

固体粉末在聚合物基体中分散混合的数值模拟研究

庄金雨, 安 瑛*, 谭 晶, 刘苗苗, 戴坤添, 杨卫民

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

摘要:根据聚合物混合理论和固体粉末团聚体在聚合物基体中的破碎理论, 提出利用累积尺度分布函数直接表征固体粉末团聚体在聚合物中分散效果的表征方法, 并建立了相应的数值模型。利用这种方法得到的模拟结果与理论分析一致, 说明在数值模拟中利用累积尺度分布函数表征固体粉末团聚体在聚合物中的分散混合效果是可行的。

关键词:固体粉末; 聚合物基体; 累积尺度分布函数; 分散混合; 数值模拟

中图分类号: TQ330.4⁺92 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)08-0464-05

随着材料科学的快速发展, 聚合物复合材料的应用越来越广泛。在聚合物复合材料的制备过程中, 需要加入不同种类的固体粉末添加剂, 以改善聚合物的加工和使用性能, 获得性能优异的聚合物复合材料。固体粉末添加剂的粒径通常为微米级甚至是纳米级, 由于其比表面积较大而极易团聚, 形成粒径达几十微米甚至是毫米级别的固体粉末团聚体, 这些团聚体在聚合物中的分散状态直接影响复合材料的性能。只有当固体粉末团聚体在聚合物基体中分散良好且分布均匀时, 才能够改善聚合物的性能。

固体粉末在聚合物基体中的分散过程是聚合物复合材料制备过程的重要环节, 要研究聚合物流场对固体粉末的分散能力, 首先要了解固体粉末在聚合物流场中的破碎机理。G. Pinto 等^[1]对固体粉末在聚合物流场中的破碎机理进行了深入研究, 并建立了简单剪切流动中球状和柱状固体颗粒破碎分散过程的模型。研究发现, 固体粉末团聚体在聚合物基体中的破碎与固体粉末自身的特性(如颗粒大小、颗粒内聚力等)相关, 还与流场作用在团聚体表面的剪切应力以及团聚体在聚合物流场中的停留时间等因素相关。只有当聚合物流场提供给固体粉末团聚体的剪切应力足够克服团聚体内聚力时, 破碎才会发生^[2-3]。固体粉末在聚合物基体中的分散混合过程非常复杂, 不仅与

聚合物流场和混合过程有关, 还与固体粉末团聚体的破碎机理有关, 因此求解理论模型并获得分析结果很难实现。目前, 数值模拟方法在聚合物加工过程中得到了广泛应用^[4-5], 这些模拟常使用流场分布等瞬态流场或动态特性来表征分散混合效果, 这些表征方法可在一定程度上表达固体粉末在聚合物中的分散情况, 但并不能直观地描述固体粉末粒径的变化过程。

本研究结合聚合物混合理论以及固体粉末团聚体在聚合物基体中的破碎理论, 建立累积尺度分布函数的数值模型, 通过实际算例来验证模拟过程的正确性。

1 理论模型

固体粉末团聚体在聚合物中的破碎方式主要有破裂破碎和剥蚀破碎 2 种^[6-7]。破裂破碎是在较大的剪切力作用下, 固体粉末团聚体在瞬间沿某一截面破裂, 形成的碎片较大。剥蚀破碎是将粒子从团聚体上逐渐刮擦下来, 剥蚀所需的剪切力较小, 剥蚀下来的碎片也较小。其中, 破裂破碎起关键作用。固体粉末在聚合物中实现破碎的必要条件是聚合物熔体向固体粉末传递的力必须大于固体粉末局部或整体的团聚力。

固体粉末的团聚力主要是原生粒子表面间的极性范德华力, 有时也伴有较强的氢键作用^[8]。固体粉末粒子间的相互吸引力(F_w)为

$$F_w = \frac{AR_1R_2}{6Z_A(R_1+R_2)} \quad (1)$$

作者简介:庄金雨(1990—), 男, 吉林四平人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事高分子材料成型理论及设备的研究。

* 通信联系人

式中, A 为固体粉末粒子材料特性常数, 其值为 $5 \times 10^{-20} \sim 5 \times 10^{-19} \text{ J}$, Z_A 为固体粉末粒子物理吸附时的距离, R_1 和 R_2 分别为 2 个粉末粒子的半径。

组成固体粉末团聚体粒子间的协同效应在团聚体中产生很大的内聚力。假设组成团聚体的粒子为大小一致的球体, 它们所聚集成的团聚体是各项同性且均质的, 团聚体的内聚力(σ_T)为

$$\sigma_T = \frac{9(1-\epsilon)F_w}{32\epsilon R^2} \quad (2)$$

式中, ϵ 为团聚体中空隙所占的体积分数, R 为固体粉末团聚体的半径。

聚合物熔体作用于固体粉末团聚体上的力主要是粘性拖拽力, 包括剪切力和拉伸力。固体粉末团聚体要发生破碎, 聚合物熔体作用于固体粉末团聚体上的粘性拖拽力必须大于团聚体的内聚力, 因此得到聚合物熔体作用于固体粉末团聚体上的剪切力和拉伸力非常重要。

在简单剪切流场中, 当哑铃状的固体粉末团聚体取向方向和剪切方向成 45° 角时, 作用在其上的粘性拖拽力最大, 其计算式为

$$F_{h, \max} = \frac{3\pi\eta_m \dot{\gamma} L R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (3)$$

式中, $F_{h, \max}$ 为最大剪切力(最大粘性拖拽力), η_m 为聚合物熔体的剪切粘度, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, L 为哑铃状固体粉末团聚体两端球体间的距离。

在简单拉伸流场中, 当哑铃状的固体粉末团聚体取向方向和拉伸方向成 45° 角时, 作用在其上的粘性拖拽力最大, 其计算式为

$$F_{e, \max} = \frac{6\pi\eta_m \dot{\gamma}_e L R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (4)$$

式中, $F_{e, \max}$ 为最大拉伸力(最大粘性拖拽力), $\dot{\gamma}_e$ 为拉伸速率。

粘性拖拽力的大小主要与流场结构密切相关, 其次与剪切速率和拉伸速率有关。流场结构决定固体粉末团聚体的受力方向和停留时间, 停留时间越长, 固体粉末团聚体经受高剪切力作用的机会越多, 从而越易破碎。剪切速率和拉伸速率与转子转速直接相关, 当转子转速足够高时, 流场所提供的剪切力足以克服固体粉末团聚体的内应力, 使团聚体发生破碎。从式(2)中可以看

出, 当固体粉末团聚体的半径减小时, 其内聚力变大, 需要更大的粘性拖拽力才能使团聚体破碎。

2 数值模型

固体粉末团聚体粒径在聚物流场中的变化是表征分散混合的最直观的方式。由理论分析可知, 当固体粉末添加剂材料确定后, 影响团聚体破碎的主要因素是聚物流场提供的粘性拖拽力和时间。在建立数学模型时, 假定不同粒径的固体粉末团聚体分布在聚物流场的各部分, 在流场中的一点 X 处取一微元体积 V_X , V_X 中包含不同尺寸的固体粉末团聚体, 如图 1 所示, 该微元体积 V_X 随质点 X 运动并在流场作用下发生内部的团聚体尺寸变化。

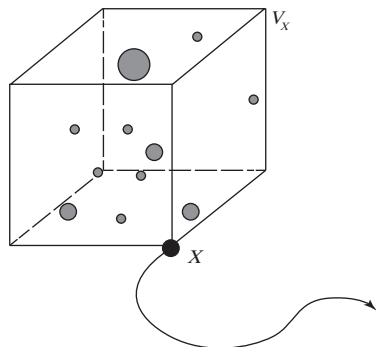


图 1 微元体积

微元体积 V_X 中的固体粉末团聚体的粒径为 $s_1, s_2, s_3, \dots, s_i, \dots$, 设 s_i 代表粒径范围为 $[s_i, s_{i+1}]$ 的团聚体粒径, 定义团聚体相对总体积的密度(ρ_i)为

$$\rho_i = \lim_{V_X \rightarrow 0} \frac{m_i}{V_X} \quad (5)$$

式中, m_i 是粒径为 s_i 的团聚体的质量。

微元体积 V_X 中固体相对总体积的密度为

$$\rho_s = \sum_i \rho_i \quad (6)$$

粒径为 s_i 的团聚体的无量纲质量分数(ω_i)为

$$\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho_s} \quad (7)$$

由此可得质量分数的概率密度分布函数 $f(s)$, s 为固体粉末团聚体的粒径, 有

$$f(s) = \frac{\omega_{i+1} - \omega_i}{s_{i+1} - s_i} \quad (8)$$

由于随质点运动的 V_X 在流场的位置和时间

不同,因此经受的流场作用不同,其内部的固体粉末团聚体的质量分数也会随之发生变化。由此可知,质点位置和时间是团聚体质量分数的概率密度分布函数 $f(s)$ 的变量,表示为 $f(r, X, t)$,其中 X 为 V_X 所附着的质点的位置, r 为 V_X 中新形成团聚体的粒径, t 为时间。

由质量守恒定律可以得到下式:

$$\frac{df(r, X, t)}{dt} = -\nabla \cdot j(r, X, t) + m(r, X, t) \quad (9)$$

式中,第1项是流入或流出 V_X 的团聚体质量,由于聚合物熔体的粘度很大,可以假设相邻两个质点所附着的 V_X 间没有团聚体质量的交换,因此可忽略该项。第2项 $m(r, X, t)$ 项反映了团聚体粒径的变化,可以分解为

$$m(r, X, t) = \int G(s, r, X) f(s, X, t) ds - \int f(r, X, t) G(r, s, X) ds \quad (10)$$

式中,第1项为生成项,即其他粒径团聚体破碎生成该粒径团聚体的量;第2项为减少项,即该粒径团聚体破碎后所减少的量。 $G(s, r)$ 表示从粒径 s 转变为粒径 r 的“质量分数”,定义如下:

$$G(s, r, X) = k_r(\sigma(X)) l_r(\sigma(X)) \tilde{G}_r(s, r) + k_e(\sigma(X)) l_e(\dot{\gamma}(X)) \tilde{G}_e(s, r) \quad (11)$$

式中,第1项为破裂破碎产生的量,即粒径为 s 的团聚体破裂生成粒径为 r 的量;第2项为剥蚀破碎产生的量,即粒径为 s 的团聚体剥蚀生成粒径为 r 的量。 $k_r(r)$ 和 $k_e(r)$ 分别表示 V_X 中粒径为 r 的团聚体发生破裂破碎和剥蚀破碎的概率,是2个与最大团聚体尺寸和破裂破碎及剥蚀破碎能够达到的最小团聚体尺寸相关的常数, $k_e(r)$ 可以选取 $0.02^{[9]}$ 。 $l_r(\sigma(X))$ 与使团聚体发生破裂破碎的临界应力有关,通常取值为 $0.01^{[9]}$ 。 $l_e(\dot{\gamma}(X))$ 为流场中 X 点处的剪切速率。 $\tilde{G}_r(s, r)$ 和 $\tilde{G}_e(s, r)$ 分别表示 V_X 中破裂破碎和剥蚀破碎后粒径由 s 变为 r 的团聚体的量。

得到函数 $f(s)$ 后,积分可得粒径在 $[s_a, s_b]$ 之间的固体粉末团聚体的累积粒径尺度分布函数:

$$F(s) = \int_{s_a}^{s_b} f(s) ds \quad (12)$$

使用累积粒径尺度分布函数曲线描述固体粉末团聚体粒径分布情况,曲线横坐标为团聚体粒

径大小,纵坐标为累积粒径尺度分布函数 $F(s)$ 。

3 粒径尺度分布的数值模拟

固体粉末团聚体在聚合物基体中分散的累积粒径尺度分布函数是在三维流场的基础上完成动态混合模拟,并对动态混合模拟结果进行统计学分析完成的。与常规动态混合统计不同的是,在计算累积尺度分布函数时,针对不同固体粉末,其团聚体发生破裂的临界应力等参数不同,因此在计算时需要调用 disagglomeration. clp 文件,并根据实际情况修改文件中相应部分的数值,如初始分布团聚体的最大和最小尺寸等参数,在此基础上才能完成累积尺度分布函数的计算。

本研究以密炼机中炭黑在天然橡胶中的分散混合作为固体粉末在聚合物基体中分散混合模拟分析的一个算例。假设炭黑团聚体初始时刻(0 s)的粒径按标准正态分布规律分布在 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ 的区间内,图2和3所示为密炼机转子转速分别为 60 和 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时炭黑团聚体的累积粒径尺度分布函数曲线。

从图2和3可以看出,当转子转速较低时,固体粉末团聚体的粒径随混合时间的变化并不明显,当转子转速较高时,固体粉末团聚体的粒径随混合时间的变化较为明显,这说明转子转速及混合时间是影响固体粉末团聚体在聚合物基体中分散混合的主要因素。由于模拟时采用等温流场,因此转子转速决定了聚物流场所提供的施加在固体粉末团聚体上的剪切力。当聚物流场能够提供的剪切力足够大时,固体粉末团聚体开始发

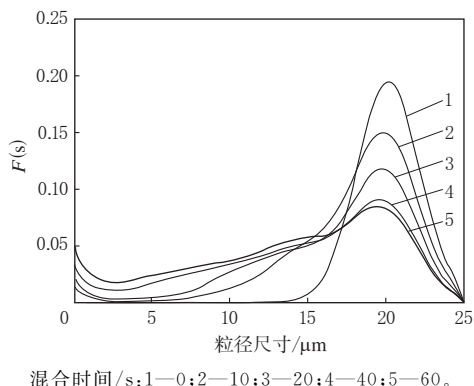
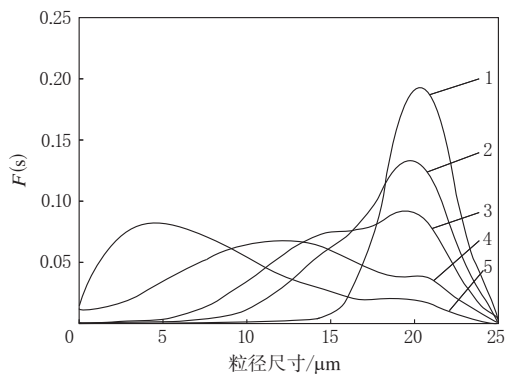


图2 转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时炭黑团聚体的累积粒径尺度分布函数曲线



注同图2。

图3 转子转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时炭黑团聚体的累积粒径尺度分布函数曲线

生破裂破碎,随着混合时间的延长,累积粒径尺度分布函数曲线向粒径更小的方向移动,说明固体粉末团聚体需要一定的混合时间使更多团聚体经受高剪切力作用并达到更好的分散效果。模拟的结论和理论分析一致,说明采用累积粒径尺度分布函数来评价固体粉末在聚合物基体中的分散混合性能的数值模拟是实际可行的,且更加直观。

4 结语

本研究利用聚合物加工过程中的混合理论和固体粉末团聚体在聚合物基体中的破碎理论,建立了分散混合数值模拟模型,并用累积尺度分布函数对固体粉末在聚合物基体中的分散混合性能进行表征。以密炼机中炭黑在天然橡胶中的分散混合为例,模拟了固体粉末团聚体粒径在聚合物基体中的变化情况。模拟结果表明:聚合物流场提供的剪切力对固体粉末团聚体的粒径分布有决定性影响,当聚合物流场提供的剪切力较小时,固体粉末团聚体不发生明显的破裂破碎;当聚合物流场提供的剪切力足够大时,固体粉末团聚体的粒径随着混合时间的延长而减小。这一结论与理

论分析相一致,说明采用累积粒径尺度分布函数来评价固体粉末在聚合物基体中的分散混合性能的数值模拟方法是直观且实际可行的。

参考文献:

- [1] Pinto G, Tadmor Z. Mixing and Residence Time Distribution in Melt Screw Extruders[J]. Polymer Engineering and Science, 1970, 10(5): 279-288.
- [2] Lidor G, Tadmor Z. Theoretical Analysis of Residence Time Distribution Functions and Strain Distribution Functions in Plasticating Screw Extruders[J]. Polymer Engineering and Science, 1976, 16(6): 450-462.
- [3] Mans-Zloczower I, Nir A, Tadmor Z. Dispersive Mixing in Internal Mixers—A Theoretical Model Based on Agglomerate Rupture[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1982, 55(5): 1250-1285.
- [4] Yasuya N, Eiji T, Takashi S, et al. Melt-mixing by Novel Pitched-tip Kneading Disks in a Co-rotating Twin-screw Extruder[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(1): 103-110.
- [5] Ilinca F, Hetu J F. Three-dimensional Numerical Study of the Mixing Behaviour of Twin-screw Elements[J]. International Polymer Processing, 2012, 27(1): 111-120.
- [6] Shiga S, Furuta M. Processability of EPR in an Internal Mixer (II): Morphological Changes of Carbon Black Agglomerates During Mixing[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(1): 1-22.
- [7] Rwei S P, Manas Z I, Feke D L. Observation of Carbon Black Agglomerate Dispersion in Simple Shear Flow[J]. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(12): 701-706.
- [8] Nozomu S, Fumito Y, Massyoshi I, et al. Effects of Surface Chemistry of Silica Particles on Secondary Structure and Tensile Properties of Silica-filled Rubber Systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(7): 1622-1629.
- [9] Alsteens B, Legat V, Avalosse T. Mathematical Models for Erosion and Rupture in Dispersive Mixing[J]. Elastomery, 2005(9): 25-31.

收稿日期: 2015-02-25

Numerical Simulation on Filler Dispersion in Polymer Matrix

ZHUANG Jin-yu, AN Ying, TAN Jing, LIU Miao-miao, DAI Kun-tian, YANG Wei-min
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on the theory of polymer mixing and the fracture theory of solid powder agglomerates in polymer matrix, a numerical simulation method to directly characterize the dispersing effect of solid powders in polymer matrix was presented using the accumulative size distribution function, and the corresponding numerical model was established. The simulation results obtained by this

method were consistent with the theoretical analysis, indicating that using the cumulative size distribution function to characterize the mixing of solid powders in polymer matrix in numerical simulation was effective.

Key words: solid powder; polymer matrix; accumulative size distribution function; mixing; numerical simulation

橡胶助剂绿色化势在必行

中图分类号: TQ330.38⁺4/5 文献标志码: D

绿色化是世界化工行业发展的大方向,更是橡胶助剂等精细化工产业的永恒主题。虽然经过多年的努力,橡胶助剂行业在清洁生产方面已经取得了很大进展,但仍有少量产品会产生致癌物亚硝胺,大吨位产品生产的清洁生产工艺也尚未普及,一些装置因环境污染问题而被迫停产、限产的情况仍偶有发生。

随着人们环保意识的提高,以及“气十条”、“水十条”、新《环境保护法》的正式实施,加之欧盟 REACH 法规带来的巨大压力,“十三五”时期,橡胶助剂行业的绿色化进程务必加速。

山东阳谷华泰化工股份有限公司总经理王文博认为,橡胶助剂的绿色化可以从推进产品绿色化、开发清洁生产工艺、推广有效的“三废”治理模式以及加快行业内整合等4个方面来推进。

(1)继续推进产品绿色化。目前,促进剂 NOBS、防老剂 D 等大品种有毒有害橡胶助剂已经实现了绿色替代,但秋兰姆、硫代氨基甲酸钠、五氯硫酚等小品种还未能淘汰。今后的重点应放在加速对超促进剂产品结构的调整,加快 TBzTD (二硫化四苄基秋兰姆)产业化进程,替代 TMTD (二硫化四甲基秋兰姆)等会产生亚硝胺的秋兰姆类产品。其中,秋兰姆类超促进剂 TMTD、TMTM (一硫化四甲基秋兰姆)及氨基甲酸盐类 ZDC 等会产生致癌物亚硝胺,其主要替代品 TBzTD 和 TiBTM (一硫化四异丁基秋兰姆)目前已逐步实现产业化。五氯硫酚类化学塑解剂在欧美等国家已停止使用,其主要替代品是 DBD (2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物)。这些替代品的生产技术在国内外已开发成功,今后须加大其替代力度。

(2)开发清洁工艺关键技术。清洁生产工艺

路线的开发和实施是确保橡胶助剂生产过程绿色环保的重要措施。近年来,氧气氧化生产促进剂 NS 的清洁生产技术、万吨级高热稳定性不溶性硫磺生产技术、万吨级清洁预分散剂橡胶助剂产品、以溶剂法替代传统酸碱法的生产促进剂 M 的清洁生产工艺在实现无废水排放等方面都已取得突破。但既是促进剂同时又可作为众多促进剂原材料的促进剂 M 的废水问题还未全面解决,无废水排放技术还有待大面积推广。此外,次磺酰胺类促进剂和促进剂 DM 类产品氧化工艺、促进剂 NS 氧气氧化工艺、促进剂 DM 双氧水氧化工艺等清洁生产工艺,虽然已经开发成功,但也有待推广。

(3)推广“三废”治理模式。以促进剂为代表的橡胶助剂,其废水多为高盐、高 COD (化学需氧量)、高树脂废水。目前主流的水处理方式有多效蒸发或 MVR 蒸发器蒸发、生化处理法、催化氧化法、吸附法等。事实证明,很多废水处理方法其实无法在实际应用中获得良好的效果。含盐废水一般先蒸发除盐,然后将蒸发出水进行生化处理;难生化的可以用催化氧化等方法提高其可生化性,然后进入生化处理。深度处理则可以采用活性炭吸附或砂滤等使出水达标。目前已有的处理方式中,以“多效蒸发或 MVR 蒸发器蒸发+生化处理”为最有效的处理方式。但是行业内同时具备该处理装置的企业还比较少,须在行业内加快推广使用。

(4)加快行业内整合。由于橡胶助剂前景看好,近几年国内产能扩增迅速,市场竞争将趋于白热化。许多规模较小、品种单一和没有原料配套的橡胶助剂企业将逐步在绿色化工的浪潮中被淹没,规模化、集约化经营模式将成为未来橡胶助剂产业调整和布局的趋势。

(摘自《中国化工报》,2015-06-26)