

高分子液滴碰撞的耗散粒子动力学模拟

陈 硕¹, 尚 智², 赵 岩¹, 王 丹³

(1. 同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092; 2. Science and Technology Facilities Council, Daresbury Laboratory, Daresbury Science and Innovation Campus, Warrington, Cheshire, WA4 4AD, UK;
3. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200030)

摘要: 利用耗散粒子动力学模拟了剪切流中两个变形的高分子液滴相互碰撞过程. 高分子液滴由多根有限拉伸非线性弹性珠簧链(FENE链)构成. 研究了碰撞分离和碰撞聚合两种情形. 讨论了由于剪切流导致的液滴自扩散现象. 除了Ca与粘性比之外, 液滴之间的界面张力系数对于两个液滴碰撞后聚合或者分离过程有重要的影响. 当液滴之间存在界面张力, 一定条件下可形成复合液滴. 剪切流条件下, 组成复合液滴的两个子液滴会出现相互翻滚现象.

关键词: 耗散粒子动力学; 高分子; 液滴; 碰撞

中图分类号: V 211.1

文献标识码: A

Simulation of Polymer Drop Collision By Dissipative Particle Dynamics

CHEN Shuo¹, SHANG Zhi², ZHAO Yan¹, WANG Dan³

(1. College of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092; 2. Science and Technology Facilities Council, Daresbury Laboratory, Daresbury Science and Innovation Campus, Warrington, Cheshire, WA4 4AD, UK; 3. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The collision process of two deformed polymer drops undergoing a shear flow was simulated by using dissipative particle dynamics (DPD). The polymer drop is made up of many finite extensible non-linear elastic (FENE) bead spring chains. Both separating collision and coalescence collision were considered. The shear-induced anisotropic self-diffusion phenomenon of drops was studied. Besides capillary number (Ca) and viscosity ratio, the interfacial tension between two drops plays an important role in the coalescence collision or separation collision of the two drops. Due to the non-zero surface tension between two drops, a compound drop could be formed under certain conditions, and the compound

drop tumbles in simple shear flow.

Key words: dissipative particle dynamics; polymer; drop; collision

液滴的相互碰撞对于离散相系统等的研究十分重要^[1], 例如聚合物共混. 聚合物共混是工业上为获得适宜的材料特性而普遍采用的手段之一; 聚合物共混物在加工过程中不断改变自身的微观形态, 最后凝固成为产品; 而产品的材料特性如机械强度等, 则取决于聚合物共混过程中所形成的微观形态; 聚合物共混物微观形态的演变又受到组成离散相的液滴破碎和聚合的影响^[2].

离散相液滴聚合的过程可分为四个步骤^[3]: 液滴的接近; 液滴间基质液膜的排出; 液膜的破裂; 哑铃形液滴松弛成球形液滴. 这个过程实际上也是液滴相互碰撞的过程. 不过液滴的相互碰撞并不总是导致液滴的聚合. 研究表明, 液滴的变形降低了液滴聚合的可能性^[4].

针对液滴碰撞的实验研究中, 比较有代表性的有 Guido 等人^[2]的研究工作. 他们观察到剪切流动条件下变形液滴的碰撞过程中, 液滴质心在速度梯度方向上的距离在液滴碰撞之前与碰撞之后是不同的, 在这个方向上碰撞之后的距离大于碰撞之前的距离, 这种不可逆的距离变化, 被认为是离散相液滴分散的作用机理.

在数值模拟方面, Loewenberg 和 Hinch^[5]利用边界积分法对剪切场中液滴的相互碰撞进行了模拟, 提供了比较详细的液滴碰撞过程中相对运动以

收稿日期: 2009-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50576051; 10872152); 上海市教委科研创新重点资助项目.

作者简介: 陈 硕(1969—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为微尺度流体流动. E-mail: schen_tju@tongji.edu.cn

及液滴变形等方面的模拟结果. Inamuro 等人^[1]利用 Lattice Boltzmann(LB)方法对两个液滴的碰撞过程进行了模拟. 讨论了碰撞聚合以及碰撞分离这两种不同的现象. 并模拟了碰撞过程中液滴之间相互掺混的过程. 然而, 针对多相流的模拟始终是一项具有挑战性的工作, 因为要面临界面的追踪、以及为保证各组分流体的质量守恒、处理各组分流体间较大的密度差以及表面张力的计算等方面所出现的问题.

耗散粒动力学(Dissipative Particle Dynamics, DPD)是一种新兴的介观尺度流体模拟技术, 于1992年由 Hoogerbrugge 和 Koelman 提出^[6]. DPD 模拟的一个显著的特点就是在模拟一个具有不同组分的复杂流体时, 并不比模拟单组分流体系统更复杂, 因此特别适用于对复杂流体系统的模拟. 迄今为止, DPD 已经成功地应用于模拟高分子悬浮物、不互溶性多相流体等等^[7-9], 有力推动了复杂流体系统在介观尺度上的模拟. 不过对于液滴之间相互作用的耗散粒子动力学研究, 还很少见到报道.

本文利用耗散粒子动力学对高分子液滴在简单剪切流动条件下相互碰撞过程进行了研究, 涉及液滴碰撞之后聚合以及分离这两种类型. 高分子液滴由多根有限拉伸非线性弹性珠簧链(FENE链)纠缠而成. 研究了液滴质心在速度梯度方向上距离的变化规律, 阐述了剪切流导致的液滴的自扩散效应. 分析了液滴的变形参数 D_{def} 在碰撞过程中的改变. 讨论了液滴之间的表面张力系数对于液滴碰撞过程的影响.

1 耗散粒子动力学

在 DPD 中, 每个粒子代表的是一团分子, 各团分子之间在一定范围内存在着三种两两相互作用, 它们是保守力 $F_{C,ij}$ 、耗散力 $F_{D,ij}$ 和随机力 $F_{R,ij}$. 由于这些分子团之间的相互作用比分子之间的相互作用“软”得多, 因此可以采用比分子动力学大得多的时间步长. 长的时间步长和大的粒子尺度使得耗散粒子动力学比分子动力学在模拟流体方面有更实际的用途. DPD 遵循质量守恒, 而粒子之间相互作用的对称性, 保证了系统的动量守恒. DPD 中的粒子由于在连续的空间而非离散的格子上运动, 因此遵循 Galilean 不变性. 尽管 DPD 不如 LB 那样计算省时, 但是 DPD 比 LB 要灵活得多, 尤其不会在很多情况下出现数值不稳定性.

DPD 中, 在每一时间步长下, 两颗粒子之间经过

可能的碰撞以后, 获得新的速度并运动到新的位置. 整个计算过程经过在各时间步长下对粒子求解牛顿运动方程来完成, 并通过对大量粒子的位置、速度以及受力情况进行统计, 平均从而可以获得诸如流体的粘度、压力等系统参量. 关于耗散粒子动力学的更加详细的介绍, 可参照文献^[6,8]等.

2 两相不互溶性流体的构造

文献^[8]表述, 两相不互溶流体中, 相似的分子(或原子)之间相互吸引, 而不相似的分子之间相互排斥. 在 DPD 中, 两种流体之间的互溶性主要由两种流体之间的保守力系数 a 决定. 当两种不同的粒子相互作用时, 如果提高了相互作用的保守力系数, 则它们之间的排斥力也提高了, 则可能出现两相不互溶.

Groot 等^[10]给出了两种流体之间的保守力系数 a 和 Flory-Huggins 模型中 χ 参数的关系. 如果 A 和 B 为两种不互溶性流体时, 则 χ 之值为正, 否则 χ 之值为负. 当 χ 之值为正且超出一定的临界值时(即 $\chi > \chi_{crit}$), 则会出现两相分离. 本文采用多根有限拉伸非线性弹性(FENE)珠簧链相互纠缠来构造出高分子液滴. 对每一个高分子液滴来说, 在松弛状态下其半径为 5; 每根 FENE 链由 16 个粒子串联而成, 如图 1 所示; 在每根 FENE 链上, 相邻的粒子之间除了有保守力、耗散力和随机力以外, 还存在“弹簧力”. 对于高分子液滴的构造进一步详细的介绍, 可参阅文献^[8]. 通过提高组成高分子液滴的粒子与周围流体粒子之间的保守力系数, 可实现液滴与周围流体之间不互溶.

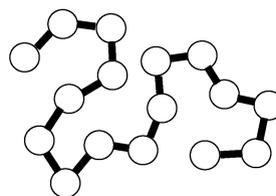


图1 由16个粒子组成的FENE珠簧链

Fig.1 FENE bead-spring chain consisting of 16 particles

3 简单剪切流动条件下高分子液滴碰撞模拟

如图 2 所示为所模拟系统简图. 计算区域的中

心点为坐标原点,本模拟为三维模拟,为简化起见,沿 Y 方向未详细标出.其中, X 方向与流动方向平行, Y 方向指向涡方向, Z 方向则沿速度梯度方向.两个液滴相对位置由 ΔX 和 ΔZ 来确定,其中 $\Delta X = X_1 - X_2$, $\Delta Z = Z_1 - Z_2$. X_1, Z_1 以及 X_2, Z_2 分别为 1 号液滴和 2 号液滴的质心位置坐标.而两个液滴在 Y 方向的坐标之差 ΔY 在整个碰撞过程中保持为 0.

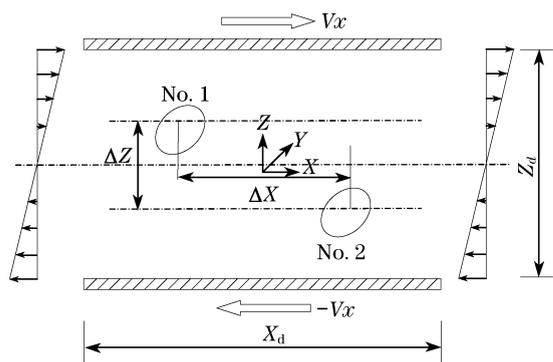


图 2 模拟区域示意图

Fig. 2 Sketch diagram of simulation domain

计算区域的大小为: $-60 \leq X_d < 60$, $-20 \leq Y_d < 20$, $-20 \leq Z_d < 20$. 计算总共采用了 825 468 颗 DPD 粒子,其中 4 192 颗粒子组成了两个液滴,每个液滴由 2 096 个粒子组成的多根 FENE 珠簧链构成.另外 763 676 颗为周围流体粒子,而剩下的 57 600 颗简单粒子则作为壁面粒子分布在壁面区域.平行平板采用“冻结粒子”构成,以三层粒子来代表每一壁面区域,上、下两层壁面总共布置了六层粒子.在 X 和 Y 方向实施周期性边界条件.在壁面附近实施了无滑移边界条件^[8].上下两平板以相同的速度朝着相反方向运动,从而拖动流体产生了简单剪切流动.

应力张量的计算可以通过 Irving-Kirkwood 的方法得到^[11],而高分子液滴与周围流体之间的表面张力系数则通过统计界面处的 3 个正应力的值,利用 Irving-Kirkwood 方程获得.计算中耗散力系数 $\gamma = 4.5$,随机力系数 $\sigma = 3$,相同组分的流体粒子之间的排斥力系数保持为 $a = 18.75$;液滴与周围流体之间的排斥力系数保持为 $a_{de} = 56.25$,流体粒子与壁面粒子之间的排斥力系数为 $a_{fw} = 9.68$,而液滴与液滴之间粒子的排斥力系数 a_{dl} 在 $18.75 \sim 187.5$ 之间范围内变化.在计算开始之前,周围流体粒子以面心立方体的方式进行排列,经过 2 000 时间步的松弛过程后,上、下壁面粒子以相反的方向开始运动,从

而产生简单的剪切流动.时间步长之值取为 0.02.剪切率 D 的计算为: $D = (V_x - V_{-x})/Z_d$,其中, V_x 表示上板速度; $-V_x$ 表示下板速度; Z_d 是两板间的距离.液滴的变形参数 $D_{def} = (R_a - R_b)/(R_a + R_b)$,其中, R_a 表示椭球长轴半径; R_b 表示短轴半径.

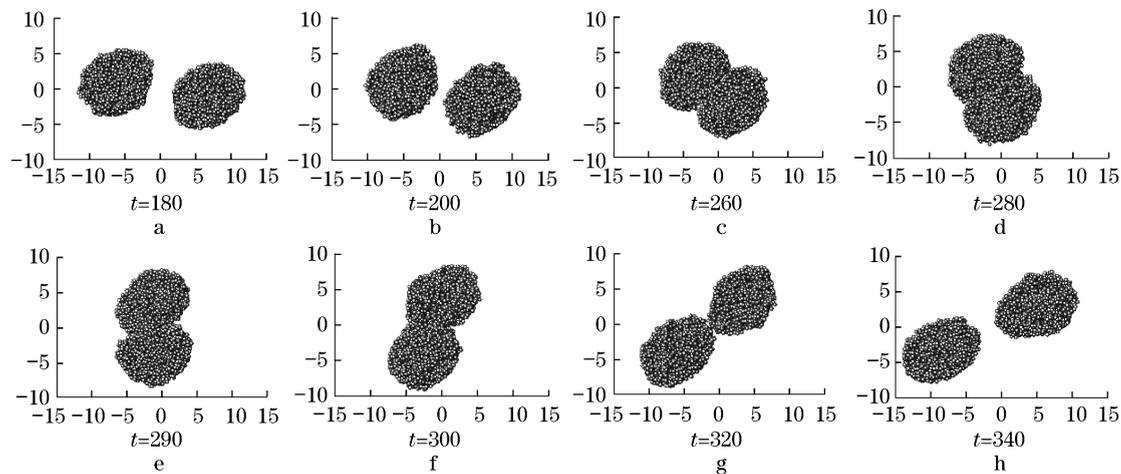
与液滴变形有关的一个重要参数为毛细数 C_a ,为流体粘性力与表面张力之比, $C_a = (\eta_e DR_0)/\Gamma$,其中, η_e 表示周围流体粘度, D 是剪切率, R_0 表示未变形液滴的半径, Γ 指液滴与周围流体之间的表面张力系数.

4 计算结果分析

模拟了在简单剪切流动条件下,两个同样大小(松弛状态下半径 5)的液滴相互碰撞、分离的过程.剪切率为 0.05,对于每个液滴,如前所述,与周围流体之间的排斥力系数保持为 55.5,因此 C_a 数为 0.1.两个液滴之间的排斥力系数为 187.5.

图 3 所示为两个液滴相互接近、碰撞以及分离的过程图;图 4 所示为同一过程中 $\Delta Z/R$ 与 $\Delta X/R$ 之间的关系图.从图 3,4 可知,在碰撞之前, $\Delta Z/R$ 之值大约为 0.4.大概从 $\Delta X/R = -2$ 开始,两个液滴开始有明显的接触,而 $\Delta Z/R$ 也开始逐步增加,然后达到一个最大值 1.6.当两个液滴分离以后, $\Delta Z/R$ 将稳定为一个新的值,约为 1.28.显然,碰撞之后的 $\Delta Z/R$ 值比碰撞前的 $\Delta Z/R$ 值大.所模拟的结果与 Guido 等人^[2]的实验结果以及 Loewenberg 等人^[5]采用边界积分法所得到的模拟结果相一致.这充分说明两个变形液滴碰撞分离过程是一个不可逆的过程.在 DPD 模拟中,如果将剪切流反转,则当液滴再次碰撞时,液滴之间的 $\Delta Z/R$ 会进一步增大.液滴在剪切流作用下反复碰撞的过程将导致两个液滴之间的距离 $\Delta Z/R$ 不断增大,直到液滴之间的相互作用减弱到可忽略为止,这和 Guido 以及 Loewenberg 的分析一致.

图 5 所示为与图 3,4 同样条件下,两个液滴碰撞、分离过程中变形参数 D_{def} 与 $\Delta X/R$ 之间的关系.和 Guido 的实验结果类似,两个液滴的变形参数 D_{def} 彼此相似,差别很小.大概当 $\Delta X/R = -0.8$ 时, D_{def} 上升到一个最大值,然后下降到一个最小值,之后又上升到第二个最大值,最后达到一个稳定值,从图 5 注意到,该稳定值的大小与液滴碰撞之前的 D_{def} 值一致,符合预期值.



$C_a = 0.1$, 两液滴间排斥力系数为 187.5

图3 两个液滴相互碰撞、分离图

Fig.3 Collision and separation process of two droplets

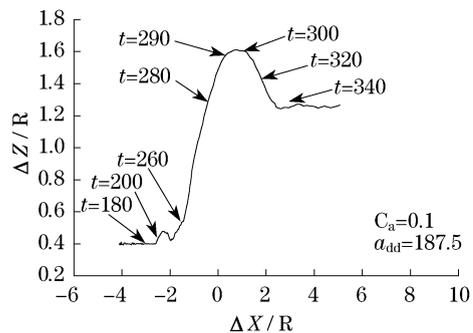


图4 $\Delta Z/R$ 与 $\Delta X/R$ 之间的关系图

Fig.4 Relation between $\Delta Z/R$ and $\Delta X/R$

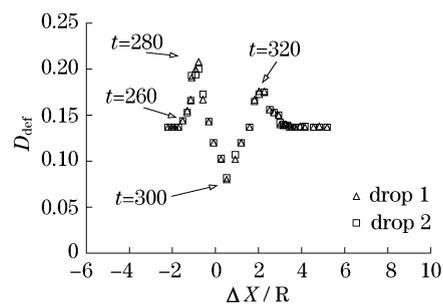


图5 $\Delta X/R$ 与 D_{def} 之间的关系图

Fig.5 Relation between $\Delta X/R$ and D_{def}

实际上, Guido 等人在实验中, 利用角度 ϕ 来描述两个液滴相互的位置关系^[2]. ϕ 定义为两个液滴质心连线与 Z 轴之间的夹角. 显然, 当 $\Delta X/R \rightarrow -\infty$ 时, ϕ 为 -90° ; 当 $\Delta X/R \rightarrow +\infty$ 时, ϕ 为 90° . 如图 6 所示为 DPD 模拟所得到的 ϕ 与 $\Delta X/R$ 之间的关系图. 和 Guido 等人的实验结果一致: 当两个液滴开始相互接触时 $\phi < 0^\circ$, 液滴处于剪切流的压缩象限, 周围流体对液滴施加的力使得两个液滴挤压在一起, 在这一阶段, 液滴的变形参数逐渐增加, 如图 5 所示的 $t = 260-280$ 时段. 当液滴进入剪切流动的拉伸象限时, D_{def} 开始降低, 并达到一个最小值. 这个 D_{def} 最小值比液滴碰撞前、后稳定的 D_{def} 要小. Guido 等人指出, 这一阶段 D_{def} 的降低由两个因素决定: 当两个液滴离开压缩象限之后, 液滴产生松弛; 周围流体对液滴的作用. 周围流体对液滴有一个拉伸的作用, 而此时 ϕ 值比液滴本身主轴的倾斜角要小, 此时的周围流体对液滴的作用使得液滴变形参数 D_{def} 减

小. 当随着碰撞的进一步进行, ϕ 值增加到和液滴本身主轴的倾斜角一致时, 周围流体的拉伸作用使得液滴变形参数 D_{def} 增加, 当两个液滴分离时候, 达到第二个最大值, 液滴分离后, D_{def} 将松弛到一个稳定值.

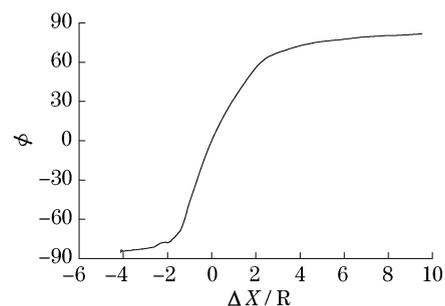


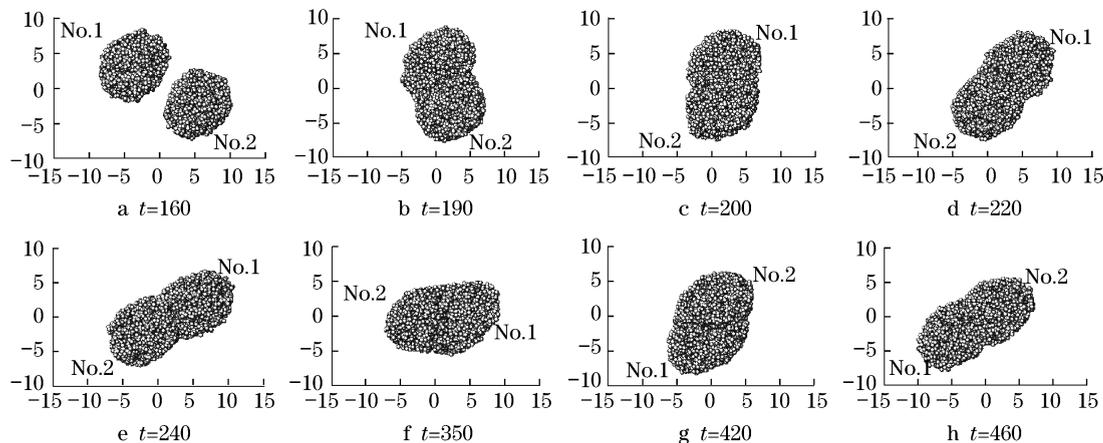
图6 ϕ 与 $\Delta X/R$ 之间的关系图

Fig.6 Relation between ϕ and $\Delta X/R$

如图 7 所示, 其它参数不变, 仅减小两个液滴之间的排斥力系数为 37.5. 此时, C_a 数仍然是 0.1. 由

于液滴之间的排斥力系数减小,两个液滴碰撞之后并没有分开,而出现了一个液滴围绕另外一个液滴翻滚的现象,形成复合液滴;从图中可以看出,其翻滚的半周期约为 220. 所谓复合液滴是由两个液滴构

成,其中一个液滴部份覆盖另外一个液滴. 复合液滴涉及液体-流体-液体三相接触线,尤其是两个液滴相接触的地方,周围流体可被认为是接触线^[12].



$C_a = 0.1$, 两液滴间排斥力系数为 37.5

图 7 两个液滴相互碰撞、翻滚图

Fig.7 Collision and tumbling process of two droplets

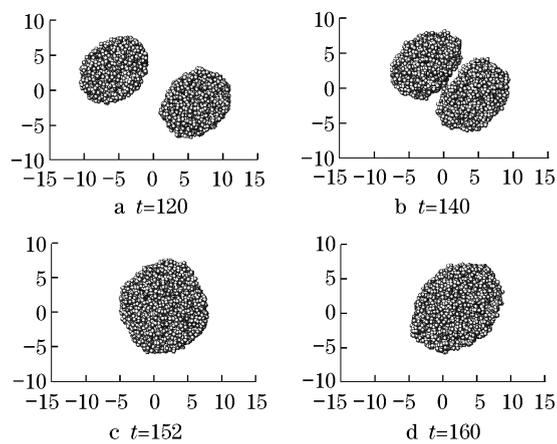
以前的研究多讨论 C_a 数和粘度比对液滴碰撞的影响. 不过,比较图 3 和图 7,说明液滴之间的界面张力系数对于两个液滴碰撞后的状态起到很重要的作用. Bazhlevkov^[12] 指出,对于复合液滴分离的临界 C_a 数要低于单个液滴的情况,例如对于由牛顿流体构成的液滴来说,当 C_a 小于 0.3 时,牛顿液滴不会破裂. 然而由于液滴之间非零界面张力的出现,复合液滴在 C_a 小于 0.3 情况下也可能分裂为两个液滴. 进一步说明两个液滴相互碰撞的过程中,不仅与 C_a 数和液滴与周围流体的粘度比等有关,而且也 and 液滴之间的界面张力系数有关.

事实上,如果液滴和液滴之间的界面张力为 0,则液滴和液滴在碰撞过程中首先融为一个液滴,之后的变形行为和单个液滴一致. 图 8 所示的是两个液滴碰撞聚合的过程,液滴之间的排斥力系数与液滴内部粒子之间的排斥力系数相同,也即液滴之间的表面张力系数为 0. 此时的 C_a 数为 0.2. 两个液滴相互接近、接触之后,融为一个液滴,然后变形或者破碎的情况遵循单个高分子液滴的变形、破碎规律,如文献[8]中所介绍.

5 结论

利用耗散粒子动力学研究了两个大小相等的高分子液滴在剪切流驱动下变形并相互碰撞的过程.

结论如下:



$C_a = 0.1$, 两液滴间排斥力系数为 18.75

图 8 两个液滴相互碰撞、聚合的情形

Fig.8 Collision and coalescence process of two droplets

(1) 液滴碰撞分离的过程是一个不可逆过程. 在液滴碰撞前后,液滴质心在速度梯度方向上的距离不同;且碰撞之后的距离大于碰撞之前的距离. DPD 模拟的结果符合实验观察. 这种剪切流导致的液滴自扩散是诸如聚合物共混过程中重要的控制机理,值得进一步深入研究.

(2) 在液滴的碰撞分离过程中,两液滴的变形参数 D_{det} 有规律地变化. 在剪切流的压缩象限,液滴

的变形参数逐渐增加,达到一个最大值.当液滴进入剪切流动的拉伸象限后, D_{def} 开始降低,并达到一个最小值.之后 D_{def} 上升到第二个最大值,然后逐渐下降到液滴分离后的稳定值.

(3) 除 C_a 数和粘度比以外,液滴之间的界面张力系数对于两个液滴碰撞后的状态起到很重要的作用.当液滴之间存在界面张力,一定条件下可形成复合液滴.剪切流条件下,组成复合液滴的两个子液滴会发生相互翻滚现象.

参考文献:

- [1] Inamuro T, Tajima S, Ogino F. Lattice Boltzmann simulation of droplet collision dynamics[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004, 47: 4649.
- [2] Guido S, Simeone M. Binary collision of drops in simple shear flow by computer-assisted video optical microscopy[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1998, 357: 1.
- [3] 周持兴, 俞炜. 聚合物加工理论[M]. 北京: 科学出版社, 2004. ZHOU Chixing, YU Wei. Processing theory of polymer[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [4] Chesters A K. The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding [J]. Trans I Chem E, 1991, 69: 259.
- [5] Loewenberg M, Hinch E J. Collision of two deformable drops in shear flow[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1997, 338: 109.
- [6] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics [J]. Europhysics Letters, 1992, 19(3): 155.
- [7] Fan X J, Phan-Thien N, Ng T Y, et al. Microchannel flow of a macromolecular suspension [J]. Physics of Fluids, 2003, 15(1): 11.
- [8] Chen S, Phan-Thien N, Fan X J, et al. Dissipative particle dynamics simulation of polymer drops in a periodic shear flow [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2004, 118: 65.
- [9] Jones J L, Lal M, Ruddock J N, et al. Dynamics of a drop at a liquid/solid interface in simple shear fields: a mesoscopic simulation study [J]. Faraday Discuss, 1999, 112: 129.
- [10] Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation [J]. J Chem Phys, 1997, 107(11): 4423.
- [11] Irving J H, Kirkwood J G. The statistical mechanical theory of transport processes, IV. the equations of hydrodynamics [J]. J Chem Phys, 1950, 18(6): 817.
- [12] Bazhlekov I. Non-singular boundary-integral method for deformable drops in viscous flows [M]. Eindhoven: Universiteitsdrukkerij TU Eindhoven, 2003.