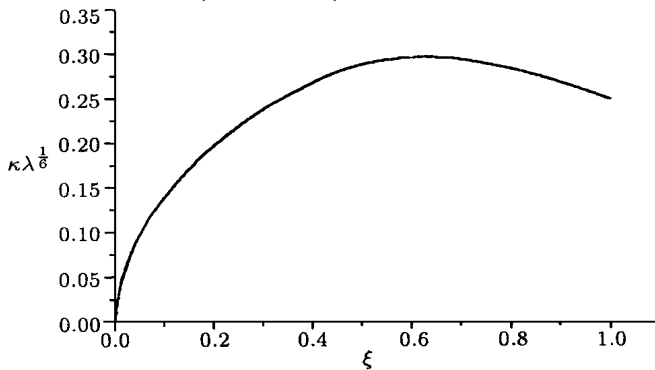


图 6 大形变理论中  $\kappa\lambda^{1/6}$  与  $\xi$  关系图

若液滴是不可压缩流体，则它的形变关系式为

$$\kappa\lambda^{1/6} = \frac{1}{5^{1/2}} \cdot \frac{1/2}{1 + 0.8 \xi^3} \quad (12)$$

式中  $\xi = L^{1/3}/a$  为无量纲长度。式 (11) 反映了  $\kappa\lambda^{1/6}$  与流场强度的关系。在图 6 中，当  $\xi = 0.630$  时曲线有最高点  $\kappa\lambda^{1/6} = 0.296$ ，该点为临界破裂点，即有  $\kappa\lambda^{1/6}_{crit} = 0.296$ 。Hinch &

Acivos<sup>[20]</sup>研究了平面双曲流中液滴的  $\text{crit}$  与  $\frac{U}{\nu}$  的关系, 得到  $\text{crit}^{1/6} = 0.290$ , 与大形变理论预测相符得很好, Bentley & Leal<sup>[16]</sup>的研究也表明  $\text{crit}$  与  $\frac{U}{\nu}$  关系的实验曲线与由大形变理论推得理论曲线  $\text{crit}^{1/6} = 0.290 / \frac{U}{\nu}^{1/2}$  相符 ( $\frac{U}{\nu}$  为流场参数).

## 2.6 Rayleigh & Tomotika 理论<sup>[22~27]</sup>

Taylor 从实验观察到, 某些悬浮在另一种液体中的孤立液滴在剪切流场中变成稳定的丝状物, 只有当流动停止时, 丝状物才发生破裂. Rayleigh 和 Tomotika 指出这种破裂是由于柱形丝状物的界面扰动所致, 丝状物不稳定性可由正弦畸变增长速率  $q$  来描述

$$q = \left( \frac{U}{\nu} \right)^{1/2} \frac{A}{2 R_0} \quad (13)$$

其中  $A$  是畸变波长,  $(\cos \frac{\pi x}{A}, \sin \frac{\pi x}{A})$  是一平面方程,  $R_0$  为丝状物初始半径 (图 7). 动力学的不稳定

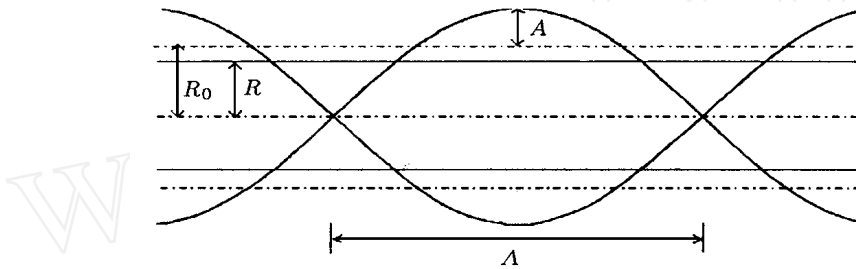


图 7 丝状物形变示意图

畸变波长  $A$  畸变振幅  $R_0$  丝状物初始半径

$$R = (R_0^2 - A^2/2)^{1/2} \text{ 为丝状物畸变平均半径}$$

性由导致丝状物破裂的最大主波长  $\lambda_m$  来表征.  $(\frac{U}{\nu}, \lambda_m)$  方程与粘度比有关, 在  $0.01 \leq \frac{U}{\nu} \leq 10$  时

$$\left( \frac{U}{\nu}, \lambda_m \right) = \exp \left[ -2.558 - 1.154 \log \frac{U}{\nu} + 0.03987 (\log \frac{U}{\nu})^2 + 0.0889 (\log \frac{U}{\nu})^3 + 0.01154 (\log \frac{U}{\nu})^4 \right] \quad (14)$$

畸变振幅  $A$  随时间  $t$  呈指数变化

$$A = A_0 \exp[qt] \quad (15)$$

其中  $A_0 = (21 k_B T) / (8 \pi \nu^{3/2})^{1/2}$ ,  $k_B$  是波尔兹曼常数,  $T$  是绝对温度. 丝状物破裂发生在  $A = R \cong 0.81 R_0$  时, 所需要的时间或其无量纲形式分别为

$$t_b = (1/q) \ln[0.81 R_0 / A_0] \quad (16)$$

$$\text{或 } t_b^* = t_b \frac{U}{\nu} = 2 [\ln(0.81 R_0 / A_0)] / \left( \frac{U}{\nu} \right)$$

因此  $t_b^*$  和  $\text{crit}$  为描述这种破裂过程的两个重要参数,  $\frac{U}{\nu} > \text{crit}$  为破裂的必要条件, 但同时破裂时间需满足  $t > t_b$ . 许多研究者<sup>[24~26]</sup>测量了破裂时间  $t_b$ , 结果表明  $t_b^*$  随着  $\frac{U}{\nu}$  增加及下降而下降, 其经验公式为

$$t_b^* = 84 \left( \frac{U}{\nu} \right)^{0.345} \text{crit}^{-0.559} \quad (17)$$

Taylor 和 Tomotika 都指出丝状物形变破裂机理对于乳液形成的重要性. 实际上, 后期的研究也表明, 这一机理同样能描述许多共混体系中的分散相液滴的形变和破裂. 对于牛顿体系, 当  $\frac{U}{\nu} < 0.1$  时, 液滴不发生形变; 当  $0.1 < \frac{U}{\nu} < 1$  时, 液滴发生形变但不会破裂; 当  $1 < \frac{U}{\nu} < 4$  时, 液滴发生形变并破裂为两相同小液滴; 当  $\frac{U}{\nu} > 4$  时, 液滴形变为稳定的纤维状<sup>[27]</sup>.

上述几种理论均只严格适用于牛顿体系，即牛顿型液滴悬浮于另一种牛顿型介质中的情况。而乳液混合及聚合物共混所涉及的体系一般为粘弹性体系，即牛顿型液滴悬浮于另一种粘弹性介质中，或粘弹性液滴悬浮于牛顿型介质中乃至粘弹性液滴悬浮于另一种粘弹性介质中。实验研究表明，弹性对液滴形变的影响是重要的，一些研究者从不同的角度对理论进行了修正。

### 2.7 Vanoene 理论<sup>[28]</sup>

对于液滴和介质均为粘弹性的体系，Vanoene<sup>[28]</sup>指出除粘度比和平衡界面张力外，液体的弹性对液滴的变形起着重要的作用。Vanoene 认为，在 Cox 理论中参数  $\nu_{12}$  和  $\nu_{21}$  一起控制液滴的形变，而粘度只表征流变特性，它与材料的弹性特性无关，只决定粘性力的大小，因此弹性只有通过参数  $\nu_{12}$  影响液滴的形变。Vanoene 从热力学角度出发，根据形变液滴自由能的变化，导出了动态界面张力的表达式

$$\sigma_{12} = \sigma_{12}^0 + (d/12) [(\sigma_{11} - \sigma_{22})_d - (\sigma_{11} - \sigma_{22})_c] \quad (18)$$

其中  $\sigma_{12}^0$  为静态界面张力， $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_i$  为液滴 ( $i = d$ ) 和介质 ( $i = c$ ) 的第一法向应力差。当  $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_d > (\sigma_{11} - \sigma_{22})_c$  时  $\sigma_{12} > \sigma_{12}^0$ ，分散相液滴的弹性有稳定液滴的作用，且分散相的第一法向应力差越大时，液滴越稳定。当  $(\sigma_{11} - \sigma_{22})_d < (\sigma_{11} - \sigma_{22})_c$  时  $\sigma_{12} < \sigma_{12}^0$ ，流动加强了形变作用。Vanoene 以及 Elmendorp & Maalcke<sup>[29]</sup> (图 8) 的部分实验研究都证实了 Vanoene 理论。但若介质的第一法向应力差较大于液滴的第一法向应力差且液滴较大时， $\nu_{12}$  可能为负值，这是不合理的。Elmendorp 和 Maalcke<sup>[29]</sup>、Levitt 等<sup>[30]</sup>都观察到在根据 Vanoene 理论计算得到的  $\nu_{12}$  为负值的情况下液滴仍能保持稳定。显然 Vanoene 理论的应用有一定的局限性。

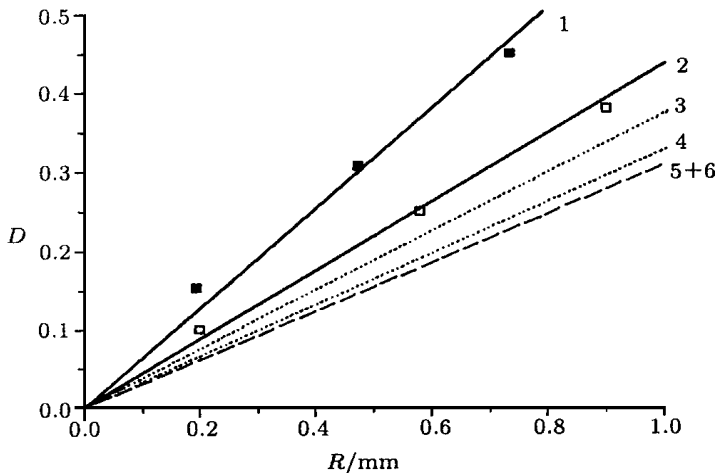


图 8 不同粒径的牛顿型液滴悬浮于粘弹性介质中形变预测值与实验值比较  
1, 2 实验值 3, 4 Vanoene 理论 5, 6 Cox 理论

### 2.8 Chin & Han 理论<sup>[31]</sup>

Chin & Han 研究了悬浮于另一种粘弹性介质中的粘弹性液滴在稳态拉伸流动中的形变。他们采用扰动法 (Perturbation Technique) 得到了液滴形状的预测式

$$r = 1 + \frac{2(19 + 16)}{16 + 16} P_2(\cos \theta) + \left[ \frac{2(19 + 16)}{16 + 16} \right. \\ \left. \left[ \frac{9^2 - 8 + 12}{28(\theta + 1)^2} P_4(\cos \theta) + \frac{111 + 96}{126(\theta + 1)} + \frac{e}{0} \frac{E}{2} [Z_1 \cos(\theta) + Z_2 \cos(\theta)] \right] \right] \quad (19)$$

式中  $P_n(\cos \theta)$  为  $n$  阶 Legendre 多项式， $Z_1$  和  $Z_2$  为体系参数， $e$  为材料弹性常数， $\dot{\epsilon}$  为拉伸速

率， $\eta_0$  为介质零剪切粘度。

图 9 为根据式 (19) 计算的不同  $\lambda$  值时液滴形变度  $D$  与粘度比  $\kappa$  的关系。可以看到，当  $\kappa < 0.1$  时， $D$  随  $\lambda$  的增加而下降，而当  $\kappa > 0.1$  时， $D$  随  $\lambda$  的增加而缓慢上升。Chin & Han 本人的实验验证了这一结论。

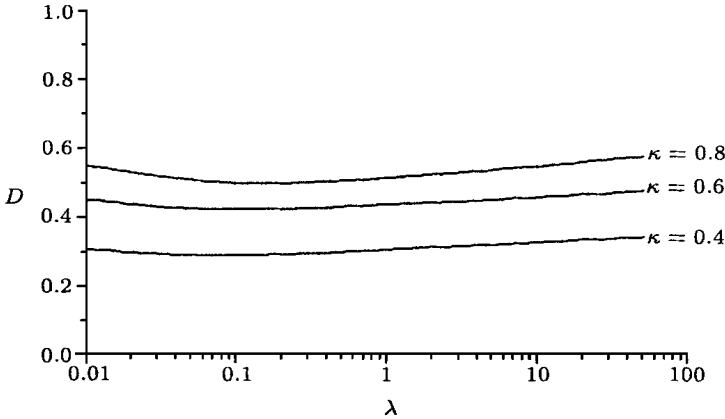


图 9 稳态拉伸流动中的液滴形变的理论预测

## 2.9 粘性力传递模型<sup>[32~35]</sup>

Elmendorp<sup>[29]</sup>通过在分散相液滴中置入示踪颗粒的方法，发现在简单剪切流场中分散相液滴内部的流线为一系列共焦椭圆。张洪斌和周持兴<sup>[32]</sup>对分散相液滴内部的微流场进行了分析，认为分散相液滴内部局部剪切速率不同于外流场宏观剪切速率，导出的分散相内部剪切速率为

$$\dot{\gamma}_d = \frac{\sqrt{2}}{8 T_c} \cdot \frac{(a_i^2 - b_i^2)}{(b_i^2 \cos^2 \theta + a_i^2 \sin^2 \theta)^2} \cdot \sqrt{17(a_i^4 + b_i^4) - 2a_i^2 b_i^2 + 4(a_i^4 - b_i^4)[\cos(6\theta) - 5\cos(2\theta)] - (a_i^2 - b_i^2)^2 \cos(8\theta)} \quad (20)$$

式中  $T_c = 4(\kappa + 1) [\dot{\gamma}_c \sqrt{(\kappa + 2)}]$  为循环周期， $\dot{\gamma}_c$  为连续相剪切速率， $\kappa$  为粘度比， $a_i$ 、 $b_i$  分别为共焦椭圆流线的长、短半轴， $\theta$  为位相角。根据式 (19) 得到的分散相液滴内部平均剪切速率的经验计算式为

$$\dot{\gamma}_d = b \dot{\gamma}_c \quad (21)$$

式中粘度比  $\kappa$  的指数  $b$  为一常数，对于不同的剪切速率  $\dot{\gamma}_c$  及粘度比  $\kappa$ ， $b$  的取值分别为：0.95、0.086 和 0.447。根据式 (20) 可知，分散相液滴界面平均剪切速率随连续相剪切速率的增加（可看作流场强度的增加）而增大，随界面张力系数增加而增大（即随粒径  $R$  增加而增大，随界面张力  $\sigma$  增加而减小），这与分散相液滴形变的实验研究结果相符合<sup>[8~11,14,15]</sup>。特别地，当两相粘度相同 ( $\kappa = 1$ )，且分散相液滴所受粘性力与界面张力相等 ( $\beta = 1$ ) 时，分散相液滴内部平均剪切速率与连续相剪切速率相等。

考虑在分散相液滴界面，其内侧所受平均粘性力为  $\dot{\gamma}_{in}$ ，外侧所受粘性力为  $\dot{\gamma}_c$ 。定义  $\eta_{12}$  为粘性力传递因子

$$\eta_{12} = \frac{\dot{\gamma}_{in}}{\dot{\gamma}_c} = \kappa^{1+b} \quad (22)$$

分散相液滴界面所受局部粘性力的大小更能直接反映外部流场对分散相微流场及其形变的影响。由式 (22)，当  $\kappa$  很小时 ( $\kappa \ll 1$ )，粘性力传递因子  $\eta_{12}$  也很小，表明分散相液滴难以发



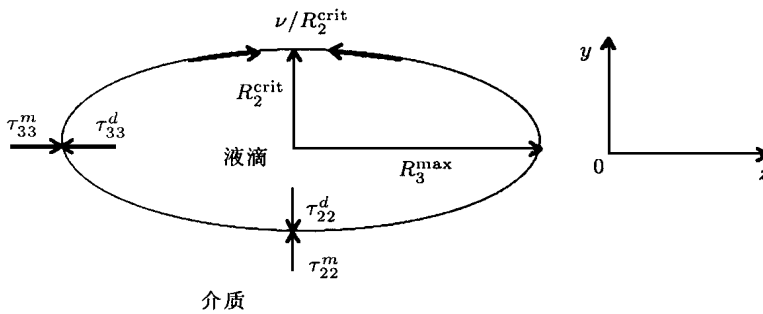
生形变和破裂；当  $\nu$  不太大时， $R_2$  随  $\nu$  增加而增大，表明分散相液滴易于形变和破裂，而在  $\nu$  较大时 ( $\nu \gg 1$ )， $R_2$  几乎不随  $\nu$  变化，预示着分散相液滴的形变与  $\nu$  无关，分散相液滴难以破裂。

分散相液滴界面上粘性力的传递影响着分散相液滴的形变和破裂。粘性力传递因子  $\nu$  将  $\nu$  和  $\nu$  有机地联系起来，既体现了  $\nu$  和  $\nu$  对形变的影响，本身也有明确的物理意义。

### 2.10 带状形变理论<sup>[30]</sup>

以往对液滴形变研究采用的是平行板或双圆筒 (Couette) 装置，其观测面为流动方向 ( $x$  轴) 与速度梯度方向 ( $y$  轴) 所决定的平面 ( $xoy$ )。换句话说，观测的是液滴在  $x$  轴方向和  $y$  轴方向的形变，而在  $z$  轴方向少有观察。通常认为当液滴形变达稳态时，由于界面张力的作用， $z$  轴方向与  $y$  轴方向的形变是一致的，即发生所谓的仿射形变。

Levitt 和 Macosko 等人<sup>[30]</sup>采用双圆盘装置，观测了熔融态高分子粘弹体系中分散相液滴形变与剪切应变的关系。与以往研究中采用的平行板或双圆筒 (Couette) 装置不同的是，这种装置的观测平面是  $xoz$  平面。Levitt 和 Macosko 等通过对分散相液滴在  $z$  轴方向形变的观测发现：根据两相粘度比，特别是弹性比的不同，分散相液滴在  $z$  轴方向上可以不发生形变，而当粘度比  $< 1$ ，弹性比  $< 2$  时，反而产生形变增宽现象。他们认为这种形变源于液滴和介质的第二法向应力 ( $\tau_{22}^d$ ) 和第三法向应力 ( $\tau_{33}^d$ ) 的共同作用。在应力平衡时 (图 10)，存在关系式



焦椭圆

介质

共

图 10 液滴发生最大增宽形变时应力平衡图

$$\tau_{11}^d - P^d + \left\{ \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \right. = - P^m + \tau_{11}^m \quad (23)$$

$$\tau_{22}^d - P^d + \left\{ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_3} \right. = - P^m + \tau_{22}^m \quad (24)$$

$$\tau_{33}^d - P^d + \left\{ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right. = - P^m + \tau_{33}^m \quad (25)$$

在  $z$  轴方向最大增宽形变点，有：

$$\frac{1}{R_2^{\text{crit}}} = (\tau_{22}^d - \tau_{33}^d) - (\tau_{22}^m - \tau_{33}^m) = N_2^d - N_2^m \quad (26)$$

由于  $N_2 = 4N_1/7$ ，且剪切速率较小时， $N_1 = 2G$ ， $G$  为弹性模量，可得

$$\frac{1}{R_2^{\text{crit}}} = \frac{4}{7} (G_m - G_d) \quad (27)$$

式 (27) 的理论预测曲线和实验值的比较见图 11。可以看出，液滴发生最大增宽形变时形变增宽度 ( $R_3^{\text{max}}/R_0$ ， $R_0$  为液滴初始粒径) 随介质弹性的增强、液滴弹性的减弱而增大。

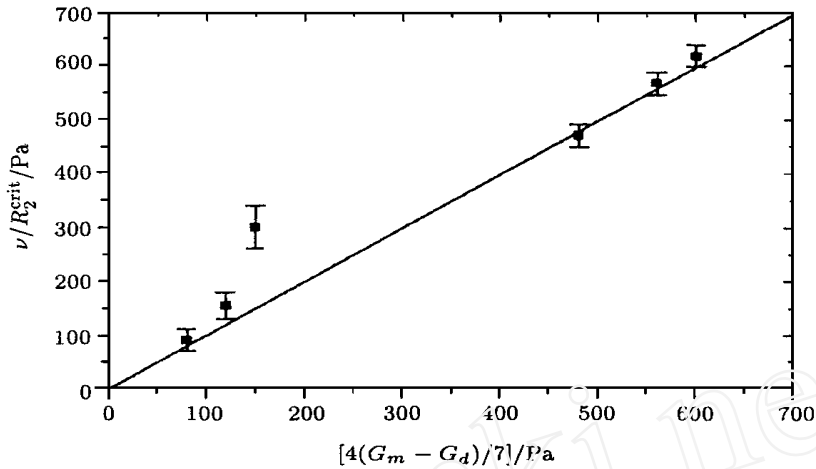


图 11 液滴发生最大增宽形变时界面力  $\nu / R_2^{\text{crit}}$  与介质和液滴弹性模量的关系

Levitt 和 Macosko 等人关于剪切流场中液滴增宽形变的研究揭示了弹性对形变的作用, 更重要的是, 他们的研究具有重要的实际应用价值。一方面, 其研究体系为熔融态的粘弹性体系, 而前人绝大多数的研究体系限于室温下的牛顿体系, 这与实际共混加工体系和条件相差甚远; 另一方面, 鉴于阻隔性、气密性、抗静电性高分子共混材料要求分散相以层状分布, 因此这一研究对于制备这类高性能的材料提供了理论依据, 有可能通过形态控制制得分散相在连续相中不仅仅以层状分布, 而且分散相本身是带状的共混材料。比之一般的分散相层状分布材料, 抗渗透性可大大提高。

总的来说, 对分散相液滴的形变, 从实验到理论的研究结果表明, 其主要影响因素有: 共混物两相的粘度比、弹性比、动态界面张力、临界界面张力系数, 组成、外流场形式及其强度。一般认为, 牛顿体系流体受简单剪切时, 若  $0.3 < \lambda < 1.5$ , 液滴最容易破裂, 若  $\lambda \geq 3.8$ , 液滴只被拉长但不会破裂, 而粘弹性液滴形变和破裂较牛顿型液滴困难。不同类型的流场对液滴破裂作用不同, 液滴在拉伸流中比在剪切流中容易变形与破裂。

### 3 结束语

椭球状形变 (图 1) 和丝状形变 (图 7) 是液滴在流场中发生形变的两种主要形式。在液滴形变的理论模型中, Taylor 和 Rayleigh & Tomotika 的理论占有重要的地位。特别地, Taylor 作为液滴形变研究工作的开创者, 其理论和实验观测方法均对后来的研究产生了重大影响, 其后发展起来的模型大都建立在 Taylor 的工作基础之上。

虽然迄今已对影响液滴形变的因素及其相互关系有了一定了解, 但为了建立完整描述液滴形变的理论模型, 尚需解决如下几个问题:

- (1) 界面层对液滴形变的影响: 分散相和连续相通过相界面发生分子迁移、互穿, 形成界面层。界面层的结构和性能与两相均有不同, 必然影响分散相液滴的形变;
- (2) 微观分子形变对液滴形变的影响: 两相流中, 由于分散相液滴对流场的微扰作用, 液滴本身不同位置所受局部粘性力有差异, 这导致分子有不同的拉伸和取向。微观分子形变与宏观液滴形变的相互关系尚不清楚;
- (3) 液滴之间的相互作用对液滴形变的影响: 实验表明<sup>[36]</sup>, 当分散相体积分数为 0.5% 时, 就必须考虑液滴由于相互碰撞而可能产生的凝聚效应。通常共混物分散相的体积分数都很

大于 0.5 %。凝聚，特别是动态凝聚过程对液滴的形变、分散相的形态有直接的影响；

(4) 液滴和连续相悬浮介质之间相互作用对液滴形变的影响：在相界面上，若存在浓度梯度、温度梯度、电荷或化学反应，均会引起界面张力的改变，使界面发生扰动现象。界面扰动产生相间的相互作用，并对相间质量、动量和能量传递、化学反应和压降产生较大的影响，进而影响液滴的形变。这方面的研究尚少见。

此外，对共混这一动态过程，力学作用起着促使液滴形变的主导作用，联系到聚合物共混物又是内部结构复杂、各向异性的粘弹流体<sup>[5]</sup>，因而液滴形变理论的进一步深化还依赖于聚合物材料学与力学诸学科的深层次结合。

## 参 考 文 献

- 1 曼森 J A, 斯珀林 L H. 聚合物共混物及复合材料. 汤华远, 李世荣, 郑倩瑜译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 49~76
- 2 韩 C D. 聚合物加工流变学. 徐僮, 吴大成等译. 北京: 科学出版社, 1985. 193~222
- 3 塔德莫尔 Z, 戈戈斯 C G. 聚合物加工原理. 耿孝正, 阎琦, 许澍华译. 北京: 化学工业出版社, 1990. 216~237
- 4 国家自然科学基金委员会. 高分子材料科学. 北京: 科学出版社, 1994. 50~65
- 5 周持兴. 高分子熔体的各向异性内部结构流变模型. 高分子材料科学与工程. 1997, 5: 6~11
- 6 Rumscheidt F D, Mason S G. Particle motions in sheared suspensions, xii: deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. *J Colloid Sci*, 1961, 16: 238~261
- 7 Han C D. Multi - Phase Flow in Polymer Processing. New York: Academic Press, 1981. 149~256
- 8 Utracki L A, Shi Z H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin - screw extruder. Part I: droplet dispersion and coalescence —— a review. *Polym Eng Sci*, 1992, 32 (24): 1824~1833
- 9 Taylor G I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc Ror Soc*, 1932, A138: 41~48
- 10 Taylor G I. The formation emulsions in definable fields of flow. *Proc Ror Soc*, 1934, A146: 501~523
- 11 Cox R G. The Deformation of a drop in a general time - dependent fluid flow. *J Fluid Mech*, 1969, 37 (3): 601~623
- 12 Choi S J, Schowalter W R. Rheological properties of nondilute suspensions of deformable particles. *Phys Fluids*, 1975, 18: 420~427
- 13 Torza S, Cox R G, Mason S G. Particle motions in sheared suspensions: transient and steady deformation and burst of liquid drops. *J Colloid Interface Sci*, 1972, 38: 395~411
- 14 Barths s - Biesel D, Acrivos A. Deformation and burst of a liquid droplet freely suspended in linear shear field. *J Fluid Mech*, 1973, 61: 1~21
- 15 Rallison J M. A Note on the time - dependent deformation of a viscous drop which is almost spherical. *J Fluid Mech*, 1980, 98: 625~633
- 16 Bentley B J, Leal L G. An Experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two - dimensional linear flow. *J Fluid Mech*, 1986, 167: 241~283
- 17 Buckmaster B J. Pointed bubbles in slow viscous flow. *J Fluid Mech*, 1972, 55: 385~400
- 18 Buckmaster B J. The burst of pointed drops in slow viscous flow. *J Appl Mech*, 1973, 40: 18~24
- 19 Acrivos A, Lo T S. Deformation and breakup of a single slender drop in an extensional flow. *J Fluid Mech*, 1978, 86: 641~672
- 20 Hinch E J, Acrivos A. Steady of long slender droplets in two - dimensional straining motion. *J Fluid Mech*, 1979, 91: 401~414
- 21 Hinch E J, Acrivos A. Long slender drops in a shear flow. *J Fluid Mech*, 1980, 98: 305~328
- 22 Tomotika S. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proc R Soc*, 1935, A150: 322~337
- 23 Tomotika S. Breaking up of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate. *Proc R Soc*, 1936, A153: 302~319
- 24 Grace H P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem Eng Commun*, 1982, 14: 225~277
- 25 Elemans P H M, Janssen J M H, Meijer H E M. The breaking thread method: the measurement of interfacial tension in polymer systems. *J Rheol*, 1990, 34: 1311~1325
- 26 Janssen J M H. Dynamics of liquid - liquid mixing. PhD Thesis. The Netherlands: Eindhoven University of Technology, 1993. 19~24
- 27 Huneault M A, Shi Z H, Utracki L A. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin -

- screw extruder. Part IV: a new computational model with coalescence. *Polym Eng Sci*, 1995, 35: 115~127
- 28 Vanoene H. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. *J Coll Interf Sci*, 1972, 40: 448~467
- 29 Elmendorf J J, Maalcke R J. A study on polymer blending microrheology: Part I. *Polym Eng Sci*, 1985, 25 (16): 1041~1047
- 30 Levitt L, Macosko C W, Pearson S D. Influence of normal stress difference on polymer drop deformation. *Polym Eng Sci*, 1996, 36 (12): 1647~1655
- 31 Chin H B, Han C D. Studies on droplet Deformation and Breakup. *J Rheol*, 1979, 23: 557~590
- 32 张洪斌, 周持兴, 张之涵. 简单剪切流场中高聚物分散相液滴的形变. 见: 金日光编. 流变学进展, 第五届全国流变学学术会议, 北京, 1996年11月27~30日. 北京: 化学工业出版社, 1996. 269~271
- 33 周持兴, 张洪斌. 共混聚合物海-岛结构动力学的研究. 见: 金日光编. 流变学进展, 第五届全国流变学学术会议, 北京, 1996年11月27~30日. 北京: 化学工业出版社, 1996. 277~279
- 34 Zhou Chixin, Zhang Hongbin. Modeling microstructure development of polymer blends in flow field. In: Akiyama S, Takemura K, Qi Z N eds. Proceeding of Japan - China Seminar on Advances Engineering Plastic, Polymer Alloys and Composites. Oct. 8~9, 1996. Tokyo, Japan, 1996. 1~7
- 35 张洪斌, 周持兴. 高聚物两相共混物分散相微流场分析及其剪切速率计算. 上海交通大学学报. 待发表
- 36 Elmendorf J J, Van der Vegt A K. A study on polymer microrheology: Part IV. The influence of coalescence in blend morphology origination. *Polym Eng Sci*, 1986, 26: 1332~1338

## THEORETICAL MODELS OF DROPLET DEFORMATION FOR POLYMER BLEND SYSTEMS IN FLOW FIELDS

Zhang Hongbin      Zhou Chixing

Polymeric Materials Research Institute, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240

**Abstract** For two - phase polymer blending systems, the development of theoretical models on the deformation of Newtonian (or viscoelastical) droplet suspended in another Newtonian (viscoelastical) medium is discussed. The dominating factors which influence the droplet deformation include composition, viscosity and elasticity ratios, dynamic interfacial tension, critical capillary number, and flow field type and its intensity. For the systems in which both of the two phases are Newtonian liquids, the theoretical predictions are consistent with the experiments, whereas for the systems in which the two phases (or one of the two phases) are viscoelastical liquids, the deformation studies become very complicated due to the influence of elasticity, and the theoretical model should be improved. In order to establish a more pertinent theoretical model of droplet deformation, it is essential to study the interface layer, microscopic molecular deformation, interaction between droplets and between droplet and continuous phase media and its effect on droplet deformation.

**Key words** Newtonian liquid, viscoelastical liquid, polymer blend, deformation, theoretical model, flow field