

**OSCILLATORY SHEAR INDUCED DROPLET DEFORMATION AND
BREAKUP IN IMMISCIBLE POLYMER BLENDS**



Vitsarut Janpaen

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005
ISBN 974-993-729-5

Thesis Title: Oscillatory Shear Induced Droplet Deformation and Breakup
in Immiscible Polymer Blends
By: Vitsarut Janpaen
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Prof. Ronald G. Larson
Prof. Alexander M. Jamieson

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet.
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Anuvat Sirivat
.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Ronald G. Larson
.....
(Prof. Ronald G. Larson)

Alexander M. Jamieson
.....
(Prof. Alexander M. Jamieson)

Sujitra Wongkasemjit
.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

M. Nithitanakul
.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

บทคัดย่อ

วิศรุจน์ จันแป้น : การเปลี่ยนแปลงรูปร่างและการฉีกขาดของอนุภาคทรงกลมในพอลิเมอร์ผสมแบบไม่เข้ากันภายใต้การไหลกลับไปกลับมาแบบแรงเฉือน (Oscillatory Shear Induced Droplet Deformation and Breakup in Immiscible Polymer Blends)
 อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ ศ. ดร. โรนัลด์ จี ลาร์สัน และ ศ. ดร. อเล็กเซนเดอร์ เอ็ม เจมิสัน 109 หน้า ISBN 974-993-729-5

งานวิจัยนี้ศึกษาอนุภาคทรงกลมในพอลิเมอร์ผสมแบบไม่เข้ากันภายใต้การไหลกลับไปกลับมาแบบเฉือน พอลิเมอร์ผสมในที่นี้ประกอบด้วย พอลิবিวตาไดอินเป็นเฟสกระจายตัว และพอลิไคเมทิลไซลอคเซนเป็นเฟสต่อเนื่อง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคทรงกลมเกิดขึ้นได้จากอนุกรมกำเนิดแรงเฉือนแบบไซและสามารถสังเกตได้โดยใช้กล้องไมโครสโคป การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ขนาดของแกนหลัก และ ขนาดของแกนรอง ของอนุภาคทรงกลมสามารถวัดได้จากลำดับภาพในช่วงเวลาหนึ่ง ตัวแปรของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างนี้ถูกวัดเป็นฟังก์ชันของเวลา แรงเฉือน ความถี่ สัดส่วนของค่าสโตเรจมอดูลัส และ สัดส่วนของค่าลอสสมอดูลัส และจากค่าของตัวแปรการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อเวลาที่เปลี่ยนไป เราสามารถนิยาม แอมพลิจูดของตัวแปรเหล่านี้ได้ นั่นคือผลต่างระหว่างค่ามากที่สุดกับค่าน้อยที่สุดใน 1 รอบ ของการสั่นหารด้วย 2 ค่าของแอมพลิจูดนี้เมื่อนำมาวิเคราะห์ จะพบว่า แอมพลิจูดจะมีค่ามากขึ้น ตามค่าคาบิลารีที่มากขึ้น และนอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลอันเนื่องมาจากอัตราส่วนความหนืดของเฟสกระจายตัวต่อเฟสต่อเนื่อง อัตราส่วนของเวลาที่ใช้ในการคืนรูปต่อเวลาใน 1 รอบการสั่น และผลจากความยืดหยุ่นของอนุภาคทรงกลม

ABSTRACT

4672014063: Polymer Science Program

Vitsarut Janpaen: Oscillatory Shear Induced Droplet Deformation and Breakup in Immiscible Polymer Blends

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Prof. Ronald G. Larson and Prof. Alexander M. Jamieson 109 pp. ISBN 974-993-729-5

Keywords: Polymer blends/ Blend morphology/ Droplet deformation

Droplets in polybutadiene/polydimethylsiloxane blends under oscillatory shear flow were observed using an optical flow cell. The apparent major axes, the minor axes, and the deformation of the droplets were measured from the time series of images. These deformation parameters were measured as functions of time, strain, frequency, G' ratio, and G'' ratio. From the time series of the deformation parameters, it was possible to define deformation amplitudes, as the difference between the maximum and minimum values divided by two. The amplitudes of the deformation parameters increase linearly with capillary number, the ratio between the viscous force and the interfacial tension force. The amplitudes also increase with decreasing time scale ratio, i.e. within the droplet relaxation time scale and the oscillatory time scale. The effects of viscosity and elasticity are also reported.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to gratefully thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where the author has gained invaluable knowledge in the Polymer Science program and the author greatly appreciates all professors who have tendered knowledge to him at this college.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author would like to acknowledge Assoc. Prof. Anuvat Sirivat who not only provided financial support throughout this research work, but also gave intensive suggestions, invaluable guidances, and revisions of the thesis book and the manuscript as well.

The author would like to gratefully acknowledge his U.S. advisor, Prof. Ronald G. Larson and Prof. Alexander M. Jamieson for their guidance and encouragement during the course of this work. The author would like to sincerely thank all the staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their assistance and in helping the author to use the research facilities.

Furthermore, the author wishes to extend appreciation to General Electric International Operations Company Inc. and Chemical Innovation for the supports of the raw materials used throughout this work.

In addition, the author would like to give a special thank to Ms. Datchanee Chotpattananont, Ms. Siriluck Suksamranchit, Mr. Piyanooth Hiumtup, and all of his friends for their helpful suggestions, cheerfulness, encouragement and entertainment.

Last but not least, extreme appreciation is to the author family for their love, understanding, inspiration and continuous encouragement during the author studies and accomplishes this thesis work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE SURVEY	 4
 III EXPERIMENTAL	 9
 IV OSCILLATORY SHEAR INDUCED DROP DEFORMATION AND BREAKUP IN IMMISCIBLE POLYMER BLENDS	 16
Synopsis	16
Introduction	17
Experimental	21
Results and Discussion	25
Conclusions	29
Acknowledgements	30
References	30
 CHAPTER	 PAGE

V	CONCLUSIONS	45
	REFERENCES	46
	APPENDICES	48
	Appendix A Rheological properties of the samples	48
	Appendix B Relaxation experiment of the blend components	52
	Appendix C Characteristic relaxation time of droplet	67
	Appendix D Physical properties of the blend components	69
	Appendix E Deformation parameters of deformed droplet	61
	Appendix F Amplitude of deformation parameters of deformed droplet	121
	CURRICULUM VITAE	124

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Polymer used	9
3.2	Polymer blend systems	9
3.3	Effect of viscosity ratio	11
3.4	Effect of time scale ratio ($\tau_r = \tau_{rel}/\tau_{osc}$)	11
3.5	Effect of elasticity	11
CHAPTER IV		
1	Polymer used	33
2	Effect of viscosity ratio	33
3	Effect of time scale ratio ($\tau_r = \tau_{rel}/\tau_{osc}$)	33
4	Effect of elasticity	33

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER III	
3.1 Schematic drawing of a single drop observed from the “side” and “top” view by optical microscopy, a and b: the long and short axes of the droplet in the flow-gradient plane, a* : the a axis projected into the flow direction and c: the principal axis in the radial direction.	13
CHAPTER IV	
1.1 G' vs. frequency at different temperatures: (a) Dispersed phase (pure PBd and 0.05% high Mw PBd sol ^B) using strain = 80% at frequency 0.1-1 rad/s and strain = 20 % at frequency 1-100 rad/s; (b) Matrix phase (PDMS 30M) using strain = 80% at frequency 0.1-1 rad/s and strain = 20 % at frequency 1-100 rad/s.	34
1.2 G'' vs. frequency at different temperatures : (a) Dispersed phase (pure PBd and 0.05% high Mw PBd sol ^B) using strain = 80% at frequency 0.1-1 rad/s and strain = 20 % at frequency 1-100 rad/s ; (b) Matrix phase (PDMS 30M) using strain = 80% at frequency 0.1-1 rad/s and strain = 20 % at frequency 1-100 rad/s.	35
1.3 (a) G' _r at different temperatures (b) G'' _r at different temperatures.	36
2 Droplet under shear at strain = 70 %, frequency = 0.1 Hz, G'' _r = 1, τ _r = 1, T = 33 °C, d _o ~ 200 μm and gap 2,200 μm	

FIGURE	PAGE
,at magnification 40X at various times in one cycle.	37
CHAPTER IV	
3 Deformation parameter vs. time at strain 70%, frequency 0.1 Hz, $\tau_r = 0.2$, $G''_r = 1$, $d_o = 200 \mu\text{m}$, gap = 2200 μm : a) a^* vs. time; b) c vs. time; c) Def^* vs. time.	38
4 Amplitude of deformation parameters vs. Ca_m @ $\tau_r = 0.2$, $d_o \sim 200 \mu\text{m}$, gap = 2,200 μm : T = 67 °C, $G''_r = 0.16$, $G'_r = 0.12$, $\text{Re}_{\text{osc}} = 7.36 \cdot 10^{-6}$; T = 33 °C, $G''_r = 1.0$, $G'_r = 1.0$, $\text{Re}_{\text{osc}} = 6.081 \cdot 10^{-8}$; T = 20 °C, $G''_r = 3.0$, $G'_r = 3.0$, $\text{Re}_{\text{osc}} = 2.65 \cdot 10^{-10}$; distance of drop from the center of plate = 6.87 mm. a) δa^* vs. Ca_m ; b) δc vs. Ca_m ; c) δDef^* vs. Ca_m .	39
5 Amplitude of deformation parameters vs. Ca_m at T = 33 °C, $d_o = 200 \mu\text{m}$, gap = 2,200 μm : frequency = 0.1 Hz, $G''_r = 1$, $\text{Re}_{\text{osc}} = 2.0186 \cdot 10^{-8}$; frequency = 0.3 Hz, $G''_r = 1$, $\text{Re}_{\text{osc}} = 6.081 \cdot 10^{-8}$; frequency = 0.5 Hz, $G''_r = 1$, $\text{Re}_{\text{osc}} = 1.015 \cdot 10^{-7}$, distance of drop from the center of plate = 6.87 mm : a) δa^* vs. Ca_m ; b) δc vs. Ca_m ; c) δDef^* vs. Ca_m .	40
6 Amplitudes of deformation parameters vs. Ca_m at $G''_r = 1$, $\tau_r = 0.2$, $d_o \sim 200 \mu\text{m}$, gap = 2200 μm : of pure PBd/PDMS, T = 33 °C, freq. = 0.1 Hz, $\text{Re}_{\text{osc}} = 2.0186 \cdot 10^{-8}$; 0.02 % high Mw PBd sol ⁿ /PDMS, T = 27 °C, freq. = 0.099 Hz, $\text{Re}_{\text{osc}} = 2.3745 \cdot 10^{-8}$ and 0.05% high Mw PBd sol ⁿ /PDMS, 25°C, freq. = 0.1 Hz, $\text{Re}_{\text{osc}} = 2.7658 \cdot 10^{-8}$: a) δa^* vs. Ca_m ; b) δc vs. Ca_m ; c) δDef^* vs. Ca_m .	41

- 7 Droplet breakup under shear at strain = 558 %, frequency = 0.05 Hz, $G''_r = 0.16$, $\tau_r = 0.029$, $T = 33$ °C, $d_o \sim 150$ μm and gap 2,200 μm , and at magnification 40x. 42
- 8 Droplet breakup under shear at strain = 545 %, frequency = 0.1 Hz, $G''_r = 0.16$, $\tau_r = 0.0585$, $T = 67$ °C, $d_o \sim 150$ μm and gap 2,200 μm , and at magnification 40x. 43
- 9 Critical capillary number vs. τ_r of PBd/PDMS at $T = 67$ °C, $G''_r = 0.16$ $d_o \approx 150$ μm , gap = 2,200 μm : frequency = 0.05 Hz, $\tau_r = 0.029$; frequency = 0.1 Hz, $\tau_r = 0.0585$; frequency = 0.5 Hz, $\tau_r = 0.08775$. 44