

**EFFECT OF DROPLET-PHASE ELASTICITY ON DROPLET BEHAVIOR
AND MORPHOLOGY OF IMMISCIBLE BLENDS**



Mr. Wanchai Lerdwijitjarud

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2003

ISBN 974-13-2464-2

I 21610627

31 11. 2550

Thesis Title: Effect of Droplet-Phase Elasticity on Droplet Behavior and Morphology of Immiscible Blends
By: Wanchai Lerdwijitjarud
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Prof. Ronald G. Larson

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

K. Bunyakiat.
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet.
..... (Chairperson)
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

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

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

Manit Nithitanakul
.....
(Dr. Manit Nithitanakul)

Wanchai Thongpin
.....
(Dr. Chanchai Thongpin)

บทคัดย่อ

วันชัย เลิศวิจิตรจรัส: อิทธิพลของความยืดหยุ่นของเฟสอนุภาคทรงกลมที่มีต่อ พฤติกรรมของอนุภาคทรงกลมและลักษณะโครงสร้างของระบบของเหลวผสมแบบไม่เข้ากัน (Effect of Droplet-Phase Elasticity on Droplet Behavior and Morphology of Immiscible Blends) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร. โรนัลด์ จี ลาร์สัน และ รศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 132 หน้า ISBN 974-13-2464-2

งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของความยืดหยุ่นของเฟสกระจายตัว ที่มีต่อพฤติกรรมของอนุภาคทรงกลมและโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมแบบไม่เข้ากันภายใต้การไหลแบบเฉือน พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ศึกษาประกอบด้วยระบบของผสมของของไหลแบบ “Boger” และ ระบบของผสมของพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงหลอมเหลว สำหรับพอลิเมอร์ผสมของของไหลแบบ “Boger” ประกอบด้วย ของไหล “Boger” ของพอลิবিටාඩိုอินเป็นเฟสกระจายตัว และ พอลิไดเมทิล ซิคลอกเซนเป็นเฟสต่อเนื่องนั้น อิทธิพลของความยืดหยุ่นของเฟสกระจายตัวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างแบบสมดุขของอนุภาคทรงกลมโคเดเดี่ยว และ การแตกตัวของอนุภาคทรงกลมแบบ โคเดเดี่ยวภายใต้การไหลแบบเฉือนได้รับการศึกษาอย่างเป็นระบบโดยมีค่า ไวเซนเบอร์ก ของเฟสกระจายตัวสูงสุดของระบบประมาณ 3 สำหรับงานวิจัยนี้ ค่า ไวเซนเบอร์ก นิยามว่าเป็น ค่าอัตราส่วน ระหว่าง ค่า first normal stress difference ต่อ สองเท่าของ ค่าความเค้นแบบเฉือน นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังศึกษาผลกระทบของความยืดหยุ่นของอนุภาคทรงกลมที่มีต่อโครงสร้าง แบบสมดุขของพอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยปริมาณเฟสกระจายตัว 10 หรือ 20 เปอร์เซ็นต์ พอลิবিටාඩိုอินที่ใช้เป็นอนุภาคทรงกลมเตรียมได้จาก การผสมพอลิবিටාඩိုอินน้ำหนักโมเลกุล สูงลงไป ในพอลิবিටාඩိုอินแบบนิวโตนีเยนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เพื่อที่จะศึกษาอิทธิพลของความ ยืดหยุ่น

ต่อความหนืดของเฟสต่อเนื่องให้มีค่าคงที่ทุกการทดลองซึ่งทำได้โดยการปรับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองให้เหมาะสม จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความยืดหยุ่นของอนุภาคทรงกลม เพิ่มขึ้นการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสมดุขของอนุภาคทรงกลมโคเดเดี่ยวจะลดลง เมื่อค่า ไวเซน-เบอร์กของอนุภาคทรงกลมต่ำกว่าหรือเท่ากับหนึ่ง ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า แคปิลลารี ที่จุด วิกฤตของการแตกตัวของอนุภาคทรงกลม กับ ค่าไวเซนเบอร์กของอนุภาคทรงกลม จะเป็นแบบ เส้นตรง แต่เมื่อค่าไวเซน เบอร์กของอนุภาคทรงกลมสูงกว่าหนึ่ง ค่า แคปิลลารี ที่จุดวิกฤต ของการแตกตัวของอนุภาคทรงกลมมีแนวโน้มเข้าสู่จุดอิมิตัวที่ค่า 0.95 ในการทดลองที่ทำกับ พอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยปริมาณเฟสกระจายตัว 10 หรือ 20 เปอร์เซ็นต์นั้นพบว่า ในระบบ พอลิเมอร์

พอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยปริมาณเฟสกระจายตัว 10 หรือ 20 เปอร์เซ็นต์นั้นพบว่า ในระบบพอลิเมอร์ผสมเดียวกัน ค่า แคปปีลารีสมดูลที่คำนวณได้จากขนาดของอนุภาคทรงกลมเฉลี่ยโดยปริมาตรนั้น น้อยกว่า ค่า แคปปีลารี ที่จุดวิกฤต ของการแตกตัวของอนุภาคทรงกลมโคคเดี่ยว ค่าแคปปีลารีสมดูลที่คำนวณได้จากขนาดของอนุภาคทรงกลมเฉลี่ยนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อ ค่า first normal stress difference ของเฟสของอนุภาคทรงกลมเพิ่มขึ้น สำหรับระบบพอลิเมอร์ผสมของพอลิเมอร์นำหนักโมเลกุลสูงหลอมเหลวประกอบด้วย พอลิสไตรีน เป็นเฟสกระจายตัว และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง เป็นเฟสต่อเนื่อง โดยจะทำการทดลองในสภาวะที่พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความหนืดเท่ากัน จากผลการทดลองพบว่า เมื่อให้การไหลแบบเฉือนสู่ระบบอนุภาคทรงกลมของระบบพอลิเมอร์ผสมแบบนำหนักโมเลกุลสูงนี้ จะมีการยืดตัวออกในทิศทางการไหลในช่วงแรก แต่เมื่อเวลาผ่านไป รูปร่างของอนุภาคกระจายตัวจะเปลี่ยนกลับมาเป็นทรงกลม และ ในที่สุดเมื่อระบบเข้าสู่สมดูล อนุภาคจะยืดตัวออกในทิศทาง vorticity ของการไหลแบบเฉือน เมื่อทำการทดลองให้ค่าแคปปีลารีกับระบบพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้น พบว่า อนุภาคจะยืดตัวออกในทิศทาง vorticity ในอัตราส่วนที่มากขึ้น และเมื่อค่าแคปปีลารีที่ให้กับระบบสูงเกินกว่าจุดวิกฤตของการแตกตัว อนุภาคจะแตกตัวออกเนื่องจากส่วนปลายทั้งสองของอนุภาคกระจายตัวถูกแยกออกจากกัน เพราะปลายทั้งสองของอนุภาคอยู่ในตำแหน่งที่ความเร็วของการไหลในระบบแตกต่างกันมาก พบว่า สำหรับอนุภาคทรงกลมที่มีความ ยืดหยุ่นสูง ๆ นั้น การเปลี่ยนแปลงรูปร่างในทิศทาง vorticity ภายใต้แรงเฉือนนี้เป็นผลทำให้ค่าแคปปีลารีที่จุดวิกฤตของการแตกตัวของระบบพอลิเมอร์ผสมแบบนี้สูงขึ้นอย่างมาก โดยสูงกว่าระบบที่ประกอบด้วยของไหลแบบ นิวโตเนียน ถึงประมาณ 30 เท่า ในการศึกษาอิทธิพลของความยืดหยุ่นของส่วนผสมในพอลิเมอร์ผสมของพอลิเมอร์หลอมเหลวนำหนักโมเลกุลสูง ที่ประกอบด้วยปริมาณเฟสกระจายตัว 20% พบว่า ระบบพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนความหนืดของเฟสกระจายตัวต่อความหนืดของเฟสต่อเนื่องเท่ากับ 0.5, 1, และ 2 นั้น ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วนของค่า first normal stress difference ของ เฟสกระจายตัวต่อ ค่า first normal stress difference ของเฟสต่อเนื่อง และ ค่าแคปปีลารีสมดูลนั้น เป็นฟังก์ชันยกกำลัง โดยค่าของเลขชี้กำลังจะกำลังอยู่ระหว่าง 1.7 ถึง 1.9

ABSTRACT

4182003063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

Wanchai Lerdwijitjarud: Effect of Droplet-Phase Elasticity on
Droplet Behavior and Morphology of Immiscible Blends

Thesis Advisors: Prof. Ronald G. Larson

and Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, 132 pp. ISBN 974-13-2464-2

Keywords : immiscible blends/ steady-state deformation/ droplet breakup/
steady-state droplet size/ capillary number/ elasticity/ vorticity
stretching/ Weissenberg number

The effect of dispersed-phase elasticity on droplet behavior and morphology of immiscible blends in simple shearing flow is investigated for blends of “Boger” fluids and high-molecular-weight polymer melt blends. For blends of “Boger” fluids consisting of polybutadiene (PBd) “Boger” fluids as droplet phase and poly(dimethyl siloxane) (PDMS) as matrix phase, the effect of dispersed-phase elasticity on steady-state deformation and breakup of isolated droplets in simple shearing flow is investigated systematically for values of the dispersed-phase Weissenberg number (Wi_d) ranging up to around 3, where the Weissenberg number is defined as the ratio of the first normal stress difference to twice the shear stress at the imposed shear rate. The dependence on droplet elasticity of steady-state morphology for 10% or 20%-dispersed phase blends is also studied. The polybutadiene droplet phase is an elastic “Boger” fluid prepared by dissolving a high-molecular-weight polybutadiene into low-molecular-weight Newtonian polybutadiene. To isolate the contribution of droplet elasticity, all experiments were carried out on a fixed viscosity ratio of around unity, achieved by adjusting the temperature appropriately for each blend. When the droplet elasticity increases, the steady-state deformation of isolated droplets decreases for a given capillary number. The critical capillary number for breakup (Ca_{crit}) increases linearly with the Weissenberg number of the droplet phase (Wi_d) up to a value of Wi_d of around unity. When Wi_d is greater than unity, Ca_{crit} seems to approach an asymptotic value of 0.95 for high values of Wi_d . For 10% or 20%-dispersed phase blends, the steady-state capillary number (Ca_{ss}) calculated from

a volume-averaged droplet diameter is less than the Ca_{crit} for isolated droplets for the same blend. Ca_{ss} increases monotonically with the first normal stress difference of the droplet phase (N_{1d}). For high-molecular-weight polymer melt blends consisting of polystyrene (PS) as a dispersed phases, and high density polyethylene (HDPE) as a matrix phase under the condition of both fluids have the same viscosity, the isolated viscoelastic droplets initially deform in the flow direction after startup of steady shear, but then begin reverting to a spherical shape, and, for the more elastic blend, eventually deform in the vorticity direction. With increasing capillary number, the droplet deforms increasingly along the vorticity direction, and above a critical capillary number Ca_{crit} , breakup occurs when two ends of a drop situated on widely separated streamlines with significantly different velocities are displaced from each other under flow. The transition from alignment in the flow direction for Newtonian or slightly elastic droplets to alignment in the vorticity direction for highly elastic droplets can lead to large increases of the critical capillary number for droplet breakup, up to a factor of thirty greater than for Newtonian liquids. For concentrated high-molecular-weight polymer melt blends containing 20%-dispersed phase, the influence of elasticity of the blend constituent components on the steady-state size and size distribution of dispersed-phase droplets is investigated. The role played by the ratio of drop to matrix elasticity at a fixed viscosity ratio was investigated at which the viscosity ratios are roughly equal to three different values: 0.5, 1, and 2. The correlation between Ca_{ss} and the elasticity contrast, defined as the ratio, $N_{1r} \equiv N_{1d}/N_{1m}$, of the first normal stress difference of dispersed (N_{1d}) to that of matrix (N_{1m}) phase, is proposed. For the blend systems with viscosity ratio 0.5, 1 and 2, the values of Ca_{ss} were found to monotonically increase with N_{1r} and followed a power law with scaling exponents varying between 1.7 and 1.9.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his deep gratitude to his family for their unconditional love, understanding, supports, and for being the best source of inspiration.

The author would like to express his appreciation to his advisors, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat from The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, and Prof. Ronald G. Larson from The University of Michigan, who gave him invaluable knowledge, useful advise, kind and constructive criticism, consistent inspiration and encouragement, and for being a good model through the years he has spent for his PhD study. The appreciation is extended to all faculty members and staffs at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing the knowledge and assistances.

The author gratefully acknowledges all of his teachers in his life, who not only gave him knowledge, skills but also sincere help and supports.

He is indebted to Assist. Prof. Michael J. Solomon, Dr. Abdulwahab Almusallam, Ms. Thippaya Cherdhirankorn, Ms. Chatriya Suamsung, Mr. Ong-arj Amornpornvivat, and Dr. Khine Yi Mya for valuable advise, fruitful discussion, and sincere friendship.

Special thanks are due to Dr. Manit Nithitanakul, Dr. Chanchai Thongpin, and Assoc. Prof. Nantaya Yanumet for a useful advise and discussion and, for being his thesis committee.

This work would not be carried out successfully without the fellowship for his Ph.D. study and partial funding of the research work provided by Thailand Research Fund (TRF) in the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, grant no. PHD/00144/2541, and Basic Research Grant, BRG/12/2544.

Finally, the author would like to express his appreciation to Dr. Amnard Sitthatrakul, and Prof. Somchai Osuwan for the opportunity of his PhD study.

TABLE OF CONTENTS

| | PAGE |
|--|--------------|
| Title Page | i |
| Abstract (in English) | iii |
| Abstract (in Thai) | v |
| Acknowledgements | vii |
| Table of Contents | viii |
| List of Tables | x |
| List of Figures | xi |
| Abbreviations | xvi |
| List of Symbols | xvii |
| CHAPTER | |
| I INTRODUCTION | 1 |
| II INFLUENCE OF WEAK ELASTICITY OF DISPERSED PHASE ON DROPLET BEHAVIOR IN SHEARED POLYBUTADIENE/ POLY(DIMETHYL SILOXANE) BLENDS | 5 |
| Synopsis | 6 |
| Introduction | 7 |
| Experimental Methods | 11 |
| Results and Discussion | 20 |
| Conclusions | 28 |
| Acknowledgements | 28 |
| References | 29 |

| CHAPTER | PAGE |
|--|-------------|
| III INFLUENCE OF DISPERSED-PHASED ELASTICITY ON STEADY-STATE DEFORMATION AND BREAKUP OF DROPLETS IN SIMPLE SHEARING FLOW OF IMMISCIBLE POLYMER BLENDS | 47 |
| Abstract | 48 |
| Introduction | 49 |
| Experimental | 52 |
| Results and Discussion | 59 |
| Conclusions | 64 |
| Acknowledgements | 64 |
| References | 65 |
| IV INFLUENCE OF ELASTICITY ON DISPERSED-PHASE DROPLET SIZE IN IMMISCIBLE POLYMER BLENDS IN SIMPLE SHEARING FLOW | 81 |
| Abstract | 82 |
| Introduction | 83 |
| Experimental | 88 |
| Results and Discussion | 92 |
| Conclusions | 96 |
| Acknowledgements | 96 |
| References | 97 |
| V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS | 109 |
| REFERENCES | 111 |
| CURRICULUM VITAE | 113 |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|--------------------|---|-------------|
| CHAPTER II | | |
| 2.1 | Molecular weight and specific gravity of blend components | 34 |
| 2.2 | The constituent components, testing temperature, viscosity ratio (η_r), interfacial tension (Γ), stress ratio of dispersed phase (S_{Rd}), stress ratio of matrix phase (S_{Rm}) at a shear rate of 10 s^{-1} , effective relaxation time of dispersed phase ($\tau_{\text{eff},d}$), and effective relaxation time of high-molecular weight polymer component of dispersed phase ($\tau_{\text{eff},p,d}$) | 34 |
| 2.3 | Parameters for droplet relaxation experiments | 35 |
| 2.4 | The matrix-phase viscosity, the blend viscosities predicted by the FA model, and the measured blend viscosity at various shear rates, as well as the steady-state capillary number (Ca_{ss}) calculated based on each corresponding viscosity for blend A1 | 35 |
| CHAPTER III | | |
| 3.1 | Properties of materials used | 69 |
| 3.2 | Blend systems studied | 69 |
| 3.3 | The rheological data of blend systems in this studied compared with the data taken from literature | 70 |
| CHAPTER IV | | |
| 5.1 | Properties of polymers used | 98 |
| 5.2 | The polymer blend systems | 99 |
| 5.3 | D_n , D_v , and D_v/D_n for blend systems A1, B1, C1, and C2 in a step-up shear-rate experiment and for blend system A2 in both a step-up and step-down shear-rate experiments | 100 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | | PAGE |
|-------------------|---|-------------|
| CHAPTER II | | |
| 2.1 | The dependence of viscosity and first normal stress difference on shear rate for pure Ricon PBd, and for Boger solutions of Ricon containing 0.1%, 0.2%, and 0.5% high-MW PBd at 21.0 °C. Insert: the dependence of zero-shear viscosity on concentration of high-molecular-weight PBd in PBd Boger fluids | 36 |
| 2.2 | The steady shear viscosity and first normal stress difference of the droplet and matrix phases of blends (a) A1, (b) A2, (c) A3, and (d) A4 at the temperatures at which the matrix and droplet fluid have the same viscosity | 37 |
| 2.3 | The dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') on frequency for all dispersed-phase fluids studied | 38 |
| 2.4 | Droplet orientation angle obtained from rheological measurements after startup of steady shear and the angle predicted from affine deformation | 39 |
| 2.5 | The dependences of the steady-state half-lengths of the three principal axes on applied capillary number of all blends studied. The solid lines were drawn to guide the eye through the data points for the pure PBd and the 0.5% High-MW PBd | 40 |
| 2.6 | The dependence of steady-state deformation parameter on applied capillary number of all blends studied. The dashed and dotted lines indicate the critical capillary number for each fluid system. The solid lines were drawn to guide the eye through the data points for the pure PBd and the 0.5% High-MW PBd | 41 |

| FIGURE | PAGE |
|--|-------------|
| 2.7 The dependence of critical capillary number (Ca_{crit}) with droplet-phase Weissenberg number (Wi_d) estimated from the G' and G'' data at terminal regime | 42 |
| 2.8 The dependence of steady-state capillary number on shear rate calculated from matrix phase viscosity and volume-averaged diameters for 20% dispersed-phase blends, in prolonged shearing for a strain of 20,000 units after a step-up in shear rate from a previous shear rate | 43 |
| 2.9 The dependences of the half-lengths of the three principle axes normalized by original droplet radius on time normalized by $\Gamma/\eta_m r_0$ for fluid system A1 | 44 |
| 2.10 The dependences of the half-lengths of the three principle axes normalized by original droplet radius on time normalized by $\Gamma/\eta_m r_0$ at applied Ca of (a) 11 and (b) 24 for all blends | 45 |
| 2.11 The dependences of the half-lengths of the three principal axes on applied capillary number at strains of (a) 3, (b) 6, and (c) 8 for blends A1 (○), B1 (●), A3 (△), B3 (▲), A4 (▽), and B4 (▼). The open symbols represent blends with viscosity ratio of unity, while the closed symbols represent blends with viscosity ratio of 0.5 | 46 |
| CHAPTER III | |
| 3.1 The dependence on shear rate of steady-state viscosity (open symbols) and of the first normal stress difference (closed symbols) for low-molecular-weight PBd and PBd “Boger” fluids at 18.3 °C | 71 |

| FIGURE | PAGE |
|---|-------------|
| 3.2 The dependence of zero-shear viscosity on the weight percentage of high-molecular-weight PBd added to low molecular-weight PBd. The filled symbols are in the range where the viscosity depends linearly on concentration | 72 |
| 3.3 The shear-rate dependence of the viscosity of PDMS (O) and of low-molecular-weight PBd or PBd “Boger” fluids (●), as well as the shear-rate dependence of the first normal stress difference of PDMS (□), and of PBd “Boger” fluids (■) for (a) blends A0, (b) A1, and (c) A2 at temperatures chosen such that the PDMS and Pbd fluids have nearly the same viscosity | 73 |
| 3.4 The shear-rate dependence of the viscosity of PDMS (O), and of PBd “Boger” fluids (●), and the shear-rate dependence of the first normal stress difference of PDMS (□), and of PBd “Boger” fluid (■) for blend A5 at a series of temperatures | 74 |
| 3.5 The same as Figure 4, except for blend A10 | 75 |
| 3.6 The dependence of the deformation parameter on capillary number for blends (a) A0, (b) A1, and (c) A5 for various droplet sizes | 76 |
| 3.7 The dependence of deformation parameter on capillary number for blends A0, A1, A2, A5, and A10 for droplet diameters of (a) $180\mu\text{m} \pm 10\%$, (b) $100\mu\text{m} \pm 10\%$, (c) $50\mu\text{m} \pm 10\%$, and (d) $20\mu\text{m} \pm 10\%$ | 77 |

| FIGURE | PAGE |
|---|-------------|
| 3.8 The dependence of critical capillary number for droplet breakup (Ca_{crit}) on Weissenberg number of the dispersed phase (Wi_d) (a) linear plot, and (b) semi-log plot. The closed symbols represent the data obtained from the measured N_1 values and the open symbols from extrapolated N_1 values. Data from earlier work (Lerdwijitjarud, et al. 2003) are also included | 78 |
| 3.9 The shear-rate dependence of steady-state capillary number (Ca_{ss}) for all 10%-dispersed phase blends studied | 79 |
| 3.10 The dependence of the steady-state capillary number (Ca_{ss}) on the first normal stress difference of dispersed phase (N_{1d}) for blends A1, A2, A5, and A10 | 80 |

CHAPTER IV

| | |
|---|-----|
| 4.1 The dependence of (a) viscosity and (b) first normal stress difference ratio on shear rate of high density polyethylenes at various temperatures | 101 |
| 4.2 The dependence of (a) viscosity and (b) first normal stress difference on shear rate for polystyrenes at various temperatures | 102 |
| 4.3 The viscosity ratio and the first normal stress difference ratio for all blend systems studied. The horizontal dashed lines and the filled symbols show the ranges of data selected to be sufficiently close to the desired conditions of $\eta_r = 0.5, 1, \text{ and } 2$ for the A, B, and C systems, respectively | 103 |
| 4.4 The dependence of D_n , D_v , and D_v/D_n on shear strain for blend system A1 at shear rate 30 s^{-1} and temperature $220 \text{ }^\circ\text{C}$ | 104 |

| FIGURE | PAGE |
|--|------|
| 4.5 Optical micrographs of blend system A1 sheared at 30 s^{-1} for strain of (a) 500 units, (b) 1,500 units, (c) 2,500 units, and (d) 10,000 units. A bar length shown in each image is $8 \mu\text{m}$ | 105 |
| 4.6 D_n , D_v , and D_v/D_n as functions of shear rate for a step up of shear rate from 5 s^{-1} (filled symbols), a step down of shear rate from 30 s^{-1} (open symbols). In many cases, the filled symbols are almost completely covered by the open symbols, showing that results obtained by either increasing or decreasing the shear rate are equivalent | 106 |
| 4.7 (a) The dependence of the steady-state number-average droplet diameter, D_n , and volume-average droplet diameter, D_v , on shear rate for the blend systems A1 and A2. The lines represent power laws with exponents of -0.16, -0.18 for D_n , D_v in blend system A1, and -0.19, -0.22 for D_n , D_v in blend system A2, respectively. (b) The dependence of the steady-state number-average droplet diameter, D_n , and volume-average droplet diameter, D_v , on $\dot{\gamma} \cdot \eta_m(\dot{\gamma})/\Gamma$ for the blend systems A1 and A2. The lines represent power laws with exponents of -0.25, -0.26 for D_n , D_v in blend system A1, and -0.28, -0.31 for D_n , D_v in blend system A2 | 107 |
| 4.8 The dependences of steady-state capillary numbers calculated from D_v on the first normal stress difference ratios for the blend systems A1 (\circ) and A2 (\square step down shear rate, \blacksquare step up shear rate) with viscosity ratios $\eta_r \cong 1$, for blend system B1 (\blacklozenge) with $\eta_r \cong 0.5$, and for blend systems C1 (\blacktriangledown) and C2 (\blacktriangle) with $\eta_r \cong 2$. The lines describe power laws with exponents of 1.7, 1.9, and 1.9 for $\eta_r \cong 0.5$, 1.0, and 2.0, respectively | 108 |

ABBREVIATION

| | | |
|------|---|---------------------------|
| HDPE | ≡ | high-density polyethylene |
| PBd | ≡ | polybutadiene |
| PDMS | ≡ | poly(dimethyl siloxane) |
| PS | ≡ | polystyrene |

LIST OF SYMBOLS

| | | |
|----------------|----------|-------------------------------------|
| Ca | \equiv | capillary number |
| D | \equiv | droplet diameter (m) |
| N_1 | \equiv | first normal stress difference (Pa) |
| r | \equiv | droplet radius (m) |
| T | \equiv | temperature ($^{\circ}C$) |
| W_i | \equiv | Weissenberg number |
| Γ | \equiv | interfacial tension (mN/m) |
| α | \equiv | flow-type parameter |
| η | \equiv | viscosity (Pa.s) |
| ϕ | \equiv | volume fraction of dispersed phase |
| $\dot{\gamma}$ | \equiv | shear rate (s^{-1}) |
| λ | \equiv | relaxation time (s) |

Subscript

| | | |
|------------------|----------|--|
| o | \equiv | zero-shear rate value, undisturb condition |
| c, crit | \equiv | critical value |
| d | \equiv | dispersed phase |
| i | \equiv | summation index |
| m | \equiv | matrix phase |
| n | \equiv | number average |
| r | \equiv | ratio |
| ss | \equiv | steady-state |
| v | \equiv | volume average |