

聚合物反应挤出过程数值模拟进展

叶 阳, 成文凯, 王嘉骏*, 顾雪萍, 冯连芳

(浙江大学化学工程与生物工程学院 化学工程联合国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:随着高性能计算机的不断发展,采用数值模拟方法来研究反应挤出过程中螺杆几何结构、操作参数与材料参数相互关系,对聚合物的合成、加工与改性均具有重要的指导意义。但由于聚合物反应挤出过程非常复杂,熔体高剪切流动、传热、复杂流变特性与聚合反应之间的强耦合,使得准确数值模拟非常困难。本文综述了现阶段数值模拟所采用的数学和物理模型,可分为一维反应器模型和计算流体力学模型。反应挤出过程数值模拟的发展将以计算流体力学方法为主,严格耦合三传和聚合反应动力学,考虑多相传递过程,并通过优化求解算法,从而准确预测聚合物反应挤出过程。

关键词:聚合; 反应挤出; 数值模拟; 反应动力学; 计算流体力学

引言

聚合物反应挤出技术中,挤出机既作为加工设备,又作为反应器。双螺杆挤出技术能够改善高粘流体的传质与混合能力,可以很好地控制停留时间与温度,而且能够在高温和高转化率下工作^[1]。双螺杆挤出技术在聚合物加工^[2, 3]与聚合物合成^[4]等领域具有广泛的应用,与传统的聚合物反应过程相比,聚合物反应挤出更加复杂,反应器内部诸如熔体高剪切流动、传热、复杂的流变特性、聚合反应之间的强耦合,使得反应挤出的研究变得非常困难。

为了解决这个问题,在实验研究的基础上开展了聚合反应挤出过程的数学描述与数值模拟。一维反应器模型以理想反应器为基础,只考虑双螺杆的轴向分布,计算量小但精确度不高,只适用于由反应动力学控制的聚合物挤出过程。随着高性能计算机的不断发展,采用计算流体力学数值模拟方法,来研究反应挤出过程中螺杆几何结构、操作参数与材料参数相互耦合的关系,对聚合物的合成与改性具有重要的指导意义。聚合物反应挤出过程的数值模拟已经成为研究热点之一。

1 聚合物反应挤出的数学描述和建模过程

聚合物反应挤出是化学反应与材料加工相互影响的过程,需要综合应用高分子化学与物理、高分子反应统计理论、高分子材料流变学、计算数学、传热学、机械科学、软件工程等学科知识^[5]。反应挤出过程涉及流动、反应、传热过程,物性变化十分复杂。聚合物反应挤出的数值模拟过程涉及到多变量之间的相互耦合和影响见图1。螺杆挤出机的建模过程可分为两类,一类为简化的基于理想反应器的一维模型,另一类为基于计算流体力学的三维实体模型。

一维反应器模型认为双螺杆是由一系列理想化学反应器组成。Choulak 等^[6]以带有返混的级联全

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.09.001

收稿:2018-02-08;修回:2018-04-17;

基金项目:国家重点研发计划资助(2017YFB0307702),中央高校基本科研业务费专项资金资助,化学工程联合国家重点实验室开放课题资助(SKL-ChE-16D02);

作者简介:叶阳(1994-),男,硕士研究生,研究方向为高粘聚合反应器设计。E-mail:21628106@zju.edu.cn;

* 通讯联系人:王嘉骏,副教授,研究方向为聚合物基复合材料与多相流反应工程。E-mail:jiajunwang@zju.edu.cn.

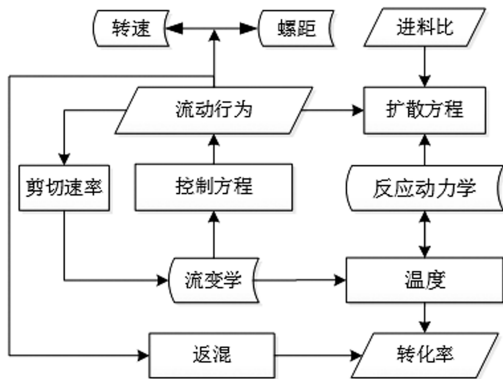


图 1 反应挤出过程中的相互作用

Figure 1 Interaction of reaction extrusion process

混流 CSTR 理想反应器为基础,建立了己内酯双螺杆反应挤出的动态模型,能够有效对反应过程实行自动控制和监测。Liu 等^[7]将双螺杆看成一系列平推流 PFR 理想反应器模型,在高温下通入苯胺、苯乙烯和马来酸酐,发现苯胺从气相到液相的停留时间与质量传递在整个反应中具有关键的作用。在单螺杆挤出机的双平板模型基础上,Kaplan 等^[8]提出了非啮合双螺杆挤出机的三平板流动模型见图 2。上下两板相当于两根静止螺杆,中间移动的板相当于螺杆与机筒的表面,考察了牛顿流体在双螺杆挤出机中的流动行为。Wu^[9]在平板模型的基础上,提出了一维等效反应器模型。将螺杆转动对流体的拖曳作用以及机筒静止对流体的阻碍作用,等效为模型壁的轴向运动对流体的作用。利用自主开发的软件,在有限体积法和半隐式迭代算法的基础上,讨论了尼龙 6 阴离子聚合的单体转化率、平均分子量和流体粘度在反应挤出过程中的演化。Michaeli 等^[10]将双螺杆等效为凹槽模型见图 3,用相互交错排列的平板和凹槽来代替双螺杆的螺纹,分别使用理想的级联 CSTR 和管式反应器模型模拟了尼龙 6 和聚苯乙烯的聚合过程。Puaux 等^[1]对聚氨酯在同向双螺杆挤出机中的本体聚合做了模拟,以线性链增长理论、动力学和轴向扩散为基础,分别使用 PFR 模型、微观完全混合模型、完全分隔模型对停留时间分布、分子量分布做了模拟。

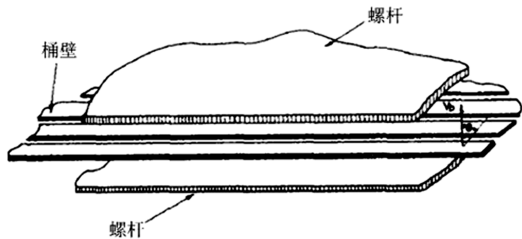


图 2 三平板模型

Figure 2 The three plate model

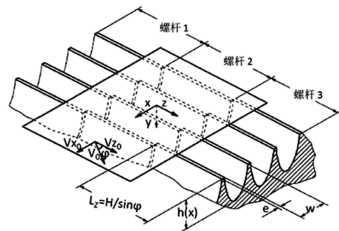


图 3 双螺杆元件的凹槽模型

Figure 3 Theoretical model for two-flighted screw elements

一维反应器模型只考虑了沿轴向的反应和流动,而不考虑径向各物性参数的变化;不考虑反应器内部混合特性对产品质量的影响,认为反应在均相介质中进行;采用全满釜操作的假设;以及只适用于低转化率的动力学方程。一维模型本身过于简化流动状况,虽然使得计算量大大减少,但是难以准确预测产品质量,也不能很好地解决反应器的放大问题^[11]。同时,反应挤出过程不应该只关注过程的全局变量,还应该考虑每个微观单元中的局部变化情况。

随着高性能计算机的发展,采用计算流体力学(CFD)方法,对聚合反应挤出过程进行三维建模和模拟逐渐成为主流。这种方法能够更加精确地计算反应器内部各物性参数的空间分布和随时间的演化。基于计算流体力学的聚合物反应挤出过程数学模型见表 1,由连续性方程和 Naiver-Stokes 方程求解基

本流动场,由流变本构方程来解决熔体复杂的非牛顿流变行为甚至粘弹性流变行为,采用对流扩散方程解决反应单元在传递过程,耦合聚合反应动力学方程,采用化学反应热强度方程处理反应挤出过程中的强放热,由化学结构场控制方程处理聚合物分子量分布。CFD 模拟联立反应挤出过程中的连续性方程、动量方程、传热方程和反应动力学方程,通过有效的数值方法耦合求解上述方程,不断迭代,直至收敛。

表 1 聚合物反应挤出的数学模型

Table 1 Mathematical model of polymer reactive extrusion

建模过程	数学模型
连续性方程 ^[12]	$\nabla \cdot \vec{U} = 0$
Naiver-Stokes 方程 ^[12]	$-\nabla P + \nabla \cdot \vec{\tau} = \nabla \cdot \rho \vec{U} \vec{U}$ $\vec{\tau} = \eta [(\nabla \vec{U}) + (\nabla \vec{U})^T]$
化学流变本构方程 ^[13, 14]	$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \times [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{n-1/2}$ $\eta_0 = \begin{cases} K_1 \bar{c} \bar{M}_w, & \bar{M}_{avg} \leq M_c \\ K_2 c^{5.4} \bar{M}_w^{3.4}, & \bar{M}_{avg} > M_c \end{cases}$
对流扩散方程 ^[12]	$\nabla \cdot (\rho \omega_i \vec{U}) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla_{\omega_1}) + R_i$ $R_i = M_i \sum_{j=1}^j v_{ij} r_j$
化学反应动力学方程 ^[15]	$V_p = A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{RT}(E_p - \frac{E_t}{2} + \frac{E_d}{2})} C_{mi}^{\frac{1}{2}} C_m (1 + \gamma)$
化学反应热强度方程 ^[16] (一级自由基聚合反应过程)	$q_V = \left \frac{\Delta_r H_m A f^{1/2} C_{mi}^{1/2} e^{-E/(RT)} (1 + \gamma) C_{mono}}{u_B} \right $
化学结构场控制方程 ^[17]	$\bar{M}_n = \frac{k_t^{1/2} k_p C_{mono} M_{mono}}{(k_t + k_t'') + (f k_d C_{mi})^{1/2}}$ $\bar{M}_w = [2V I''_n + 1.5(1 - V) I'_n] M_{mono}$

在超高速的同向双螺杆中,Azadeh^[18]建立了简单的聚丙烯解聚的反应动力学,在 LUDOVIC 软件中模拟了在不同转速下不同螺杆构型解聚过程的分子量比率和混合效率。利用流场中剪切速率分布的不均一性,Sobhani^[19]成功预测了反应挤出过程的分散混合效率。Tang^[12, 20]在 Polyflow 软件中采用三维有限元数值模拟结合标量混合分析的方法,研究了双螺杆反应挤出过程中反应物进料比、转速及进料单体摩尔比对聚合产品质量的影响,得到了能有效调节体系粘度和有效控制分子量速率的方法。从化学反应工程的角度阐释反应挤出过程,得到了控制产品质量的决定性因素,指出停留时间分布并不能充分表征反应挤出过程中的微观混合状态。基于准稳态方法,在文献报道的聚氨酯动力学体系的基础上,借助 Polyflow 流体软件和松团理论,Chen^[21]建立了一个简洁的模型用来描述同向双螺杆中不同螺杆元件组合情况下团聚物尺寸大小的变化。

操作参数(螺杆转速和进料比)和螺杆元件几何特征都会影响局部流动状况^[22]。Baron 等^[23]以凹槽模型为基础,建立了停留时间分布的数学模型,与其它模型相比,考虑了所有的操作参数和几何参数,同时,如果对该模型进行适当外延,还可以计算双螺杆挤出机中的反应情况。Zhu 等^[24, 25]在计算流体力学软件 Fluent 中模拟探究混合机理与能量守恒对己内酯反应挤出的影响,从能量守恒的角度解释了螺杆的几何特征和转速对聚合过程的影响。同时还比较了一维模型与三维模型,发现温度和转化率存在截面分布不均一性,一维模型只在反应热较低,螺杆转速和螺杆几何尺寸较小的情况下适用,而三维模型更符

合实际情况。

2 聚合物反应挤出的实际应用

2.1 自由基聚合

一般情况下,聚合物反应挤出模拟所采用的自由基聚合反应动力学,是在体系转化率较低、稳态反应假设基础上得到的,忽略了凝胶效应的影响,导致在反应挤出过程的中后期(高转化率阶段)模拟结果与实验数据出现较大偏差。Jia 等^[26, 27]进行了甲基丙烯酸正丁酯在异向旋转双螺杆挤出机内的自由基聚合反应过程数值模拟,采用一维的等效反应器模型和半隐式迭代算法,开展了化学流变数值模拟,获得了单体转化率、引发剂浓度、重均分子量、流体粘度等物理量沿螺杆轴向的变化规律。但该模型的不足之处在于基于准稳态假设,反应动力学在低粘度情况下获得,而且模型本身并没有考虑到引发剂与单体的混合,填充因子也并不总是等于 1。

引入扩散对反应速率的影响,完善所建立的聚合反应动力学模型,有利于数值模拟精度的提高。张国芳等^[15]在原有甲基丙烯酸丁酯自由基聚合的基础上,考虑了凝胶效应对反应挤出过程的影响(见图 4)。以纠缠理论为基础,计算得到了单体浓度、引发剂浓度和表观粘度的变化趋势。虽然考虑了复杂的反应动力学,但是简化了流动混合和传热的影响,造成了模拟结果与实验数据有所偏差。Alejanro 等^[28]在 MMA 自由基聚合过程中,引入了引发剂的混合效率对化学反应的影响(见图 5),同时考虑了链长对生物分子自由基终止的影响和 MMA 的热引发。得到了时间对转化率的变化曲线,与实验吻合度非常好。

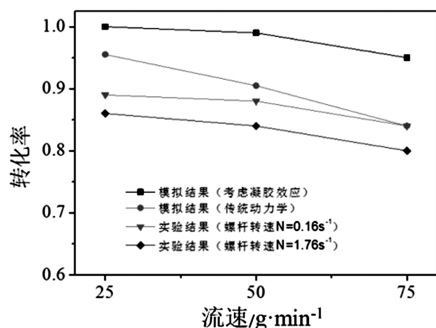


图 4 甲基丙烯酸丁酯单体转化率模拟与实验结果比较

Figure 4 Comparison of monomer conversion between simulated and experimental results of butyl methacrylate

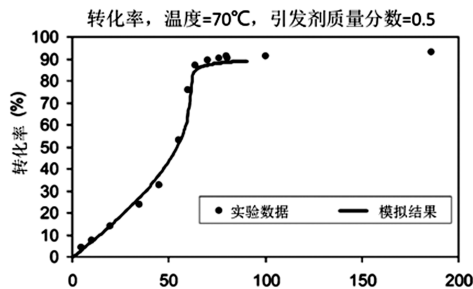


图 5 双螺杆挤出机停留时间与 MMA 转化率关系

Figure 5 Comparison of experimental data and the calculated profile of conversion versus residence time, for a reaction performed at 70°C and using 0.5% (wt) of initiator

目前的研究中,聚合物流体的流变模型大多采用纯粘性的流动模型。当转化率较高时,该模型与实际情况的误差较大。因此,建立分段且连续的粘弹性本构模型,开展反应挤出过程中物系的流动与变形模式共存的化学流变模拟,将有助于分析多相聚合物体系形态生成动力学过程、挤出胀大等问题^[5]。此外,除了优化模型本身,算法的优化也是一个非常重要的因素。Zhang 等^[29]在之前工作的基础上,应用遗传算法来进行反应挤出过程的多目标优化,得到了在最低能量耗散下的最大单体转化率。

2.2 缩合聚合

缩聚聚合过程中,反应速度快,反应体系粘度逐渐升高,反应过程中需要及时移除小分子产物提高转化率。而双螺杆挤出机能适用于高粘体系,且停留时间短,可在真空操作下进行,有利于聚合物脱挥。以双螺杆挤出机作为缩聚反应的反应器,可以得到较好的产品质量分布。

Jassen^[30]指出啮合异向挤出机中物料被分散在若干 C 形腔室中,其间存在四种漏流间隙,据此建立了反应器模型:挤出机可等效为两组腔室,每组腔室的物料沿输送方向移动,腔室间存在反向漏流。将

Jsssen 模型^[30]的 C 形腔室近似看做一系列 CSTR, Bouilloux 和 Macosko^[31]预测了聚氨酯反应挤出过程,得到的挤出机压力分布与聚合物分子量模拟结果与实验数据吻合很好。

Vargas^[32]在聚氨酯本体聚合反应挤出过程中探究凝胶效应的影响,采用连串理想全混流反应器,引入了包括支化反应和交联反应的简单动力学概率模型,并且考虑了四种漏料及官能团基团活性对反应过程的影响,通过计算得到了分子量和分散混合指数。

Zong 等^[33, 34]采用 Polyflow 模拟了芳纶在双螺杆挤出机中的低温溶液缩聚过程,基于文献中报道的芳纶动力学建立层流扩散模型,采用 Yasuda-Carreau 流变模型,用有限元方法考察了挤出机中流场的混合行为与芳纶缩聚反应的关系。发现转速的增加有利于提高反应程度,而更大的螺距则有利于提高反应速率。比较了全螺纹、捏合块和螺杆混合三种元件的停留时间分布和分子量分布(见图 6),结果表明全螺纹元件的泵送能力最好,而捏合块及螺杆混合元件由于能够产生返混,平均停留时间延长。

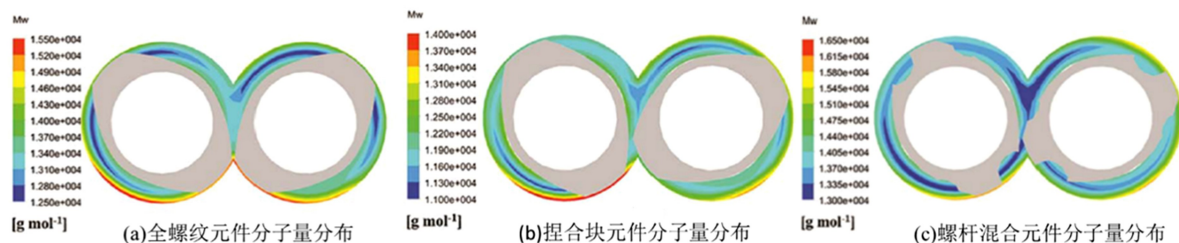


图 6 移除热量情况下螺杆元件分子量分布($Z=170\text{mm}$)

Figure 6 M_w distributions at plane $Z=170\text{ mm}$ with heat removal

3 结语

随着高性能计算机的发展,利用计算流体力学方法对聚合物反应挤出过程进行数值模拟已经成为重要手段。聚合物反应挤出数值模拟能够揭示反应器内部几何结构、操作参数、材料物性、反应动力学、化学流变学对产品质量的影响,对实验研究开发能够起到指导与预测作用,同时也能为反应器设计与优化提供参考。

一维反应器模型与计算流体力学方法各有优劣。当聚合动力学作为反应控制步骤的时候,使用简化的一维理想反应器模型仍然可以用来描述反应挤出过程。当挤出机中传递过程作为控制步骤时,采用计算流体力学方法,在流动方程基础上耦合聚合动力学模型,可以准确预测具有复杂聚合物加工单元的产品质量。

聚合物反应挤出数值模拟可以从以下几个方面进一步拓展。从聚合动力学与传递耦合角度,目前的模型普遍忽视反应后期扩散对反应的影响,大多数研究考虑了聚合反应动力学,但对传热和传质的模型进行了简化,目前尚没有完全考虑“三传一反”对聚合反应挤出过程的影响。从多相混合角度分析,没有考虑非满釜操作、引发剂、单体、聚合物等多种反应介质的混合与相间传递情况,反应假定在均相介质中进行,非均相反应挤出反应的研究目前较少,主要是由于传质模型不完善和受限于计算方法。在模型求解方法方面,传递与反应的控制方程的耦合求解方法及离散方法,也有待进一步改善。反应挤出过程数值模拟的发展将以计算流体力学方法为主,严格耦合三传和聚合反应动力学,考虑多相传递过程,并通过优化求解算法,从而准确预测聚合物反应挤出过程。

符号说明

A_d, A_p, A_t ——引发剂分解碰撞频率因子,链增长碰撞频率因子,链终止碰撞频率因子

E_b, E_d, E_p, E_t ——流动活化能,引发剂分解活化能,链增长活化能,链终止活化能, kJ/mol

M_c, M_n, M_w ——临界缠结分子量,数均分子量,重均分子量

P ——挤出机内部压力,Pa

q_v ——反应热强度,J/(m²·s)

T_0 ——基准温度,K

$\vec{u}$ ——局部速度,m/s

V ——歧化终止分数

H ——系统粘度,Pa·s

ρ ——混合物密度,kg/m³

γ ——凝胶效应指数

$\Delta_r H_m$ ——摩尔反应焓,kJ/mol

参考文献：

[1] Puaux J P, Cassagnau P, Bozga G, Nagy I. Chem Eng Process, 2006, 45(6): 481~487.

[2] Ji W Y, Feng L F, Zhang C L, Hoppe S, Hu G H, Dumas D. AIChE J, 2016, 62(2): 359~366.

[3] Ji W Y, Feng L F, Zhang C L, Hoppe S, Hu G H. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(43): 10698~10706.

[4] Crawford D E, Miskimmin C K, Cahir J, James S L. Chem Commun, 2017, 53(97): 13067~13070.

[5] 张国芳, 贾玉玺, 吴莉莉, 安立佳. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(02): 33~36.

[6] Choulak S, Couenne F, Le Gorrec Y, Jallut C, Cassagnau P, Michel A. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(23): 7373~7382.

[7] Liu H Y, Yao Z, Cao K, Li B G. Chem Eng Sci, 2010, 65(5): 1781~1789.

[8] Kaplan A, Tadmor Z. Polym Eng Sci, 1974, 14(1): 58~66.

[9] Wu L L, Jia Y X, Sun S, Zhang G F, Zhao G Q, An L J. J Appl Polym Sci, 2007, 103(4): 2331~2336.

[10] Michaeli W, Grefenstein A, Berghaus U. Polym Eng Sci, 1995, 35(19): 1485~1504.

[11] Vergnes B, Berzin F. C R Chim, 2006, 9(11/12): 1409~1418.

[12] Tang H, Zong Y, Zhao L. Chin J Chem Eng, 2016, 24(9): 1135~1146.

[13] Si L X, Zheng A N, Yang H B, Guo R Y, Zhu Z N, Zhang Y M. J Appl Polym Sci, 2002, 85(10): 2130~2135.

[14] Rubinstein M, Colby R H. Polymer physics. New York: Oxford University Press, 2003.

[15] Zhang G F, Jia Y X, Sun S, Wu L L, Zhao G Q, An L J. Macromol React Eng, 2007, 1(3): 321~330.

[16] Jia Y X, Zhang G F, Wu L L, Sun S, Zhao G Q, An L J. Polym Int, 2007, 56(12): 1553~1557.

[17] 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[18] Farahanchi A, Sobkowicz M J. Polym Degrad Stab, 2017, 138: 40~46.

[19] Sobhani H, Razavi N M, Ghoreyshi M I R H R. Iran Polym J, 2010, 19(2): 143~154.

[20] 唐豪, 宗原, 赵玲. 华东理工大学学报(自然科学版), 2016(03): 301~307.

[21] Chen T, Lin H, Zhao H L, Chen X, Wu T, Guo L, Ji H J, Sha J, Ma Y L, Xie L S. J Appl Polym Sci, 2017, 134(47): 45535 (1~8).

[22] Zhang X M, Feng L F, Chen W X, Hu G H. Polym Eng Sci, 2009, 49(9): 1772~1783.

[23] Baron R, Vauchel P, Kaas R, Arhaliass A, Legrand J. Chem Eng Sci, 2010, 65(10): 3313~321.

[24] Zhu L J, Narh K A, Hyun K S. Adv Polym Tech, 2005, 24(3): 183~193.

[25] Zhu L J, Narh K A, Hyun K S. Int J Heat Mass Transfer, 2005, 48(16): 3411~3422.

[26] Jia Y X, Zhang G F, Wu L L, Sun S, Zhao G Q, An L J. Polym Eng Sci, 2007, 47(5): 667~674.

[27] 贾玉玺, 张国芳, 孙胜. 高分子学报, 2007, 1(12): 1135~1140.

[28] Alejandro Z, Vivaldo-Lima E, Manero O. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(26): 9805~9817.

[29] Zhang G F, Zhang M, Jia Y X. J Appl Polym Sci, 2015, 132(16): 41862(1~6).

[30] Janssen L P B M. Twin Screw Extrusion. New York: Elsevier Science & Technology Publishers, 1978.

[31] Bouilloux A, Macosko C W, Kotnour T. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(11): 2431~2436.

[32] Vargas R O, Vivaldo-Lima E, Manero O. Polym Plast Technol Eng, 2006, 45(1): 9~21.

[33] Tang H, Zong Y, Xi Z H, Zhao L. Macromol Symp, 2013, 333(1): 305~310.

[34] Zong Y, Tang H, Zhao L. Polym Eng Sci, 2017, 57(11):1252~1261.

Progress on Numerical Simulation of Polymer Reactive Extrusion

YE Yang, CHENG Wen-kai, WANG Jia-jun*, GU Xue-ping, FENG Lian-fang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical and Biological Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: With the continuous development of high performance computers, numerical simulation is used to study the relationship amongst screw geometry, operating parameters and material parameters in the process of reactive extrusion. It has important guiding significance for the synthesis, processing and modification of polymers. However, due to the complexity of reactive extrusion process and the strong coupling among high shear melt flow, heat transfer, and complex rheological properties, accurate numerical simulation is very difficult. The mathematical and physical models used in numerical simulation at the present stage are summarized. They can be divided into one-dimensional reactor model and computational fluid dynamics model. The development of numerical simulation of reactive extrusion process is mainly based on CFD method. The transfer and polymerization kinetics are strictly coupled, and the multi-phase transfer process is considered. By optimizing the algorithm, reactive extrusion processes for polymerization can be accurately predicted.

Key words: Polymerization; Reactive extrusion; Numerical simulation; Kinetics; Computational fluid dynamics