

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.010

不同工艺下反应釜内 PS/CO₂ 均相体系流变性能模拟^{*}

段翔宇, 柳和生, 黄兴元, 王都阳

(南昌大学机电工程学院聚合物成型研究室, 南昌 330031)

摘要: 利用 Fluent 软件模拟不同工艺条件下反应釜内锥形混合元件所受的扭矩, 依据锥板流变仪原理获得反应釜内 PS/CO₂ 均相体的黏度, 并分析熔体温度、CO₂ 质量浓度对均相体流变性能的影响。结果表明, 当剪切速率一定时, 升高熔体温度或 CO₂ 质量浓度有助于降低均相体黏度; 当熔体温度和 CO₂ 质量浓度一定时, 剪切速率越高, 均相体黏度越低; 且温度较低时, 黏度随着 CO₂ 浓度升高而下降的更剧烈。而均相体的黏度对于快速降压口模的压力降率有直接影响, 对于如何获得更大的压力降率有指导作用。

关键词: 微孔塑料; 超临界 CO₂; 聚苯乙烯; 数值模拟

中图分类号: TP391.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0052-04

Simulation of Rheological Behavior of PS/CO₂ Homogeneous System in Reactor under Different Process Conditions

Duan Xiangyu, Liu Hesheng, Huang Xingyuan, Wang Duiyang

(Polymer Processing Research Lab, School of Mechanical and Electric Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract : The simulation of cone mixing element torque in the reaction kettle by using Fluent software under different process conditions was conducted, and PS / CO₂ homogeneous body viscosity in the reaction based on the principle of cone and plate rheometer was collected. The effects of melt temperature and CO₂ mass concentration on rheological properties of homogeneous phase were analyzed. The results show that the rotational speed of the mixing element is constant, increasing of melt temperature or CO₂ mass concentration is helpful to reduce the viscosity of the homogeneous phase, and when melt temperature and CO₂ mass concentration are constant, the viscosity of the homogeneous phase decreases with the decrease of the rotational speed. When the temperature is low, the viscosity decreases with the increase of CO₂ concentration. The viscosity of the homogeneous body has a direct influence on the pressure drop rate of the rapid pressure reducing die for how to get a greater pressure drop rate as a guiding role.

Keywords : microcellular plastics ; supercritical CO₂ ; polystyrene ; numerical simulation

微孔塑料是指泡孔直径为 0.01 ~ 10 μm, 单位立方厘米包含 10⁹ ~ 10¹⁵ 个泡孔的发泡塑料。由于气泡直径尺寸会直接影响发泡塑料的力学性能^[1], 得益于特殊的结构, 微孔塑料拥有众多优异的性能, 如优良的力学性能、电导率低等。对于如何获得稳定的微孔结构, 成为研究人员关注的热点, 而在常用的微孔发泡连续挤出工艺中, 采用快速降压法来促进气泡成核, 然而受限于成型工艺和聚合物熔体特性的影响, 发泡效果并不稳定。特别均相体的形成阶段对于快速降压率有重要影响, Q. Huang 等^[2] 通过在实验中研究模具温度对泡沫形态和孔隙率的影响, 发现降低熔体温度可以影响均相体的流变性能, 增加气泡密度。李开林等^[3] 发现, 通过在均相体形成阶段的增压和升温, 能够有效加速均相体的形成, 获得了泡孔尺寸更小的微孔塑料; 占国荣等^[4] 通过在熔融阶段引入更大的剪切应力, 获得了更高的气

泡成核率, 通过机械振动场减小黏度、缩小功耗, 发泡效果也更优良。而均相体阶段的黏度越高, 熔体可以在快速降压阶段获得更优的压力降率, 有利于提高制品质量, 但目前工艺参数对聚苯乙烯 / 二氧化碳 (PS/CO₂) 均相体系流变性能的影响, 尚缺乏系统研究。

笔者自行设计了一套超临界 CO₂ 在聚合物熔体中的溶解实验装置, 装置示意图如图 1 所示, 以 PS 为研究对象。通过活塞的移动实现装置的恒压, 借助油浴加热器保持反应釜恒温, 从而采用体积法使得超临界 CO₂ 在恒温、恒压的条件下溶解在 PS 中, 形成 PS/CO₂ 均相体。

在反应釜中安装的锥形混合元件相当于锥-板

^{*} 国家自然科学基金项目 (51403615, 51663001)

联系人: 柳和生, 教授, 博导, 主要从事高分子成型与加工研究

收稿日期: 2017-05-01

式流变仪的作用,锥板结构是流变学测试采用最多的结构形式^[5],通常锥顶角很小($<4^\circ$),剪切速率也近似恒定,从而无须借助流变学模型就可以获得流变学的性质;且对于聚合物共混多相体系,在避免分散粒子尺寸接近板间距且剪切速率较低的情况下,可以较有效地避免末端效应,测量较准确。特别是在测量低黏度熔体的时候,把平板换成杯,可以获得更大的剪切速率从而有助于测量^[6]。通过测量锥形混合元件的扭矩,可转化得出均相体的黏度,从而进行均相体流变性能的分析。

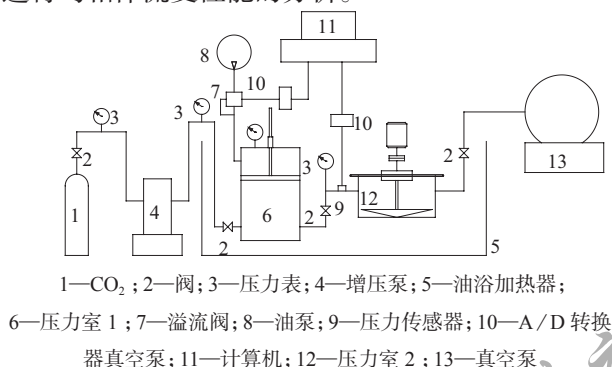


图1 实验装置示意图

1 物理模型

1.1 几何模型

反应釜包括锥形混合元件和釜体,釜体的容积为 2 L (内腔尺寸 $\varnothing 120 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$),锥形混合元件的锥顶角 θ 为 3° ,因为极小的锥顶角可以保持剪切速率近似恒定,保证了相对于均匀的简单剪切流场,半径为 $R=50 \text{ mm}$ 。为了提高计算效率,故选择锥形混合元件与均相体熔体的实际接触部分进行建模,外部容器保持静止^[7]。并依据通行的做法将圆锥角改为截顶角,从而降低装置校正间距的难度,因为截取只是中心很小的一部分,对于扭矩和法向应力的影响非常有限^[8]。图 2 为模型简化图。



图2 模型简化图

1.2 有限元网格划分

采用 Proe 创建三维模型,导入 Hypermesh 进行高质量的三维网格划分。在靠近锥形混合元件表面处,受到均相体阻力,表面附近必须要划分足够细的有限元网格,从而充分保证所受力矩的模拟精度。网格划分结果如图 3 所示。

2 数学模型

2.1 基本假设

考虑到反应釜的实际工作环境和 PS/CO₂ 均

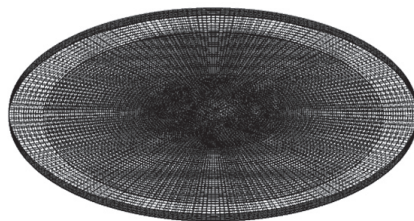


图3 计算用网格模型

相体的特性,做出如下假设^[9]:

- (1) 由于共混物融化状态下黏度很大,对于重力等可以忽略不计;
 - (2) 流体为不可压缩流体;
 - (3) 反应釜中共混物熔体无预发泡;
- 依据以上假设,其连续性方程如下:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho u\phi) = \text{div}(\Gamma \text{grad}\phi) + S_m \quad (1)$$

ϕ 为通用变量; Γ 为广义扩散系数; S_m 为广义源项;式(1)中通用变量 ϕ 取 1,扩散项和广义源项取 0。

其动量方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{V}) + \nabla(\rho\vec{V}\vec{V}) = -\nabla p + \nabla(\vec{\tau}) + \rho\vec{g} + \vec{F} \quad (2)$$

上式中, p 是静压, $\vec{\tau}$ 为应力张量, $\rho\vec{g}$ 是重力体积力, $\vec{F}$ 是外部体积力并包含了其它模型的相关源项。

$$\vec{\tau} = \mu \left[(\nabla\vec{V} + \nabla\vec{V}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{V} \vec{I} \right] \quad (3)$$

上式中, μ 是黏度, $\vec{I}$ 是单位张量。

2.2 本构方程

借助 Carreau 模型表达 PS/CO₂ 熔体的剪切变稀特性^[10],即:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2}} \quad (4)$$

式中: η_0 为零剪切黏度; η_∞ 为极限剪切黏度; λ 为材料体系特征常数; n 为流动指数, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。材料参数采用通行的 C. Kwag 等^[11]由 PS/超临界 CO₂ 的流变学实验中得出的基本参数,如表 1 和表 2 所示。假定 PS/CO₂ 熔体密度 ρ 、比热容 C_p 、热导率 K 分别为^[12]: $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$; $C_p=1182.03+1.7714$; $K=0.15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。

表1 150℃时 Carreau 模型参数

项目	CO ₂ 浓度 / %				
	1	2	3	4.5	5
$\eta_0 / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	27340.6	20091.5	7177.9	3149.5	3360.9
λ / s	0.9398	0.6076	0.191v3	0.0749	0.09168
n	0.4508	0.3102	0.3311	0.3972	0.3604
					0.3738

表2 175℃时 Carreau 模型参数

项目	CO ₂ 质量浓度 / %					
	1	2	3	3.5	4.5	5
$\eta_0 / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	1969.4	1577.9	1139.3	614.2	548.5	334.4
λ / s	0.071 02	0.058 4	0.049 56	0.022 92	0.026 14	0.014 96
n	0.409 9	0.370 3	0.428	0.427 1	0.440 9	0.455 3

3 结果与讨论

如图4所示,当锥顶角 θ_0 很小的情况下,一般认为小于 4° 时,因为在混合元件与反应釜底面间隙中的流动为简单剪切流动,所以剪切速率是近似恒定的,故熔体黏度可以从混合元件所受扭矩求得。由于剪切应力也是常数,扭矩 T 可以表示为^[13]:

$$T = 2\pi \int_0^R \sigma_{\theta\phi} r^2 dr = \frac{2}{3} \pi R^3 \sigma_{\theta\phi} \quad (5)$$

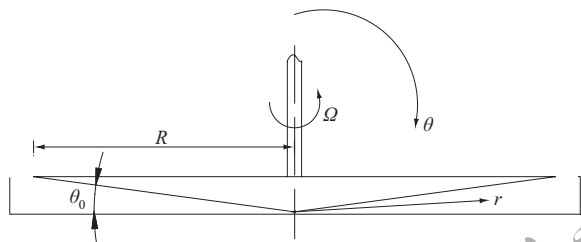


图4 杯式锥板结构示意图

并利用应变速率张量的 θ_ϕ 分量为剪切速率, $\sigma_{\theta\phi}$ 为剪切应力, $\dot{\gamma}_{\theta\phi}$ 为剪切速率, Ω 为混合元件的旋转角速度, θ_0 为混合元件锥顶角,可得到式(6):

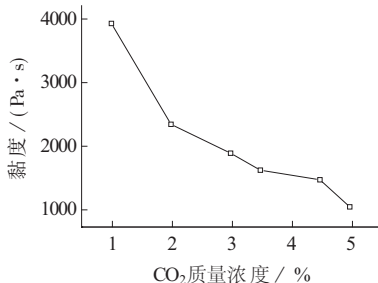
$$\sigma_{\theta\phi} = -\eta \dot{\gamma}_{\theta\phi} = -\eta \frac{\sin \theta}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{V_\phi}{\sin \theta} \right) \right] \approx \eta \frac{\Omega}{\theta_0} \quad (6)$$

变换上式,得到非牛顿黏度模拟值 η :

$$\eta = \frac{3\theta_0 T}{2\pi R^3 \Omega} \quad (7)$$

3.1 CO₂ 质量浓度对 PS/CO₂ 均相体流变性能影响

图5为混合元件转速20 r/min、温度150℃时,不同CO₂质量浓度下PS/CO₂均相体的黏度。

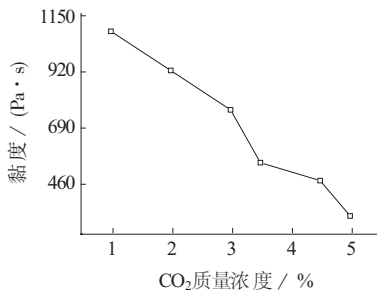
图5 150℃时不同CO₂质量浓度下PS/CO₂均相体的流变性能

如图5所示,CO₂质量浓度为1%时,熔体黏度为3969.4 Pa·s;随着CO₂浓度的升高,均相熔体的黏度也逐渐减少;当CO₂浓度为2%时,熔体黏度下降的幅度最大,较CO₂浓度为1%时下降了约40.2%,随着CO₂浓度的继续增加,均相熔体的

黏度也继续降低,但下降幅度呈现逐渐减小的趋势;当CO₂质量浓度为5%时,均相体黏度达到最低,为1068.4 Pa·s。这是因为依据经典均相成核理论,气泡的成核率与聚合物单位体积内气体分子的浓度呈现正相关,随着CO₂浓度越高,一定时间内单位体积的泡孔成核率也越大^[14],发泡密度就越大,从而影响了黏度。但随着CO₂质量浓度的升高,单位体积内成核数量基数的不断增加,对于大幅度提高成核数量的促进效应也越来越有限。但黏度的持续降低,会造成均相体熔体的黏性耗散也不断减弱,势能储存随之减小,因此,快速降压阶段压力降变小,从而对于发泡效果产生影响,不利于获得理想微孔材料。

3.2 温度变化对 PS/CO₂ 均相体流变性能的影响

图6为混合元件转速20 r/min、温度175℃时,不同CO₂质量浓度下PS/CO₂均相体黏度。如图6所示,当CO₂浓度为1%时,均相熔体黏度为1076.9 Pa·s,相对于150℃时大幅减小。但随着CO₂浓度的升高,150℃时均相体黏度的降幅不断减小,而175℃时均相熔体黏度的降幅却不断增大;当CO₂浓度为2%时,熔体黏度较CO₂浓度为1%时,下降了14.8%;随着CO₂浓度的升高,下降的幅度也越来越大,当CO₂浓度为5%,均相体黏度较前者的降幅最大,下降了近30.8%,黏度达到最低的324.3 Pa·s。

图6 175℃时不同CO₂质量浓度下PS/CO₂均相体的流变性能

这是因为温度直接作用于分子间的相互运动,当升高温度时,伴随着熔体内部分子热运动增强,分子链间自由体积扩大,熔体的流动性增强,从而黏度降低^[15]。随着温度的升高,分子链之间的缠结作用减弱,大分子链的聚集效应较低,更有利于解开缠绕,形成了较多的“空穴”,这些分子间距增大的因素都有利于减少气泡成核的约束,使得均相体受CO₂浓度变化的影响也更剧烈,所以在温度更高时,随着CO₂浓度的增加,大分子链的活动更加频繁,黏度的降幅反而出现了增大。

3.3 剪切速率变化对 PS/CO₂ 均相体流变性能影响

图 7 为温度 150℃ 时,不同剪切速率对 PS/CO₂ 均相体黏度变化的影响。如图所示,当 CO₂ 质量浓度为 1% 时,混合元件转速为 20 r/min 的均相熔体黏度为 3969.4 Pa·s,随着剪切速率的升高,均相熔体的黏度也不断降低;当转速为 25 r/min 时,均相熔体黏度下降为 3496.3 Pa·s,较前者降幅约为 12.0%;随着转速的继续增加,均相熔体的黏度继续降低,但是降幅呈现逐渐放缓的趋势。同一 CO₂ 质量浓度下,剪切速率对 PS/CO₂ 均相体黏度的影响基本一致,而剪切速率越高,均相熔体黏度受 CO₂ 浓度变化的影响也越弱。

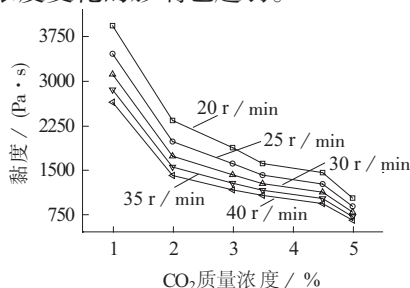


图 7 150℃ 时不同剪切速率下 PS/CO₂ 均相体的流变性能

这是由于当转速较低时,长分子链及其链间的缠结作用较强,随着转速的增加,影响了黏性流动,弹性形变转而成为主导,而随着弹性形变的恢复,能量的损耗获得补偿^[16],黏度也会随之下降。但随着熔体转速的不断增加,分子链的变形与取向的变化也会增大^[17],形变速率会直接影响熔体对形变的抵抗程度,从而影响黏度的增加,所以呈现出了剪切速率越大,黏度的降幅不断减小的趋势。特别是剪切速率达到 30 r/min 以上时,黏度受剪切速率的影响减弱,这是因为黏度与分子链间的活动能力,分子链缠结点及取向均受剪切破坏的吸收效果不同。

而低剪切速率的时候,由于外界力场的干扰较小,虽然熔体中的分子链也是处于纠缠的状态,但是分子链间有着相对稳定的纠缠点结构^[18],转速增加以后,破坏了变形熔体的分子链,改变分子链缠结点的密度,多余的形变能通过其它的形式表现出来,如分子链在内摩擦作用下的取向过程越来越弱,损耗模量也不断升高,所以转速越高时,均相熔体受 CO₂ 质量浓度的影响越弱。

4 结论

PS/CO₂ 均相熔体的流变性能对于快速降压阶段的发泡效果有重要影响,采用流体分析软件 Fluent 模拟不同工艺参数对均相体黏度的变化,得

出如下结论:

(1) 当剪切速率一定时,升高熔体温度或 CO₂ 质量浓度有助于降低均相体黏度;当熔体温度和 CO₂ 质量浓度一定时,混合元件转速越高,均相体黏度越低。

(2) 当温度较低时,黏度随着 CO₂ 质量浓度升高而下降的更剧烈,故在一定范围内,加工过程中采用更低的温度、更低的 CO₂ 质量浓度和剪切速率,有利于制得黏度更高的均相熔体,从而有助于在快速降压口模阶段产生更大的压力降率,获得更好的制品效果。

参考文献

- [1] 周文管,王喜顺. 泡孔塑料主要力学性能及其力学模型[J]. 塑料科技,2003(6):17-19.
Zhou Wenguan, Wang Xishun. Main mechanical properties of foamed plastics and its mechanical model[J]. Plastics Science and Technology, 2003(6):17-19.
- [2] Huang Q, Seibig B, Paul D. Melt extruded open-cell microcellular foams for membrane separation: processing and cell morphology relationship[J]. Journal of Cellular Plastics, 2000, 36(2):112-125.
- [3] 李开林,彭玉成,颜家华. 微孔发泡塑料挤出成型中聚合物—气体均相体系形成研究[J]. 中国塑料,1998(6):64-67.
Li Kailin, Peng Yucheng, Yan Jiahua. Studies on the formation of homogeneous polymer-gas phase in microcellular foam extrusion[J]. China Plastics, 1998(6):64-67.
- [4] 占国荣,周南桥. 振动力场下超微孔塑料发泡技术的研究[J]. 塑料,2001,30(5):43-46.
Zhan Guorong, Zhou Nanqiao. Supermicrocellular plastics foam technology on vibration force field[J]. Plastics, 2001, 30(5):43-46.
- [5] 王书磊. 聚丁烯-1 与聚丙烯共混体系的流变行为研究[D]. 青岛: 青岛科技大学,2015.
Wang Shulei. Rheological properties of polybutene-1 / polypropylene blending alloys[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [6] Collyer A A, Clegg D W. Rheological measurement[J]. Shikizai Kyokaiishi, 1998, 36(6):428-429.
- [7] Yapici H, Basturk G. CFD modeling of conjugate heat transfer and homogeneously mixing two different fluids in a stirred and heated hemispherical vessel[J]. Computers & Chemical Engineering, 2004, 28(11):2233-2244.
- [8] 周持兴. 聚合物流变实验与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社,2003.
Zhou Chixing. Rheological experiment and application of polymers[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2003.
- [9] 章梓雄,董曾男. 粘性流体力学[M]. 北京: 清华大学出版社,1999.
Zhang Zixiong, Dong Zengnan. Viscous fluid mechanics[M].

(下转第 60 页)

- counter-rotating twin screw extruders[J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(4):756-766.
- [7] 郭少龙,杨静,毕超. 转子相对旋转方向对双转子混合器混合性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2016(1):81-84.
Guo Shaolong, Yang Jing, Bi Chao. Effect of rotor rotation direction on mixing performance of internal batch mixer[J]. Engineering Plastics Application, 2016(1):81-84.
- [8] Salahudeen S A, Elleithy R H, Alothman O, et al. Comparative study of internal batch mixer such as cam, banbury and roller: Numerical simulation and experimental verification[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66: 2 502-2 511.
- [9] Chaisuriyathepkul A, Suchiva K, Sae-Oui P, et al. Mixing efficiency in co-rotating batch mixer for preparation of NR / EPDM blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(6):3 688-3 695.
- [10] Avalosse T, Alsteens B, Legat V. Rotor shape design by numerical simulation: a new way to improve dispersive and distributive mixing in batch mixers[J]. Elastomery, 2005, 9(special): 16-24.
- [11] Salahudeen S A, Alothman O, Elleithy R H, et al. Optimization of rotor speed based on stretching, efficiency, and viscous heating in nonintermeshing internal batch mixer: Simulation and experimental verification[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4):2 739-2 748.
- [12] 郭少龙. 周期性变化速比双转子混合器混合性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Guo Shaolong. Study on the mixing performance of twin-rotor mixer with periodic ratio[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [13] Wong T H, Manas-Zloczower I. Two-dimensional dynamic study of the distributive mixing in an internal mixer[J]. International Polymer Processing, 1994, 9:3-10.
- [14] 彭芝萍. 三七总皂苷缓释片制备工艺及体内外释药研究[D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2012.
Peng Zhiping. PNS sustained-release tablets preparation and in vivo and vitro release study[D]. Wuhan: Hubei University of Chinese Medicine, 2012.
- =====
- (上接第 55 页)
- Beijing: Qinghua University Press, 1999.
- [10] Carreau P J. Rheology of polymeric systems: Principles and applications[J]. Hanser Publishers, 1997.
- [11] Kwag C, Manke C W, Gulari E. Rheology of molten polystyrene with dissolved supercritical and near-critical gases[J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Physics, 1999, 37(19):1 911-1 918.
- [12] Elkovitch M D, Tomasko D L, Lee L J. Supercritical carbon dioxide assisted blending of polystyrene and poly (methyl methacrylate)[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(10):2 075-2 084.
- [13] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
Wu Qiye, Wu Jingan. Rheology of polymer materials[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [14] Chrastil J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(15):3 016-3 021.
- [15] Han Chang Dae. Rheology in polymer processing[M]. New York: Academic Press, 1976: 89-109.
- [16] 陈稀,黄海波,倪宜平,等. 由聚丙烯熔体的流变行为测定其分子量分布[J]. 合成纤维工业, 1994(4):10-15.
Chen Xi, Huang Haibo, Ni Yiping, et al. Determining molecular weight distribution of PP from its melt rheological behavior[J]. China Synthetic Fiber Industry, 1994(4):10-15.
- [17] 周彦豪. 聚合物加工流变学基础[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988.
Zhou Yanhao. Rheological fundamentals of polymer processing[M]. Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press, 1988.
- [18] 北京大学化学系高分子教研室. 高分子实验与专论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.
Department of Polymer Chemistry, Department of Chemistry, Peking University. The experiments and monographs[M]. Beijing: Beijing University Press, 1991.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)