

稳态双曲流场中液/液混合的粘性液滴哑铃分散模型*

张洪斌 周持兴

(上海交通大学高分子材料科学与工程系 上海 200240)

摘 要 通过对稳态双曲流场中液/液混合体系分散相液滴所受分散作用力的分析,建立了粘性液滴的哑铃分散模型.趋于将两粘性液滴分开的分散作用力与粘度比、流场类型和强度、液滴半径、哑铃取向和尺寸有关.该模型解释了流场类型与分散作用的关系.流场类型对液滴的分散具有很大影响,在纯应变拉伸流场中分散作用力是简单剪切流场中的两倍,因而对于液滴的分散,拉伸流场较简单剪切流场更有效.这与以前的实验结论符合.当体系粘度比趋于无穷大时本模型转化为刚性哑铃分散模型.

关键词 液/液混合,分散相液滴,双曲流场,哑铃模型,逐级破裂机理

共混物可分为相容的和不相容的.不相容共混体系的性质在很大程度上由相形态控制,相形态对共混材料的力学和物理性能有着直接影响^[1-3].由于共混设备和共混条件对分散相的形态起着重要作用,因此聚合物加工过程中液/液混合分散过程一直受到人们的重视.

液/液混合体系中液滴的分散存在两种机理:滴状逐级破裂机理和丝状瞬变破裂机理^[4,5].液滴的分散大多为后一种形式^[4-7],因而对这种机理研究得最多,而对前一种机理迄今了解甚少^[8].Bentley和Leal^[9]设计了一种由计算机控制的四辊机实验装置,其流场(双曲流)可在简单剪切和双曲拉伸之间变化(而早期Taylor^[10]设计的四辊机装置只能产生无旋流场).鉴于对这种流场的研究有利于对共混过程的了解乃至对共混机械的设计有实际的指导意义,本文以稳态双曲流动为对象来讨论共混中的分散作用问题.在求得粘性液滴拖曳力的基础上,建立了粘性液滴的哑铃分散模型,分析了分散作用力与共混参数和流场参数的关系,以期对滴状逐级破裂机理有进一步的了解.本模型亦适用于对刚性粒子的分散分析.

1 粘性液滴的哑铃分散模型

对于液/液不相容混合体系中,分散相液滴在简单剪切和拉伸流动中的分散,理论和实验^[10-12]都表明,初始形状为球形的液滴受到剪切力或拉伸力时,将发生形变并破裂为较小的液滴.液滴的分散由两个无量纲参数,粘度比 λ ($\lambda = \eta_d / \eta_c$, η_d 和 η_c 分别为分散相和连续相的粘度)和界面张力数 k ($k = \sigma a / v$,其中 $\sigma = \eta_c \dot{\gamma}$ 为剪切应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, a 为液滴半径, v 为界面张力)控制. k 代表了促使液滴变形的剪切应力与抵抗变形的界面力的比值,当剪切应力足够大时,液滴将发生破裂.液滴的分散取决于混合物两相的粘度

* 1997-09-29 收稿,1998-01-05 修稿;国家自然科学基金重点资助项目(基金号 29634030-2)

比、动态界面张力、界面张力数、组成、流场形式及其强度等。不同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破裂。

Tadmor^[13]在研究固体粒子在流场中的力学行为时指出,当粒子上的粘性拖曳所引起的内应力超过某一临界值时,粒子将发生破裂。他通过建立刚性粒子哑铃模型,得到了哑铃连杆上的分散作用力大小 F_p 与流场、粒子半径、哑铃取向及尺寸的关系:

$$F_p = 6\pi\eta_c \frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2)L} (\nabla v : \rho \rho) \tag{1}$$

式中 a_1 、 a_2 分别为组成刚性哑铃的两刚性球半径, L 为两球心间距, ∇v 为速度梯度张量, 矢量 $\rho = r_1 - r_2$, r 为位置矢量(见图 1)。

但在实际共混过程中更多、更重要的是涉及粘性液滴的分散问题。现考虑一海岛结构的液/液混合体系,分散相和连续相均为不可压缩流体,分散相液滴在连续相中呈球形分布。混合过程中大液滴受流场力的作用变为小液滴,其过程涉及大液滴的变形、破裂和分散。我们将流场力抽象地定义为分散作用力。处于连续相均匀速度场中的大液滴(半径为 a_0)破裂为两个半径分别为 a_1 和 a_2 的小液滴,两小液滴组成一哑铃(图 1)。哑铃上的两个液滴受到流体的粘性拖曳,就在哑铃连杆上形成了分散作用力 F_p ,当 F_p 超过某一临界值时,液滴就被分散开来。

首先计算分散相粘性液滴上的粘性拖曳力。假定液滴表面形状为球形不变(半径为 a),在小雷诺数下,忽略惯性力。设坐标原点在球心上,采用球坐标 r 、 θ 、 φ (见图 2)。在无限远处流体以速度 U 对球沿着 x 轴方向流动,流动关于 x 轴是对称的,因此 $\partial/\partial\varphi = 0$ 。则基本方程为:

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r) + \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (u_\theta \sin\theta) = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial r} = \eta \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} u_r \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} u_r \right) - \frac{2u_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} - \frac{2\partial u_\varphi \tan\theta}{\partial r^2} \right] \\ \frac{\partial P}{\partial \theta} = \eta r \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} u_\theta \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} u_\theta \right) - \frac{2\partial u_r}{r^2 \partial \theta} - \frac{1}{r^2} \frac{u_\theta}{\sin^2\theta} \right] \end{cases} \tag{2}$$

边界条件为: $r = a$ 时,界面内、外侧的法向速度 $u'_r = u_r = 0$ 、切向速度 $u'_\theta = u_\theta$ 、剪切应力 $\tau'_{r\theta} = \tau_{r\theta}$;

$$r \rightarrow \infty \text{ 时, } u_r = U \cos\theta, u_\theta = -U \sin\theta.$$

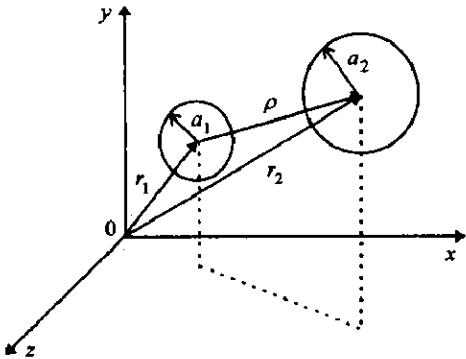


Fig.1 Schematics of a dumbbell model

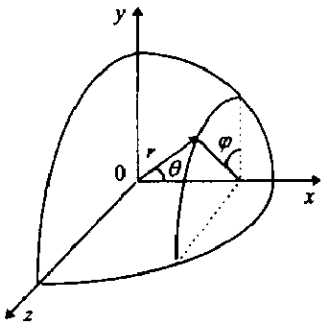


Fig.2 Spherical coordinates of flow around a sphere

根据边界条件, 方程组(2)在界面 $r=a$ 处的解为: $u_r=0$, $u_\theta=-\frac{U\sin\theta}{2(1+\lambda)}$, $\tau_{rr}=-P_0+\frac{2\eta_c U\cos\theta}{a(1+\lambda)}$, $\tau_{\theta\theta}=-P_0-\frac{\eta_c U\cos\theta}{a(1+\lambda)}$, $\tau_{r\theta}=\frac{3\eta_d U\sin\theta}{2a(1+\lambda)}$, $P=P_0-\frac{\eta_c U(22+3\lambda)\cos\theta}{2a(1+\lambda)}$, 其中 P_0 为无限远处的压力. 则液滴受到的粘性拖曳力 F_v 为:

$$F_v = \int_0^\pi (\tau_{rr}|_{r=a}\cos\theta - \tau_{\theta\theta}|_{r=a}\sin\theta - \tau_{r\theta}|_{r=a}\sin\theta P|_{r=a}\cos\theta) dA$$

$$= 2\pi a \eta_c U \frac{(3\lambda+2)}{(1+\lambda)} \quad (3)$$

由式(3), 若 $\lambda \rightarrow 0$, $F_v = 4\pi a \eta_c U$; 若 $\lambda \rightarrow \infty$, $F_v = 6\pi a \eta_c U$, 即为 Stokes 解; 粘性液滴悬浮在其它粘性流体中时, $4\pi a \eta_c U < F_v < 6\pi a \eta_c U$.

假定哑铃的存在不改变哑铃附近流体的流场, 哑铃与哑铃之间没有相互作用. 设均匀流场的速度场 $v = \nabla v \cdot r$, $\dot{r}_1$ 及 $\dot{r}_2$ 及 v_1 和 v_2 分别为液滴小球 a_1 和 a_2 的速度及其球面上的局部流体速度, 则两小球受到的粘性拖曳力为:

$$F_{v1} = 2\pi a_1 \eta_c \frac{(3\lambda+2)}{(1+\lambda)} (\dot{r}_1 - v_1), F_{v2} = 2\pi a_2 \eta_c \frac{(3\lambda+2)}{(1+\lambda)} (\dot{r}_2 - v_2) \quad (4)$$

根据 $F = ma$, 两小球的运动方程可分别表述为:

$$-F_{v1} - F_p = m_1 \ddot{r}_1, -F_{v2} + F_p = m_1 \ddot{r}_2 \quad (5)$$

由式(4)和式(5)可得:

$$F_p = \frac{(m_2 \ddot{r}_1 a_1 + m_1 \ddot{r}_2 a_2) + 2\pi \eta_c \frac{(3\lambda+2)}{(1+\lambda)} a_1 a_2}{a_1 + a_2} [(v_1 - v_2) - (\dot{r}_1 - \dot{r}_2)] \quad (6)$$

假设小球加速度项 $\ddot{r}$ 很小, 可忽略, 则式(6)简化为:

$$F_p = 2\pi \eta_c \frac{3\lambda+2}{1+\lambda} \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} (\nabla v \cdot \rho - \dot{\rho}) \quad (7)$$

因为 $\rho \cdot \dot{\rho} = d(\rho \cdot \rho)/2dt = d(L^2)/dt = 0$, $\rho \cdot F_p = LF_p$, 于是可得分散作用力 F_p 的大小:

$$F_p = 2\pi \eta_c \cdot \frac{3\lambda+2}{1+\lambda} \cdot \frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2)L} (\nabla v : \rho \rho) \quad (8)$$

显然, $\lambda \rightarrow \infty$ 时, 式(8)转变为式(1).

2 稳态双曲流中的分散作用力

$$\text{在双曲流场中, } \nabla v = \frac{G}{2} \begin{bmatrix} 1+\alpha & 1-\alpha & 0 \\ -1+\alpha & -1-\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \Delta = \frac{G}{2} \begin{bmatrix} 1+\alpha & 0 & 0 \\ 0 & -1-\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \omega = \frac{G}{2}$$

$\begin{bmatrix} 0 & 1-\alpha & 0 \\ -1+\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$, 其中 G 为速度梯度, 形变速率张量 $\Delta = \nabla v + (\nabla v)^T$, 这里 $(\nabla v)^T$ 是

∇v 的转置, ω 为旋转速率张量, 流场参数 α 表示流动中应变速率与旋度的相对强度: $\frac{\text{应变速率大小}}{\text{旋转速率大小}} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha}$. 当 $\alpha=1$ 时, 流动为纯应变拉伸流动, $\alpha=0$ 时为简单剪切流动, $\alpha=$

-1 时为纯旋转流动. 显然, $\alpha > 0$ 表示强流场, $\alpha < 0$ 则为弱流场.

将坐标原点建在液滴球 a_1 的球心上, 则液滴球 a_2 球心的坐标为 (x_2, y_2, z_2) ; 且有 $L^2 = x_2^2 + y_2^2 + z_2^2$. 由 $(\nabla v : \rho \rho) = G(1 + \alpha)(x_2^2 - y_2^2)/2$, 根据式(8)得:

$$F_p = \pi \eta_c G(1 + \alpha) \cdot \frac{3\lambda + 2}{1 + \lambda} \cdot \frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2)L} (x_2^2 - y_2^2) \quad (9)$$

式(9)表明趋于将两粘性液滴分开的分散作用力与粘度比、流场类型和强度、液滴半径、哑铃取向和尺寸有关. 当哑铃沿 z 轴取向时($x_2 = y_2$), 分散作用力为零; 当哑铃沿 x 轴取向时($x_2 = L, y_2 = 0$), 将获得最大分散作用力:

$$F_{p\max} = \pi \eta_c G(1 + \alpha)L \cdot \frac{3\lambda + 2}{1 + \lambda} \cdot \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \quad (10)$$

特别地, 当两球彼此接触时 $L = a_1 + a_2$, 则 $F_{p\max} = \pi \eta_c G(1 + \alpha)a_1 a_2 \cdot \frac{3\lambda + 2}{1 + \lambda}$, 对于刚性球($\lambda \rightarrow \infty$), $F_{p\max} = 3\pi \eta_c G(1 + \alpha)a_1 a_2$.

粘性液滴哑铃分散模型表明, 纯旋转流动($\alpha = -1$)不产生分散效应; 纯应变拉伸流场($\alpha = 1$)中的 $F_{p\max}$ 两倍于简单剪切流场($\alpha = 0$)中的 $F_{p\max}$, 因此对于液滴的分散拉伸流场较简单剪切流场更有效, 这与实验结论符合, 并从理论上解释了流场类型与分散作用的关系. 分散混合机械多是基于窄间隙中的剪切分散, 相对来说容易获得大的剪切速率, 但从提高共混分散效率的角度出发, 混合机械的设计在引入高剪切区、并保证液滴重复地经过高剪切区的同时, 应注意拉伸流场引入. Bentley 和 Leal^[9]的实验装置提供了一个很好的思路, 四辊机不仅能产生强的流场且能控制混合分散过程, 从而有利于控制共混物的微观形态. 分散作用力与流场剪切应力、 $a_1 a_2$ 成正比, 因而剪切应力的增加可以提高分散混合的效率, 使两个大液滴分开比使两个小液滴分开或将小液滴从大液滴上分开要容易. 因为 $a_1^3 + a_2^3 = a_0^3$, 可得 $a_1 a_2$ 的最大值为 $2^{-2/3} a_0^2$, 此时 $a_1 = a_2$, 这表明半径为 a_0 的液滴破裂为两等同小液滴的可能性最大, 这一结论为滴状逐级破裂机理的研究^[14, 15]提供了理论依据. 对于聚合加工中经常遇到的固体粒子(碳黑、碳酸钙、颜料等)的分散问题, 本模型同样适用, 显然刚性粒子哑铃模型是粘性液滴哑铃模型的特例.

REFERENCES

- 1 Tokita N. Rubber Chem Techn, 1977, 50: 292~300
- 2 Han C D. Multi-Phase Flow in Polymer Processing. New York: Academic Press, 1981. 149~256
- 3 Utracki L A, Shi Z H. Polym Eng Sci, 1992, 32(24): 1824~1833
- 4 Janssen J M H, Meijer H E H. J Rheol, 1993, 37: 597~608
- 5 Janssen J M H. Dynamics of Liquid-Liquid Mixing, PhD Thesis. Eindhoven University of Technology. The Netherlands. 1993
- 6 Elemens P H M, Bos H L. Chem Eng Sci, 1993, 48(2): 267~276
- 7 Varanasi P P, Ryan M E, Stroeve P. Ind Eng Res, 1994, 33: 1858~1866
- 8 Shi Z H, Utracki L A. Polym Eng Sci, 1992, 32(24): 1834~1856
- 9 Bentley B J, Leal L G. J. Fluid Mech, 1986, 167: 219~240
- 10 Taylor G I. Proc Ror Soc, 1934, A146: 501~523
- 11 Rallison J M. Ann Fluid Mech, 1984, 16: 45~66

- 12 Elmendorf J J, Maalcke R J. *Polym Eng Sci*, 1985, 25(16):1041~1047
- 13 Tadmor Z. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15:346~348
- 14 Huneault M A, Shi Z H, Utracki L A. *Polym Eng Sci*, 1995, 35(1):115~127
- 15 Zhou Chixing(周持兴), Zhang Hongbin(张洪斌). in: Jin Riguan. *Advances in Rheology*. Beijing: Chemical Industry Press, 1996. 277~279

A DUMBBELL DISPERSION MODEL OF VISCOUS DROPS OF LIQUID/LIQUID MIXING IN STEADY-STATE PLANE HYPERBOLIC FLOW FLUIDS

ZHANG Hongbin, ZHOU Chixing

(*Department of Polymeric Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240*)

Abstract Many industrial processes involve dispersion of immiscible liquids into a blend. Since the mixing equipment and conditions play an essential role on the morphology of a blend, it is important to realize dispersed processes. A dumbbell dispersion model of viscous drops is established according to the analysis of the dispersed force to the drops of a liquid/liquid mixing system in steady-state plane hyperbolic flow fields. The dispersed force is a function of viscosity ratio, flow type and its intensity, drops radius, orientation and size of the dumbbell. The model reveals the relation between dispersed force and the types of flow fields. Different flow fields exert great different effects on the dispersion of drops. The dispersed force in an elongation flow is double what it is in a simple shear flow. This shows that the elongation flow is more efficient than the shear flow in dispersion, which agrees with the results of former experiments. The model converts to the rigid particle dumbbell model when viscosity ratio tends to infinite.

Key words Liquid/liquid mixing, Dispersed phase drop, Plane hyperbolic flow field, Dumbbell model, Stepwise breakup mechanism