

PP/CaCO₃ 复合过滤板失效分析

高蕊¹ 李丽² 王群³ 刘云峰² 王科² 孙玉璞²

(1. 济南大学, 济南 250022; 2. 山东大学, 济南 250061; 3. 烟台师范大学, 烟台 264025)

摘要 介绍 PP/CaCO₃ 复合过滤板在使用过程中存在的质量问题,如表面黄斑、熔接痕、小凸台成型不好、表层剥离、板内有气孔及易脆断等,着重从成型工艺和刚性填料对过滤板相结构、性能的影响上来分析这些问题,并提出改善过滤板质量的措施。

关键词 过滤板 聚丙烯 碳酸钙 成型工艺 失效

塑料材料以其良好的性能和经济性而被广泛应用,可用作各种薄膜、刚性板材、管材与异型材,以及机械及罐体类的零部件等。塑料件由于某种原因而丧失预定的功能时,即发生了失效。所谓失效是指塑料件被完全破坏,不能继续工作;或严重变形与损伤,继续工作不安全;或虽能安全工作,但不能起到满意的预期作用。发生上述中的任何一种情况,都可认为塑料件已经失效。塑料件在使用期限内必须保证不被破坏,形变与损伤不能超过允许量。

笔者针对压滤机过滤板出现的质量问题进行失效分析。过滤板是压滤机上的关键部件,它决定了过滤操作的分离精度和效率,其性能的好坏又直接影响压滤机的生产效率及动力消耗。过滤板对材料的物理、力学性能如强度、抗蠕变、韧性、耐磨性等要求较高。

采用增强聚丙烯(PP)制造过滤板具有密度小、化学稳定性好、耐腐蚀、无毒、无害、无污染、清洗再生方便、成本低等优点。目前国外 40% 以上的过滤板用增强 PP 来制造。国内使用增强 PP 制造过滤板的企业也颇多。但是某企业用 CaCO₃ 填充改性 PP 制造的过滤板出现了严重的质量问题,使用时过早失效,仅一年经济损失就达近百万元。因此,提高过滤板的使用寿命迫在眉睫。

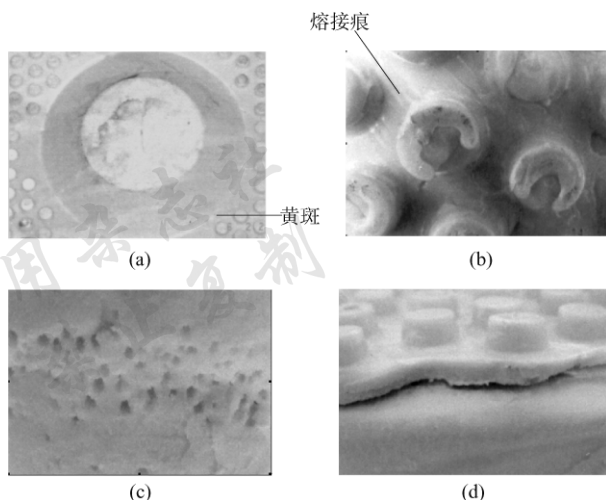
1 过滤板出现的质量问题

某企业采用现有的设备和成型工艺,用刚性粒子 CaCO₃ 填充改性 PP 制造过滤板。在生产和使用过程中过滤板出现的质量问题有:

(1) 表面普遍存在黄斑问题,见图 1 a。

(2) 板面上小圆柱凸台棱角不明显,见图 1 b。绝大部分小凸台呈椭圆形,局部地方甚至没有凸台,而实际的模具却是圆柱形。

(3) 表面存在熔接痕,见图 1b。熔接痕可分成对接痕和流线痕^[1]。



a—表面黄斑; b—小凸台成型不好和熔接痕;
c—板内存在气孔; d—表层剥离

图 1 过滤板出现的质量问题照片

(4) 板内存在气孔,见图 1c。气孔主要集中于过滤板支撑台处。

(5) 表层剥离,见图 1d。表皮层与次表层发生剥离。

上述 5 方面的质量问题,最终导致过滤板过早失效,失效形式主要是脆断,见图 2。

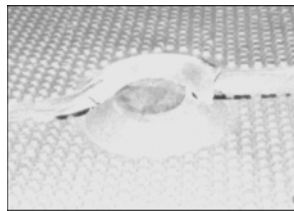


图 2 过滤板脆断照片

2 过滤板失效分析

塑料件的质量与失效预测分析既依赖于成型工艺,也取决于聚合物及填料品种。笔者着重从成型工艺和刚性填料对过滤板失效的影响进行分析。

2.1 成型工艺对过滤板失效的影响

2.1.1 表面黄斑

用 CaCO₃ 填充改性 PP 制造的过滤板表面颜色应该为均匀的白色,但是成型后表面局部出现黄斑(图 1a)。分析认为,过滤板局部黄斑是由于物料发生了热氧降解;致使高聚物断链、取代基脱除,甚至形成低聚物和单体,从而导致制品变色、强度降低以至被完全破坏。

发生热氧降解有 4 方面的原因:①挤出机温度过高;②物料在料筒中停留时间过长;③成型前物料在保温箱中存储时局部温度过高;④料斗清理不彻底,反复使用存有残留料。

解决这一问题的措施有:①降低挤出机三区的温度,保证物料温度低于 PP 降解温度;②在生产中合理控制加料速度,保证供料及时、流畅;③保温箱采用辐射加热,并在保温箱中加设风扇,保证炉温均匀;④加入抗氧剂;⑤及时清理料斗中的残留料。

2.1.2 小凸台成型不好

过滤板表面存在很多小凸台,其作用是增加过滤面积、提高过滤效率。如果小凸台成型有缺陷,表面剥离(见图 1b),就会大大降低过滤板的工作效率和分离精度。小凸台形状不规则、棱角不明显的主要原因是:①模具温度低。这样物料的流动性变差,不能很好地充模,因而小凸台成型不规则、棱角不明显。当下模温度提高到 80 ~ 90℃、上模温度在 100℃左右时,小凸台形状明显好转,接近圆柱形。②成型压力小。物料的流动性由于 CaCO₃ 的加入而降低,致使充模不完全。通过多次试验证明,当成型压力达到 20 MPa 时,小凸台变得十分规则。

2.1.3 表面存在熔接痕

熔接痕是塑料制品中力学性能最薄弱的环节,因而熔接痕的力学强度往往就是塑料制品的强度。笔者研制的过滤板表面存在很多熔接痕(见图 1b 中熔接痕),这是由于生产过滤板所使用的模具是大型模具,熔体充模流程长,且过滤板壁厚变化较显著,边框比较厚,板面上有大量圆柱小凸台(见图 1b),还有 4 个或 6 个支撑台,见图 3。当用多浇口充模时,模内的多股熔流各行其道而后相遇,熔料前锋没有遇到过障碍物的熔合时通常有较高的动能和温度,则形成对接熔接痕;单股熔料在遇到嵌件、型芯或型腔面这些低温障碍物后,熔料前锋经冲撞分离成若干股,然后又汇聚熔合,这样形成的熔接痕称为流线痕。过滤板表面的熔接痕主要是流线痕。

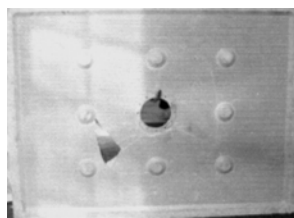


图 3 支撑台

熔接痕的力学性能首先与材料有关。通常用熔接痕系数 α_l 来反映各种塑料有熔接痕时力学性能的相对减弱。 α_l 的定义如下:

$$\alpha_l = \frac{\sigma_w}{\sigma_n} = \frac{A_0 - A}{A_0}$$

式中: σ_w ——熔接痕试样的力学性能;

σ_n ——无熔接痕试样的力学性能;

A_0 ——熔接痕的面积;

A ——分子链非连结部分的面积。

α_l 不但与聚合物品种有关且还与聚合物改性和共混的配方及加工工艺有关。对于填充改性聚合物来讲,熔接痕的力学性能还与分散相的长径比及含量有关。纯 PP 的 α_l 为 0.90,对于填充改性 PP 来说,当填料填充量在 30% 时, α_l 随填料种类而在 0.3 ~ 0.5 之间变化。可见熔接痕对 PP 改性体系的影响是很大的。改性 PP 熔接痕处的强度比纯 PP 差的原因有两方面:其一,熔体充模时,前沿部分是纯聚合物,而填料在后续熔料中推进,因而熔接痕区域中填料的体积密度低,而且分布不均匀;其二,在两股聚合物熔体重新扩散时,填料粒子与基体间的界面很难粘结完善,容易脱粘。

改善熔接痕的性能主要从材料配方、模具设计及成型工艺 3 方面着手。由于条件所限,笔者主要从配方和工艺角度采取措施来改善过滤板的性能。①采用超细 CaCO₃ 填充改性 PP,同时对 CaCO₃ 进行表面处理,使填料粒子分散均匀,提高界面的粘结性。②提高模具温度、增大保压压力、延长保压时间。提高模具温度能够提高熔体的流动性,从而提高熔合质量;增大保压压力、延长保压时间能够使熔接痕区密度提高,同时使熔接痕两侧区域的结晶度提高,从而提高熔接痕的强度。据有关资料介绍,对制品进行退火处理也有一定的增强作用,可使熔接痕的强度提高 10% 左右^[1]。

2.1.4 板内存在气孔

过滤板内部形成气孔(见图 1c)的原因可能有以下几点:①原材料中的水分或挥发物含量过大;②模压压力过小;③成型过程中排气不完全。

过滤板现有的生产工艺是在将原料加入模具后,由四油缸压力机直接加压至 20 MPa,没有排气过程。由于过滤板尺寸大,残留在物料中的水分及挥发物难以排出,从而在内部形成气孔。气孔主要集中在支撑台处,这是由于制品此处厚度明显大于其它地方,而且物料的流动性不高,模压成型时支撑台处物料的压力会明显低于其它地方,因而低分子物更难排出。

减少气孔的措施是严格控制干燥工艺和压制成型工艺。 CaCO_3 容易吸水,在混料前必须进行干燥处理。同时过滤板模压成型时不能将压力一次加到保压压力,一般加压至 7 MPa 时放气一次,15 MPa 时再放气一次,最后将压力加到 20 MPa 保压。

2.1.5 表层剥离

塑料熔体固化后,按形态和特征可分成表皮层、次表层和芯部。过滤板表皮层与次表层剥离现象明显(见图 1d)。熔体充模流动中首先要接触冷模壁形成冻结表皮层,后续熔体在表皮层中推进流动,会在冻结表皮层内形成次表层。由于流动和冷却状态的不同,它们的密度、残余应力和取向程度有差别。表皮层与次表层剥离的原因有两点:模具温度过低和过滤板脱模时内应力大。这是因为模具温度过低,当高温熔体与冷模具接触时会迅速固化形成急冷层,而后续熔体与急冷层的粘结性很差,因而必然导致分层。模压成型往往导致制品的内应力增大,其原因是过滤板结构复杂、壁厚不均,成型时熔体流动行为复杂,有各种不同的取向、结晶^[2];过滤板各部分的冷却速度极难达到一致,从而产生极复杂的内应力。如果内应力过大,制品脱模时就会产生裂纹,甚至发生破坏^[3]。解决过滤板分层现象的措施主要是对模具进行预热,这不仅可以减轻分层现象,而且还可以缩短充模时间,提高生产效率。

2.2 刚性 CaCO_3 粒子充填对过滤板失效的影响

加入适量 CaCO_3 粒子,在提高过滤板性能、改

善内部相结构的同时也会导致过滤板失效的加剧。

(1) 界面层的影响 偶联剂处理 CaCO_3 粒子,使粒子与 PP 基体间形成了粘结好的界面层,提高了过滤板的强度。但过滤板使用时在水中浸泡,界面层吸收水分会使强度下降。

(2) 应力的影响 过滤板内的应力集中点是材料失效的引发区。引起应力集中的因素颇多,若充填粒子粒径过大,使应力集中大,易引发裂纹,粒子脱粘后会造成更大的空穴,同时对固化状态、断裂伸长率和弹性模量都有不利的影响。另外, CaCO_3 粒子的聚集体会促成应力集中,为此,充分混料、均化和剪切作用可迫使聚集体破坏,提高 CaCO_3 分散程度,同时可减少陷入物料的空气,这就提高了过滤板的强度。再者纯 PP 比刚性 CaCO_3 有较大的线胀系数,不一致的线胀系数使过滤板存在诱导应力, CaCO_3 粒子附近的 PP 受到切线方向的拉伸应力,使粒子周围的弹性模量比无应力的 PP 弹性模量小,以至过滤板的弹性模量比预测的要小。还有 PP 基体的不充分收缩也会产生较高的拉伸应力,使过滤板开裂,并降低其强度。

3 结语

(1) 过滤板表面有黄斑、存在熔接痕、小凸台成型不好、表皮层与次表层剥离、板内存在气孔等均导致过滤板过早失效。

(2) 通过合理调节加工工艺参数,严格控制工艺过程,可以生产出美观实用的过滤板。

(3) 刚性 CaCO_3 粒子使用不当会导致过滤板失效加剧。

参考文献

- 1 徐佩弦.塑料件的失效.北京:国防工业出版社,1998.156
- 2 Varga J. Reviews upper molecular structure of isotactic polypropylene. J Mater Sci, 1992, 27: 2 557
- 3 王恒贵.高分子材料成型加工原理.北京:化学工业出版社,2000.

ANALYSIS OF EFFECT LOSS OF PP/ CaCO_3 COMPOSITE FILTRATING BOARD

Gao Rui¹, Li Li², Wang Qun³, Liu Yunfeng², Wang Ke², Sun Yupu²

(1. Jinan University, Jinan 250022, China; 2. Shandong University, Jinan 250061, China; 3. Yantai Normal University, Yantai 264025, China)

ABSTRACT The existing quality problems of PP/ CaCO_3 composite filtrating board such as yellow stain on the surface, weld mark, bad moldings of protruding platform, exterior surface's peeling off, bubble in it and the vulnerability were introduced. The problems were analyzed mainly according to the effect of processing technology and rigid filling on the filtrating board's phase structure and performance. And the measures to improve the quality of filtrating board were put forward.

KEYWORDS filtrating board, polypropylene, CaCO_3 , processing technology, effect loss