

综 述

高分子材料加工在线检测研究进展

赵丽娟^{1*}, 裴 晨¹, 赵可清¹, Jen Cheng-kui²

(1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066;

2. Industrial Materials Institute, National Research Council Canada,
Boucherville, Quebec J4B 6Y4, Canada)

摘要:在线检测是在加工生产线上实现对材料连续检测的技术,而且不对加工过程产生干扰。快速有效的在线检测技术可以减少原料的浪费,提高制品性能,提升市场竞争力,因此,高分子材料加工的在线检测与控制技术成为近年来研究的热点。本文介绍了流变学、光学和声学等技术在线检测高分子材料加工中的流变行为、材料结构的变化、熔体在加工设备中停留时间分布、高分子材料相形态的变化等。此外,论文还比较了不同检测技术的使用范围,以期对材料加工的在线检测的研究做出探讨。

关键词: 高分子材料;加工;在线检测

1 研究背景

高分子材料的成型加工技术主要有挤出、注塑、压延、吹塑和发泡等,在加工成型中,高分子材料的性能不仅取决于其自身的特点,还与在加工过程中形成并最终保留在制品中的结构有关,例如高分子材料的分子量及其分布、分子链的取向结构、加工过程中分子链的降解和交联、聚集态结构和相形态结构等。造成高分子材料产品性能差别的主要原因是高分子材料高分子链的多层次结构和粘弹性能。因为高分子材料特殊的结构和性能,在对其改性、加工成型过程中,材料的性能和结构也会发生变化,因此,对高分子材料产品结构和性能的表征一直是高分子材料领域中的重要研究方向。用于高分子材料加工成型的检测手段主要有离线法(比如 DSC、DMA、XRD、FT-IR、SEM 等)和在线法。离线检测高分子材料性能会产生时间延迟,某些离线检测由于取样不均匀,或者测试过程带来不同于加工过程的热历史,都会使离线测试与真实结果产生偏差。加工成型过程中的实时在线检测和表征是近年来高分子材料加工技术研究的热点和前沿课题^[1~6]。在线检测方法是在加工生产线上进行的,可以实现连续、整体、消除时间滞后、不对加工过程产生干扰,快速有效的检测技术可以减少原料的浪费,降低生产成本,提高产品质量,提升市场竞争力。

2 高分子材料加工过程中的在线检测技术

在 高 分 子 材 料 加 工 生 产 线 上,常 用 的 在 线 检 测 手 段 有 压 力 和 温 度 传 感 器,操 作 者 通 过 检 测 压 力 和 温 度 的 变 化 控 制 高 分 子 材 料 的 加 工 成 型 工 艺。但 是 压 力 传 感 器 反 应 滞 后,而 温 度 传 感 器 只 能 反 映 模 具 内 壁 的 温 度 变 化。在 加 工 过 程 中,由 于 筒 壁 与 高 分 子 材 料、高 分 子 材 料 之 间、高 分 子 材 料 与 螺 杆 等 之 间 的 摩 擦 剪 切 产 生 的 热,使 料 筒 内 部 温 度 和 筒 壁 处 产 生 差 别,所 以 温 度 传 感 器 不 能 准 确 的 测 量 高 分 子 材 料 内 部 温 度 的 变 化。为 了 更 准 确、快 速 地 获 得 高 分 子 材 料 在 加 工 过 程 中 的 真 实 变 化,急 需 研 究 和 开 发 在 线 检 测 方 法。

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50973076),四川师范大学博士启动基金(No. 037195);

*** 通讯联系人:** 赵丽娟(1978—),女,博士,主要从事高分子材料材料加工改性和在线检测研究,Email: winnae-zhao@hotmail.com.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

近二十多年来,流变学、光学、声学 and 电磁学等方法被广泛地用于检测高分子材料加工过程中发生的物理和化学性质的变化。在线检测分为“online”和“inline”方法,online 方法是使用泵把正在加工中的小部分高分子材料熔体汲取到测试仪器内,测试后或丢弃掉、或再放回加工熔体内。Inline 方法是指把测试仪器直接连接到加工设备上,通过探头或透明视窗直接观察高分子材料熔体加工过程。光谱技术和流变仪技术常采用 online 方法,而其它多数采用 inline 方法。无论 online 还是 inline,采集的数据都能代表加工过程中样品的整体情况。在加工过程中,高分子材料的在线检测主要包括高分子材料熔体的流变行为、高分子材料的分子结构、高分子材料熔体在加工设备中停留时间分布、高分子材料相形态以及注射成型等。

2.1 在线检测高分子材料流变行为

高分子材料的流变性能常采用锥板式、平行板式、同轴圆筒式和毛细管式等流变仪进行离线测试。而在线检测高分子材料的流变性能可以采用旁通管道把流体从主流道中汲取到测试仪器中进行检测;或使用狭缝口模,通过检测压力差计算高分子材料流变行为的变化。Mode^[6]使用计量泵把高分子材料熔体从加工仪器中汲取到毛细管流变仪中进行测试,然后通过第二个计量泵把测试后的熔体送回原加工仪器中。实验指出,测试中关键问题是控制好计量泵的流速和保持稳定的压力。Turk^[7]采用 Rheometrics 旋转流变仪和狭缝流变仪对比了离线和在线检测聚乙烯(PE)的粘度,结果发现离线和在线中,高分子材料具有不同的松弛行为,在线测试的粘度比离线小。Thomas 等^[8]把狭缝流变仪接到单螺杆挤出机口模处,在线研究聚丙烯在过氧化物作用下的降解行为,通过狭缝的压力降计算高分子材料的粘度,结果发现随着过氧化物浓度的增加,聚丙烯挤出粘度降低。Xanthos 等^[9]用狭缝流变仪研究了尼龙 6/三元乙丙橡胶(PA6/EPDM)和尼龙 6/三元乙丙橡胶接枝马来酸酐(PA6/EPDM-*g*-MA)的熔体流动速度。结果表明,增加 EPDM 的含量,共混物熔体流动速度增加,同时相容剂 EPDM-*g*-MA 的生成也影响加工样品的粘度。往聚丙烯/尼龙(PP/PA)两相混合物中加入功能化 PP,共混物熔体流动速度数据表明 PP/PA 两相混合物的粘度大于三相混合物(PP/PA/功能化 PP),原因可能是由于相容剂改变了混合界面的相互作用。

瞿金平^[10]利用高分子材料熔体的双折射性质,对振动力场作用下窄缝挤出口模中的高分子材料熔体挤出行为进行光散射研究,用光弹性图像和光强度矩阵来表征高分子材料熔体受到的剪切应力。结果表明:振动力场的引入使光弹性图像和光强度矩阵发生了规律性变化。振动力场使高分子材料熔体剪切应力减小、表观粘度降低,最终使得挤出压力降低、产量提高。Li^[11]把超声波安装在狭缝口模处,检测高分子材料在挤出口模处的取向和解取向行为。Li 的测试原理为:超声波声速和衰减与高分子材料熔体的密度、模量和温度等有关,当高分子材料经过口模的入口剪切后,熔体中部分子取向,熔体在流动过程中又伴随解取向,同时体系的温度、压力和熔体的微观形态发生变化,导致超声波穿过高分子材料时,信号发生变化。

2.2 在线检测高分子材料分子结构

利用物质的分子对红外辐射的吸收,得到与分子结构相对应的红外光谱图,从而鉴别分子结构的方法,对高分子材料结构进行定性和定量的分析。傅立叶中红外测试(FT-MIR)系统包括一个红外线发射源、探测器、数据采集系统和一个特殊设计的流动单元。中红外波波数范围在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,这个范围内的波长对应着分子基本振动。在线傅立叶红外光谱系统能方便的控制反应性加工过程和未知比例的共混。检测时,少量的高分子材料熔体是通过一个支路管道连续的被送到样品池。Stohere 等^[12]把 FT-MIR 与双螺杆挤出机结合研究挤出过程中聚乙烯接枝硅烷,结果显示随着有机硅用量的增加, 960cm^{-1} 和 1009cm^{-1} 处 C=C 双键的强度降低,表明加工体系内接枝交联反应加剧。Stengler 等^[13]通过控制合成聚对苯二甲酸乙二醇酯过程中 1160cm^{-1} 和 3400cm^{-1} 的 COC 和 O-H 吸收峰的强度影响来判断聚合反应程度。但是 FT-MIR 需要支路管道把高分子材料汲取到样品池,可能对主流过程产生干扰。和中红外(MIR)相似,近红外技术(NIR)也被用于表征不同高分子材料的结构,近红外波数范围在 $12500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。由于近红外的吸收比中红外弱 100~1000 倍,所以 NIR 辐射要在高分子材料内多测试 100~

1000 次来获取有效光谱,但是 NIR 能获取比 MIR 更宽尺度范围内高分子材料的信息。已有报告 NIR 技术被应用于溶液和熔体的在线检测, Hansen 等^[14]使用 NIR 在线检测聚苯乙烯(PS)和聚苯醚(PPO)的共混,结果发现:由于高分子材料之间的相容性较好,PS 和 PPO 的红外吸收光谱在特征吸收峰范围内发生很大变化。Thomas 等^[15]在同向双螺杆挤出机口模处安装 NIR 检测 PS 和聚对苯乙炔(PPE)的共混行为,同时考察温度和压力对 NIR 测试结果的影响。结果表明,可以用 NIR 在两种高分子材料峰值处的强度变化来考察共混程度,压力对 NIR 结果没有明显影响,但温度变化使基线发生移动。

2.3 在线检测高分子材料加工中熔体停留时间

高分子材料挤出过程停留时间分布(RTD)的在线检测越来越受到重视,普遍采用的 RTD 检测的方法是刺激响应技术,即在高分子材料中加入示踪剂,然后测定出口或者加工设备其它部位示踪剂浓度随时间的变化关系。

Gendron 等^[16]通过检测不同位置超声衰减信号,考察了高分子材料熔体在挤出机中的挤出过程停留时间分布(RTD)。由于示踪剂可以被认为是一种填料,根据分散相对超声波的散射,作者发现超声波衰减系数随示踪剂用量改变敏感,并且发现超声示踪剂对反应性熔体没有任何影响。Sun 等^[17]通过新型的探头设计和快速的数据采集系统,在双螺杆挤出机的输送区、熔融区、计量区和口模处安装了超声波探头,测出挤出过程中局部和全部 RTD 分布,并与采用光学法同步所测计量区的停留时间分布对比,认为超声波法是光学法测试 RTD 的很好的辅助方法。

分子荧光光谱^[18]、 γ 射线^[19]和红外光谱^[20]等光谱分析法被引入到材料加工中 RTD 的在线检测上,利用物质与辐射能作用,测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。许忠斌^[18]研制了一种高分子材料停留时间分布在线检测装置,其装置直接将光纤探头放入高分子材料加工设备中,先将光激发能传输到被加工的流体上,再检测随后的微光发射量,通过比较光强的变化,实现高分子材料停留时间分布的在线检测。将光纤探头安装于挤出机的任何位置,可进一步在线检测高分子材料局部停留时间的分布。用微光测量可采用滤光器,不仅克服了光反射法遇到的困难,消除加工设备(例如双螺杆挤出机的螺槽底部及螺棱表面反射光)的影响,也便于探测信号的校准。

2.4 在线检测高分子材料相形态

高分子材料共混可以提高其物理力学性能、加工性能、降低成本和扩大使用范围。在高分子材料共混的研究和应用中,除互穿高分子材料网络具有两个连续相的特点外,其它共混物皆有连续相和分散相。Houston^[21]使用超声波速度与组成含量关系曲线表征了聚苯乙烯/聚甲基乙烯基醚(PS/PVME)和聚甲基丙烯酸酯/聚偏氟乙烯(PMMA/PVDF)两相体系的区别,结果发现:超声波速度与组成含量出现 S 型曲线时,对应于两相体系不相容,且随着某一组分含量增加时,出现相反转现象;对于相容的同一体系,超声波速度与含量是线性关系。何波兵等^[22]通过超声波纵波的声速和衰减表征高分子材料共混物的相容性;对于相容体系,如聚氯乙烯/丁腈橡胶(PVC/NBR)体系,超声波速度和衰减与组分含量呈线型关系,而对于不相容体系,如结晶的聚丙烯/聚苯乙烯(PP/PS)、非晶的聚苯乙烯/三元乙丙橡胶(PS/EPDM),声速和衰减与组分含量呈非线型关系,超声波衰减曲线的拐点处对应于共混体系的相转变点。超声波也用于检测在挤出过程填料在材料基体中的分散行为。Gendron 等^[16]在料筒内径为 63.5mm 的单螺杆挤出机口模处安装超声波探头,检测填充两种不同粒径($3.0\mu\text{m}$ (Camel-Wite) 和 $0.7\mu\text{m}$ (Camel-Cal))的碳酸钙粒子,同时也比较了碳酸钙表面处理前后分散性能的变化。超声波实验结果显示:超声波在熔体中的传播速度和衰减变化与碳酸钙的配比有单调的变化关系。因为衰减受温度和压力的影响小,研究者用衰减的变化来控制填料含量和分散的影响,比较粒径为 $3.0\mu\text{m}$ 和 $0.7\mu\text{m}$ 的碳酸钙填充聚丙烯的超声波衰减曲线。相同含量下,小粒径碳酸钙散射面较多,导致超声波衰减较大;同一粒径下,经过硬脂酸处理后的高分子材料的衰减减小。硬脂酸处理后的碳酸钙粒子分散比未处理分散更加均匀。所以,超声波衰减曲线能定性的计算碳酸钙的填充量、粒子粒径和粒子在基体中的分散性。

BUR 等^[23]在材料在线检测领域作出了突出贡献,他们自行设计了一个多功能仪器,可同时

检测高分子材料的介电常数和荧光光谱吸收。研究者将仪器安装在挤出机狭缝流道的挤出口模处,研究无机填料填充高分子材料的共混行为。此外,口模处还可安装其他传感器。对有机化蒙脱土填充尼龙 6/乙烯-醋酸乙烯共聚物(PA6/EVA)加工过程的实时检测研究表明:在获得介电松弛信号之前,要对在线介电测试的电极和电导率进行校正。介电测试结果说明纳米蒙脱土在团聚、插层和剥离状态时,介电性能有很大不同。掺杂在 EVA 共聚物中的荧光染料可以用来作为分子探测器研究微观分子构型在光谱上的体现。

2.5 在线检测高分子材料注射成型工艺

相对于挤出加工来说,注射成型过程较复杂,具有成型周期短、制品尺寸精确的特点。注塑过程中,高分子材料的熔融温度、模具温度、注射速度、冷却时间和型腔的几何结构都影响制品的质量。当前,注射成型的监测和控制方法主要为热电偶和压力传感器,但是其反应时间慢,敏感性和稳定性差,也很难反应熔体内部的温度和压力变化。Bur^[24]在模具型腔的两侧安装光纤组成的光学传感器,检测无定形高分子材料聚苯乙烯和结晶高分子材料聚乙烯进入型腔后的开始固化时间和温度。检测原理为:在高分子材料中加入低浓度的特征荧光染料,通过测量荧光强度的变化检测高分子材料所处的状态(熔融态或固态)。研究固化时间和荧光强度的关系时发现,测试前要对荧光强度和温度之间的关系进行校正。但是荧光探针、可视化^[25]和介电光谱等不适合长期用于工业化生产。近十几年来,超声波被引入到注塑成型加工中,得到了大量的研究应用。利用超声波在注塑过程中参数变化(例如超声波传播速度和衰减,模具和高分子材料界面处反射和穿透系数变化等)来考察注射过程中高分子材料熔体的前沿流动时间、熔体的流动速度、注射完全时间以及高分子材料熔体固化速度和程度。超声波检测注射成型过程和注射产品性能的原理为:把超声传感器安装在注射模腔内,采用反射或穿透模式,检测超声波与高分子材料熔体或固体作用后,超声波声速和衰减的变化,以研究注射成型过程或注射产品的性能。

Coates 和 Brown 等^[26]把超声波传感器安装在水和气体辅助注塑成型设备的模具型腔内,同时安装壁式压力传感器,作为辅助检测设备。通过反射超声波能量检测通过高分子材料熔体前沿的到达时间,通过不同位置的超声波反射信号在线检测高分子材料熔体在模腔内的流动速度。同时,通过同一传感器反射信号的时间差可以计算注塑产品的壁厚。Edwards 和 Thomas^[5]首次尝试了超声技术对高分子材料低密度聚乙烯(LDPE)在注射成型中链取向程度的在线检测。他们将垂直入射的横波探头安装在模具上,通过旋转探头,使横波质点振动与熔体流动方向呈 45°角,探头可同时记录横波沿流动方向和垂直方向的声速。声速差越大,链取向度越高。He 等^[27]也采用横波研究高分子材料在动态保压技术制得的高密度聚乙烯/聚丙烯共混物的取向结构,同时也考察了加工条件对高分子材料冷却固化行为的影响规律。

3 总结和展望

由上综述可以看出,流变学、光学和声学等被引入到高分子材料加工设备中,在线检测高分子材料的分子结构、流变行为、加工过程中熔体的停留时间分布、多相材料的相形态以及加工工艺等。从研究结果可以看出,高分子材料在线检测可以实现在加工中连续、整体的表征和检测,不仅消除离线表征带来的时间滞后,而且不对加工过程产生干扰。高分子材料加工的发展趋势是高速、高效和精密化,所以,实时在线检测技术可以快速有效的检测高分子材料加工过程,从而减少原料的浪费,降低生产成本,提高产品质量,提升市场竞争力。

参考文献:

- [1] Bur A, Vangel M, Roth S. Appl Spectrosc, 2002, 56:174~181.
- [2] Melo T, Canevarolo S. Polym Eng Sci, 2002, 42:170~181.
- [3] Francis P S, Martin S, Bryant G, Megan W, Wilksch P A. Rev Sci Instrum, 2002, 73:3878~3883.
- [4] Coates P D, Barnes S E, Sibley M G, Browne E C, Edwards H G M, Scowen I J. Polymer, 2003, 44(19):5937~5949.
- [5] Edwards R, Thomas C. Polym Eng Sci, 2001, 41(9):1644~1653.
- [6] Mode P G. USP, 5347852. 1994.

- [7] Turk P. ANTEC, 1985, 664~666.
- [8] Thomas Y, Cole K C, Pellerin E, Dumoulin, M M. Polym Mater; Sci Eng, 1995, 72;19~20.
- [9] Xanthos M, Gernci J, Jacob J C. ANTEC, 1994, 1496~1498.
- [10] 瞿金平, 韦宇昕, 洗广铭. 工程塑料应用, 2005, 33(06);26~29.
- [11] Li J, Sun Z G, Tatibouët J, Jen C-K. Polym Eng Sci, 2008, 48(5);987~994.
- [12] Stohrer B, Kurrer H, Stengler R. Kunststoffe, 1989, 79; 39~45.
- [13] Stengler R, Weis G. Kunststoff, 1989, 79; 955~963.
- [14] Hansen M G, Kettery A, batra J. ANTEC, 1993, 1437~1439.
- [15] Cole K C, Thomas Y, Pellerin E, Dumoulin M M, Paroli R M. Appl Spectrosc, 1996, 50 (6);774~780.
- [16] Gendron R, Daigneault L E, Tatibouët J, Dumoulin M M. Adv Polym Technl, 1998, 15(2);111~115.
- [17] Sun Z, Jen C-K, Shih C-K, Denelsbeck D A. Polym Eng Sci, 2003, 43 (1) ;102~111.
- [18] 许忠斌, 冯连芳, 王炉钢. 2004 年全国高分子材料科学与工程研讨会论文集.
- [19] Wolf D, White D H. AICHE, 1976, 22 (1) ;122~125.
- [20] Shearer G, Tzoganakis C. Polym Eng Sci, 2000, 40 (5) ;1095~1106.
- [21] Hourston D J, Hughes I D. Polymer 1977, 18 (11) ;1175~1178.
- [22] He B B, Yang Y, Zou H, Fu Q. Polymer, 2005, 46 (18) ;7624~7631.
- [23] Bur A J, Roth S C, Start P R. Trans Institute Measure Control, 2007, 29 (5) ; 403~416.
- [24] Bur A J, Wang F W, Thomas C L, Rose L. Polym Eng Sci, 2004, 34 (8) ;671~679.
- [25] Gonnet J M, Guillet J, Raveyre C, Assezat G, Fulchiron R, Seytre G. Polym Eng Sci, 2002, 42 (6) ;1171~1180.
- [26] Mulvaney L, Cheng C C, Ono Y, Brown E C, Jen C K, Coates P D. Plast Rub Comp, 2007, 36 ;111~121.
- [27] He B B, Yuan X, Yang H, Fu Q. Polymer, 2006, 47 ;2448~2454.

Developments in Real-time Diagnosis Technologies for Polymer Processes

ZHAO Li-juan¹, PEI Chen¹, ZHAO Ke-qing¹, JEN Cheng-kui²

(1. College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

(2. Industrial Materials Institute, National Research Council Canada, Boucherville, Quebec J4B 6Y4, Canada)

Abstract: Real-time measurement technologies can achieve a continuous diagnosis in polymer processes, and have no influence on production line. Fast and effective online diagnosis technology is increasingly finding uses for controlling the quality of polymeric materials during all phases of production and for minimizing waste in the form of off-spec materials. So, real-time diagnosing and monitoring technologies play a key role in improving the market competitiveness and become a hot researching field. In this paper, examples of developments in real-time diagnosing technologies and their applications to polymer processes will be presented. The diagnosing methods will mainly focus on spectroscopy, optical microscopy and acoustic. In this article, the application fields of real-time diagnosing technologies include the rheological behavior, structure changes, the residence time distribution, and the development of morphology in polymer processes. In addition, the limitations of different technologies will be compared in this article. The aim of this paper is give a contribution in the research in real-time technologies.

Key words: Polymer; Processes; Real-time diagnosis