

单螺杆挤出机物料停留时间分布的在线检测

张 果,陈梦迪,陈世昌,张先明,陈文兴

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,杭州 310018)

摘 要:挤出机停留时间分布(Residence time distribution,RTD)反映物料在挤出过程中所受的热历史,可以表征其轴向混合能力。基于荧光原理,借助转矩流变仪的单螺杆挤出平台搭建一套挤出机 RTD 在线检测装置。利用荧光分光光度计确定不同示踪剂的最佳测量波长,进一步探明示踪剂浓度和光信号的线性关系;在优选萘(EN)为示踪剂的基础上,通过重复实验考察此荧光在线检测装置的可靠性,并确定示踪剂用量同时也考察螺杆转速对聚苯乙烯(Polystyrene,PS)在单螺杆挤出过程 RTD 的影响。结果表明:该荧光在线检测装置可以成功检测到 PS 在单螺杆挤出机中的停留时间分布且稳定性良好;螺杆转速越快、最小停留时间越小、停留时间分布变窄,表明挤出机的轴向混合能力减小。

关键词:单螺杆挤出;荧光在线检测;停留时间分布;示踪剂

中图分类号: TQ320.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 07-0436-06

0 引 言

采用螺杆挤出机进行机械共混是一种简单而经济的方法,随着改性共混材料的迅速发展和种类的不断增长,混合设备开发及其性能研究受到重视^[1]。单螺杆挤出机被认为混合性能有限,在混合方面的应用往往被忽略,但屏障型螺杆和销钉型螺杆等新型螺杆的出现使单螺杆的熔融混合能力进一步增加,甚至达到了双螺杆的混合效果。单螺杆挤出机价格低,坚固耐用,损坏部件易于更换,容易操作,可得到高背压,并且混合和成型可一次完成^[2]。目前国外已有用单螺杆挤出机进行混合的相关报道,但国内还比较少。因此,有必要对单螺杆挤出机的混合性能进行研究。

停留时间分布在螺杆挤出加工过程中是一个重要的参数,常常用来衡量螺杆挤出机的加工性能。停留时间分布的应用主要表现在:挤出机加工过程的控制^[3]、反应动力学研究^[4]、表征螺杆挤出机的宏观混合,即轴向混合^[5]和挤出机的放大和缩小。停留时间分布在线检测方法有放射性法^[6]、紫外荧光法^[7]和超声波法^[8]等方法,本文选择荧光在线检测法。本课题

组已对双螺杆挤出机的停留时间分布进行研究,张先明等^[9-11]对双螺杆挤出机的局部停留时间分布进行在线检测研究,考察喂料量和螺杆转速等参数对双螺杆挤出机的局部 RTD 和全局 RTD 的影响;同时对双螺杆挤出机内混合性能的数值模拟,分析螺杆构型和加工参数对分布混合的影响^[12-13]。在此基础上,对单螺杆挤出机的停留时间分布进行研究。

本文基于转矩流变仪的单螺杆挤出平台,自行设计一套荧光在线检测装置,用于检测聚苯乙烯(PS)在单螺杆挤出加工过程的停留时间分布,在优先选择 EN 为示踪剂的基础上,考察示踪剂的用量和螺杆转速对 PS 停留时间分布和单螺杆挤出机轴向混合能力的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚苯乙烯(PS):158 k,扬子巴斯夫有限公司;9-萘醇(9-AM):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;萘(EN):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;9-AM 和 EN 的分子结构式如图 1 所示。

收稿日期:2018-01-05 网络出版日期:2018-02-27

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0303000)

作者简介:张 果(1990-),男,河南邓州人,硕士研究生,主要从事高分子反应加工方面的研究。

通信作者:张先明,E-mail:joolizxm@hotmail.com

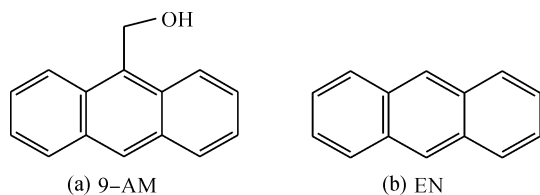


图1 9-AM和EN的分子结构式

1.2 实验设备及仪器

RM-200C型转矩流变仪单螺杆挤出平台。其中螺杆直径为20 mm,长径比为25,最高温度为350℃,最高转速为150 r/min,最大扭矩为160 Nm。单螺杆共4个加热区域,从喂料口到口模温度分别设定为205、215、215℃和215℃。

RM-200C型转矩流变仪混炼平台。其中设定最高温度为350℃,加热总功率为1700 W,加热区分为三区,最大容量为60 mL,最大扭矩为150 Nm。

F-46001型荧光分光光度计(光源波长为360 nm)。其中设定测量波长范围为200~900 nm,分辨率为1.0 nm,光谱宽度包括EX(1.0~10.0 nm可调)和EM(1.0~20.0 nm可调)。

RH-7型毛细管流变仪。设定温度范围为5~500℃,最大载荷为100 kN。

2 停留时间分布在线检测

2.1 在线检测原理

荧光在线检测装置有四个部分:单波长光源、光纤探头、信号处理器和数据采集系统。实验原理如图2所示。光源发射出一束光通过光纤探头打在聚合物熔体上,聚合物熔体内的荧光物质受到光的照射激发出不同波长的光,然后通过滤波片得到特定波长的光,再通过光纤传到信号处理器把光信号转换为电信号,由计算机上的信号处理软件对其采集与处理。

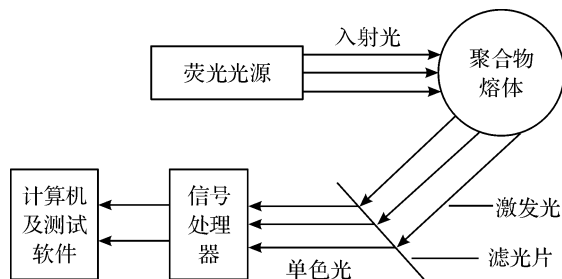


图2 荧光在线检测原理

2.2 停留时间分布的计算

由于物料从单螺杆挤出机挤出的过程是一个连续的随机的过程,因此可以运用概率分布的概念来定量描述物料在反应器内的停留时间分布。描述停留时间的概率分布函数有停留时间分布密度函数和

累积停留时间分布函数。停留时间分布密度函数也称作E函数,通常用 $E(t)$ 表示:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} = \frac{c(t)}{\sum_i c(t) \Delta t} \quad (1)$$

累积停留时间分布函数也称作F函数,通常用 $F(t)$ 表示:

$$F(t) = \frac{\int_0^t c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (2)$$

其中: $c(t)$ 是在单螺杆挤出机口示踪剂的电压信号强度;示踪剂从喂料口加入时 $t=0$ 。

2.3 示踪剂的制备

先将质量比为100:1的PS和示踪剂通过转矩流变仪的混炼平台混合均匀,混炼条件:转子转速45 r/min,混炼温度215℃,混炼时间8 min。然后通过毛细管流变仪的2 mm口模挤出成条状,再在造粒机上造粒,得到和PS颗粒大小相当的粒子。

2.4 最大激发波长的确定

使用F-46001型荧光分光光度计测定示踪剂的最大激发波长。光度计光源发出360 nm波长的光,分别打在示踪剂EN和9-AM的固体粉末上,得到EN和9-AM的激发波长谱图,如图3所示。由图3可知,EN和9-AM最大激发波长分别为421 nm和418 nm,因此选用的滤波片分别允许421 nm和418 nm通过,而将其它波长的波过滤,提高设备测试准确度。

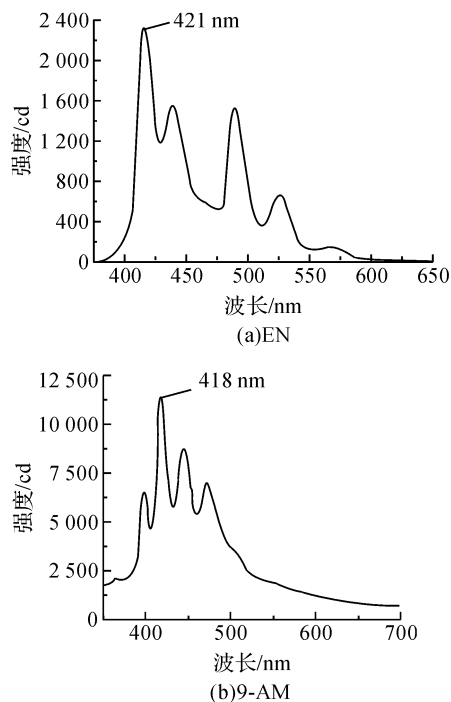


图3 EN和9-AM的激发波长谱图

2.5 激发波长强度与示踪剂浓度的关系

通过荧光在线检测得到的停留时间分布谱图的本质是反应示踪剂在不同挤出时间下的示踪剂浓度分布,因此首先要确定示踪剂浓度与光信号之间的关系,进而确定停留时间分布。将 EN 和 9-AM 分别溶于甲苯中,配制一系列的浓度已知的标准溶液,采用 F-46001 荧光分光光度计测定激发波长的强度,得到最大激发波长强度和示踪剂浓度 c 的标准曲线,如图 4 所示。由图 4 可知:EN 和 9-AM 最大激发波长强度都随着溶液浓度 c 的增加而增加,且最大激发波长的强度与示踪剂浓度 c 成线性关系,线性拟合方程式分别如式(3)和式(4)所示:

$$y_1 = 2.79 \times 10^8 c + 279.25 \quad (3)$$

$$y_2 = 2.31 \times 10^8 c - 189.37 \quad (4)$$

其中, c 是配置一系列标准溶液的浓度, y_1 为 EN 的最大激发波长的强度, y_2 为 9-AM 的最大激发波长的强度。

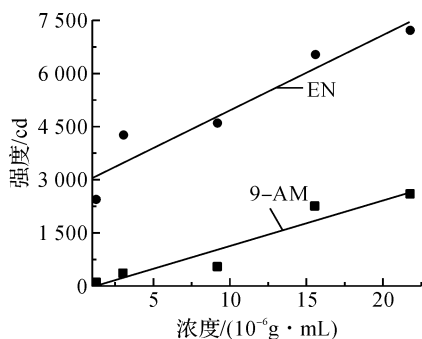


图4 EN 和 9-AM 最大激发波长强度与溶液浓度的关系

2.6 实验测量过程

PS 停留时间分布在线检测装置如图 5 所示,设定单螺杆挤出机的挤出速度 30~60 r/min,示踪剂的用量 0.01~0.03 g。由于单螺杆和双螺杆挤出机的喂料形式不同,双螺杆挤出机有单独的喂料装置,是在其“饥饿”状态下喂料,单螺杆挤出机是挤出过程达到稳定后从加料口直接加料,因此单螺杆停留时间分布检测流程也略有不同。测试流程为:当荧光测试仪的基线趋于平稳认为挤出过程达到稳态,控制料斗中 PS 粒料量至见到螺杆,然后以脉冲形式由加料口加入示踪剂,并迅速加入 PS 粒料;从加入示踪剂开始计时($t=0$),启动荧光在线检测装置,在探头处以 1 Hz 的频率采集信号,对信号处理过程中,需要扣除未加示踪剂基线强度。

2.7 示踪剂的选择

控制示踪剂的用量、温度和螺杆转速 45 r/min 不变,只改变示踪剂的种类,按照图 5 所示的过程测量 PS 的停留时间分布。图 6(a)是示踪剂 EN 和 9-AM 电压信号强度随时间变化的谱图,图 6(b)是根据式(1)和式(2)计算后得到的 PS 停留时间分布谱图。由图 6(b)可知在控制螺杆转速、温度和示踪剂用量不变的情况下,两种示踪剂获得的 $E(t)$ 和 $F(t)$ 曲线重合良好,可知两种示踪剂都可以表征 PS 的停留时间分布。考虑到电压信号强度应强烈清晰,选择 EN 作为表征 PS 在单螺杆挤出加工过程中停留时间分布的示踪剂。

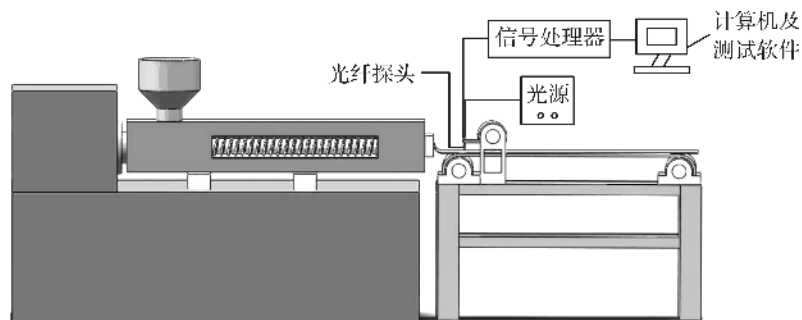


图5 PS 停留时间分布在线检测装置图

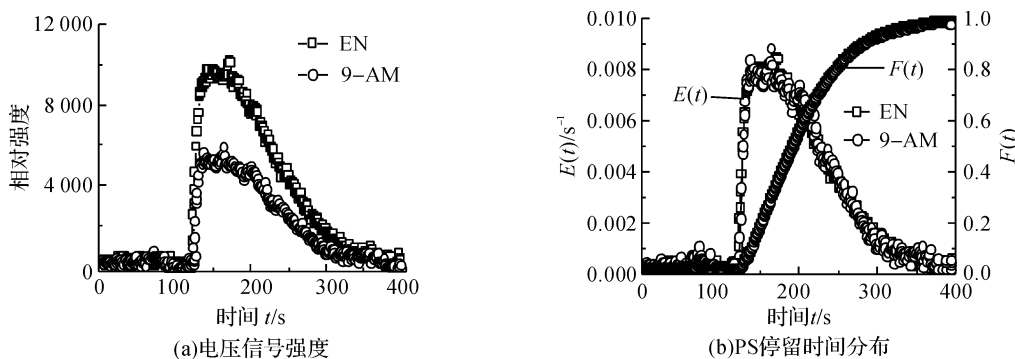


图6 含示踪剂 EN 和 9-AM 的电压信号强度和 PS 停留时间分布随时间变化谱图

3 结果与讨论

3.1 重复性试验

为考察搭建的荧光在线检测装置对聚合物挤出加工 RTD 测量的稳定可靠性,在选定 EN 作为示踪剂的条件下,进行 PS 挤出的重复性实验研究。图 7(a)是三组重复性实验示踪剂的电压信号强度

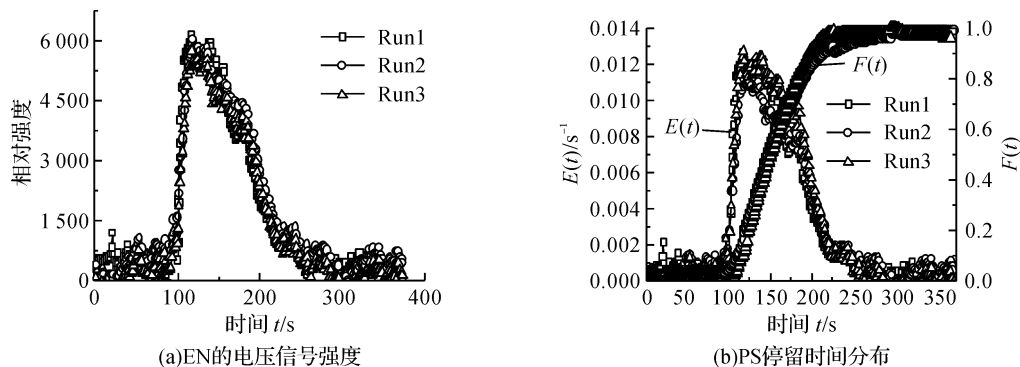


图7 三次重复性实验 EN 的电压信号强度和 PS 停留时间分布随时间变化谱图

3.2 示踪剂的用量对 PS 停留时间分布的影响

在单螺杆挤出过程中,出峰起点位置为示踪剂的最小停留时间,即示踪剂最快达到测试点的时间,它可以表征挤出机中物料最大速度,因此可以部分表征物料流动形态。峰的宽度表征不同操作条件下对轴向混合程度影响,峰值越宽说明轴向混合程度越好,因此停留时间分布可以部分表征挤出过程的物料的流动形态和混合程度^[12]。

控制螺杆转速 45 r/min、加工温度不变,依次改变示踪剂的含量为 0.01、0.02 g 和 0.03 g,按照图 5

所示的过程测量 PS 的停留时间分布。图 8(a)是不同示踪剂的用量的电压信号强度随时间变化的谱图,图 8(b)是根据式(1)和式(2)计算后得到的含有不同示踪剂含量的 PS 的停留时间分布谱图。由图 8(a)可知示踪剂的含量越高,电压信号强度越大;由图 8(b)可知不同示踪剂含量的停留时间分布的 $E(t)$ 和 $F(t)$ 曲线谱图重合良好,最小停留时间和峰的宽度基本一致,表明选择的示踪剂用量均可以用来对 PS 挤出过程停留时间分布进行检测,同时进行验证在线检测装置可靠。

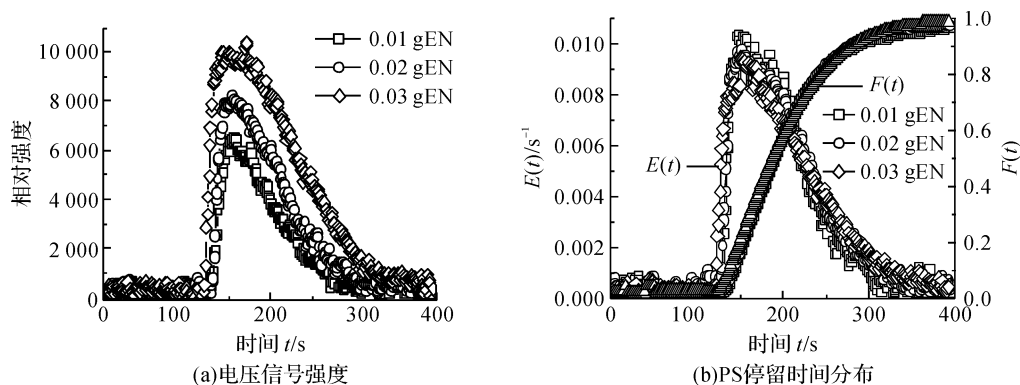


图8 不同 EN 含量的电压信号强度和 PS 停留时间分布随时间变化谱图

3.3 螺杆转速对 PS 停留时间分布的影响

由图 8(a)可知 0.03 g 的 EN 的用量电压信号较强且比较清晰,故在研究螺杆转速对挤出 PS 停留时间分布的影响选用示踪剂 EN 的用量为 0.03 g。控制示踪剂的含量、加工温度不变,依次改变螺杆转

速为 30、45、60 r/min,按照图 5 所示的过程测量 PS 的停留时间分布。图 9(a)是不同螺杆转速条件下示踪剂电压信号强度随时间的变化谱图,图 9(b)是根据式(1)和(2)计算后得到的不同螺杆转速条件下 PS 的停留时间分布的谱图。对单螺杆挤出

过程,RTD分布宽表明其轴向混合较好。螺杆转速越大,螺杆喂料量也越大,同时停留时间分布越

窄,表明螺杆转速的增加使螺杆的轴向混合程度减小。

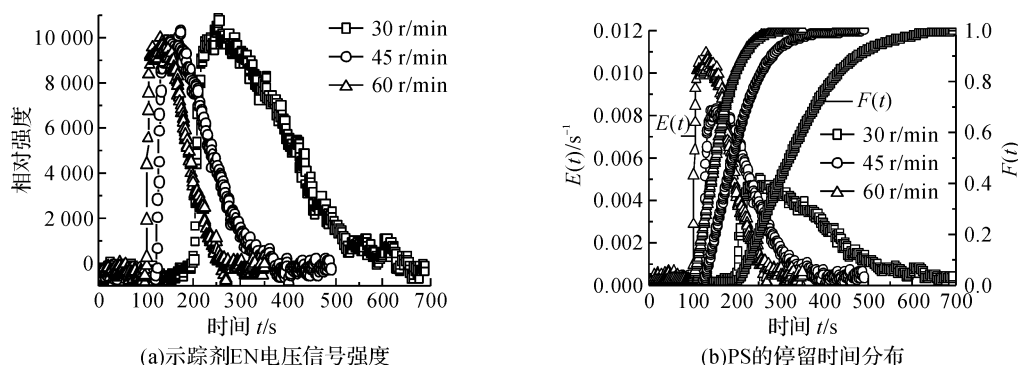


图9 不同螺杆转速下示踪剂EN的电压信号强度和PS停留时间分布随时间变化谱图

4 结论

停留时间分布是物料在单螺杆挤出加工过程中一个重要的参数。本文借助自行搭建的荧光在线检测装置,以PS为测试样品,在线检测PS在单螺杆挤出加工过程中的停留时间分布,主要结论如下:

a) 基于转矩流变仪的单螺杆挤出平台搭建的荧光在线检测装置可以成功应用于检测PS在单螺杆挤出过程中的停留时间分布检测,确定示踪剂EN最佳激发波长为421 nm和示踪剂用量为0.03 g。

b) 确定示踪剂浓度和荧光信号成线性关系,重复性试验研究结果表明,该荧光在线检测装置稳定性良好。

c) 螺杆转速对PS在单螺杆挤出机内的停留时间分布有明显的影 响,螺杆转速越快,最小停留时间越小,停留时间分布越窄,表明螺杆转速的增加使单螺杆挤出机的轴向混合程度减小。

参考文献:

- [1] 张博,徐德增,郭静. 螺杆挤出机中销钉对流体的混合效果[J]. 大连工业大学学报,2005,24(1):42-45.
- [2] 李晨昕,薛平,贾明印,等. 沟槽机筒单螺杆挤出机塑化特性的实验研究[J]. 中国塑料,2017,31(6):111-117.
- [3] Gao J, Walsh G C, Bigio D, et al. Mean residence time analysis for twin screw extruders[J]. Polymer Engineering & Science,2000,40(1):227-237.
- [4] Chalamet Y, Taha M, Vergnes B. Carboxyl terminated polyamide 12 chain extension by reactive extrusion using a dioxazoline coupling agent. Part I: Extrusion parameters analysis[J]. Polymer Engineering & Science,2000,40(1):263-274.
- [5] 庞军舰,何亚东,信春玲,等. 三螺杆挤出机与双螺杆挤出

机混合性能的比较[J]. 中国塑料,2012,26(6):107-111.

- [6] Tulsian P, Sarang S, Sastry S K. Measurement of residence time distribution of a multicomponent system inside an ohmic heater using radio frequency identification[J]. Journal of Food Engineering,2009,93(3):313-317.
- [7] Gerstorfer G, Lepschi A, Miethlinger J, et al. An optical system for measuring the residence time distribution in co-rotating twin-screw extruders[J]. Journal of Polymer Engineering,2013,33(8):683-690.
- [8] 邹华生,吕雪营,李雪峰. 扁平形多频超声辐射反应器内停留时间的分布规律[J]. 华南理工大学学报,2015,43(6):9-14.
- [9] Zhang X M, Feng L F, Hoppe S, et al. Local residence time, residence revolution and residence volume distributions in twin-screw extruders[J]. Polymer Engineering & Science,2008,48(1):19-28.
- [10] 张先明,李广赞,冯连芳,等. 双螺杆挤出机中局部停留时间分布研究[J]. 高校化学工程学报,2008,22(3):75-80.
- [11] Zhang X M, Xu Z B, Feng L F, et al. Assessing local residence time distributions in screw extruders through a new in-line measurement instrument[J]. Polymer Engineering & Science,2006,46(4):510-519.
- [12] Zhang X M, Feng L F, Chen W X, et al. Numerical simulation and experimental validation of mixing performance of kneading discs in a twin screw extruder[J]. Polymer Engineering & Science,2009,49(9):1772-1783.
- [13] Bi C, Jiang B, Li A. Digital image processing method for measuring the residence time distribution in a plasticating extruder[J]. Polymer Engineering & Science,2007,47(7):1108-1113.

On-line detection of residence time distribution of single screw extruder

ZHANG Guo, CHEN Mengdi, CHEN Shichang, ZHANG Xianming, CHEN Wenxing

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology (Zhejiang),
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The residence time distribution (RTD) of extruder indicated the thermal history of the material during the extrusion process, which could characterize its axial mixing capacity. Based on the principle of fluorescence, a set of on-line detection device of RTD was built with the help of single screw extrusion platform of torque rheometer. And the maximum excitation wavelengths of different tracers were determined and further analyzed the linear relationship between tracer concentration and optical signal by fluorescence spectrophotometer. Repeated experiment showed that the detection device was reliable with choosing EN as the tracer. Meanwhile the amount of tracer was determined to study the effect of screw speed on RTD of PS. The results showed that the device with good stability could successfully detect the RTD of PS. At the same time, the RTD of PS became narrow as the screw speed increased, which indicating the axial capacity of single screw extruder decreased when screw speed increased.

Key words: single screw extrusion; fluorescence on-line detection; residence time distribution; tracer

(责任编辑: 刘国金)