

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.005

新能源汽车电池包上盖专用阻燃聚丙烯的研制

叶淑英^{1,2}

(1. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332; 2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037)

摘要:以聚丙烯(PP)为基体树脂,加入无卤膨胀型阻燃剂、增韧剂制备新能源汽车电池包专用阻燃 PP 材料,研究了阻燃剂、增韧剂种类及其含量对 PP 阻燃性能和力学性能的影响,以及阻燃剂对 PP 的耐水性及热稳定性的影响。结果表明,两种阻燃剂 FR-1420 和 HF-900 均能提高 PP 的阻燃性,当垂直燃烧等级达到 V-0 级时,FR-1420 和 HF-900 的最低含量分别为 20% 和 25%;添加 FR-1420 的 PP 的阻燃性、耐水性、热稳定性及力学性能均优于添加 HF-900 的体系;三种增韧剂体系 POE8150, POEDF610, EPDM3745 复配 VMX6202 均能提高阻燃 PP 的冲击强度,其中 POEDF610 性价比最高,当其含量为 10% 时,阻燃 PP 材料的冲击强度达到 25.5 kJ/m²。采用该阻燃 PP 材料吸塑成型的新能源汽车电池包上盖各项性能可满足使用要求,达到客户的预期目标。

关键词:聚丙烯;无卤阻燃剂;增韧剂;阻燃性能;力学性能;耐水性;电池包上盖

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0021-06

Development of Flame Retardant Polypropylene for Battery Pack Top Cover of New Energy Vehicle

Ye Shuying^{1,2}

(1. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd., Chongqing 401332, China;

2. China Coal Technology Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China)

Abstract : The flame retardant polypropylene (PP) for new energy automobile battery pack was prepared by adding the halogen-free intumescent flame retardant and toughener. The effects of flame retardants, tougheners and their contents on the flame retardancy and mechanical properties of PP, as well as the effects of flame retardants on the water resistance and thermal stability of PP were studied. The results show that both FR-1420 and HF-900 can improve the flame retardancy of PP. When the vertical combustion grade reaches V-0, the minimum contents of FR-1420 and HF-900 are 20% and 25% respectively. The flame retardancy, water resistance, thermal stability and mechanical properties of PP with FR-1420 are better than those with HF-900. The impact strength of flame retardant PP can be improved by POE8150, POEDF610 and EPDM3745 compounded with VMX6202. Among them, POEDF610 has the highest cost-performance ratio. When the content of POEDF610 is 10%, the impact strength of flame retardant PP reaches 25.5 kJ/m². The performance of the new energy automobile battery pack top cover by the flame-retardant PP absorbable molding can meet the use requirement, and it achieves the desired target of customers.

Keywords : polypropylene; halogen-free flame retardant; toughener; flame retardancy; mechanical property; water resistance; top cover of battery pack

电池包是新能源汽车的动力源,由壳体包覆电池模块而构成电池包主体。电池壳体对电池模块的安全工作和防护起着关键作用,要求其材料具有防腐蚀、绝缘、耐常温和低温(-25℃)冲击以及阻燃等特性。电池壳体由上壳体和下壳体两部分组合而成,上壳体即为上盖,其主要作用是防护、密封并与汽车

车厢隔离。随着新能源车的快速发展,其续航里程成为汽车制造商及购买者的最大关注点,因而降低电池包各组成部分的重量,对于新能源汽车轻量化及提高其续航里程至关重要。

目前新能源车用电池包上盖材料主要为金属材料^[1-2]和片状模塑料(SMC)材料^[3]。这两种材料

通讯作者: 叶淑英,副研究员,主要从事高分子材料的改性与应用研究 E-mail: ysy_nihao@163.com

收稿日期: 2019-02-21

引用格式: 叶淑英. 新能源汽车电池包上盖专用阻燃聚丙烯的研制[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):21-26.

Ye Shuying. Development of flame retardant polypropylene for battery pack top cover of new energy vehicle[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):21-26.

品厚度为 3.2 mm。

拉伸强度按照 GB/T1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min;冲击强度按照 GB/T1843-2008 测试。

TG 分析:氮气气氛,以 10℃/min 速率升温,测定温度范围为 30~590℃。

浸水试验:将厚度为 3.2 mm 的试样放入 70℃ 恒温水浴中,168 h 后取出,在 120℃ 干燥 3 h,冷却至室温后测试阻燃性能,并观察燃烧后样条的炭层形貌。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的选定

(1) 对阻燃性的影响。

表 2 为两种阻燃剂 FR-1420 和 HF-900 及其含量对 PP 的阻燃性能的影响。从表 2 可看出,随阻燃剂含量的增加 PP 的阻燃性不断提高,但是这两种阻燃剂的阻燃效果明显不同。当阻燃剂添加量为 18% 时,添加 FR-1420 的 PP 材料样条燃烧时间 t_1 小于 5 s,样条表面有保护性炭层生成,总燃烧时间为 120 s,垂直燃烧等级为 V-1 级;而添加 HF-900 的 PP 材料样条燃烧时间 t_1 小于 10 s, t_2 燃烧时间很长,垂直燃烧等级为无级。当阻燃剂添加量为 20% 时,添加 FR-1420 的 PP 材料垂直燃烧等级则为 V-0 级,样条表面生成致密性炭层,而添加 HF-900 的 PP 材料垂直燃烧等级仍为无级。HF-900 的添加量需要达到 25% 时,PP 材料垂直燃烧等级才可达到 V-0 级,点火过程中样条表面有致密性炭层生成。这是由于膨胀型阻燃剂遇火燃烧即可在样条表面形成一层致密的炭层,该炭层能够阻隔氧气与样条的接触,同时也能够阻隔可燃性气体扩散到未燃样条的表面,从而起到阻燃作用^[9]。对比发现,PP 材料垂直燃烧等级达到 V-0 级时,阻燃剂 FR-1420 和 HF-900 的最低添加量分别为 20% 和 25%,FR-1420 的阻燃效果明显优于 HF-900,是由于 FR-1420 中有成炭性更好的哌嗪基团。

表 2 不同阻燃剂含量时 PP 的阻燃性能

项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
单个试样余焰时间 (t_1 或 t_2)/s		≤30	≤10	≤10	≤10	≤10				≤30	≤10
5 个试样总余焰时间 (t_1+t_2)/s		120	27	20	10	5			180	41	25
有无滴落	有	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
阻燃等级	NR	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	NR	NR	V-1	V-0	V-0

注:NR 表示无级,下同。

(2) 对力学性能的影响。

图 1 示出不同阻燃剂含量时 PP 的力学性能。由图 1 可看出,随着阻燃剂含量的增加,PP 材料的拉伸强度和悬臂梁冲击强度均呈现出不断下降趋势。这是因为阻燃剂作为一种特殊的填料^[10],与 PP 树脂之间存在一定的极性差异,导致两者的相容性较差,故其与 PP 树脂间的界面结合力比较弱;当受到外作用力时,PP 树脂产生变形,而阻燃剂产生较小变形甚至不变形,从而在两者薄弱的界面结合处引起脱离、空洞等应力集中点的出现,导致拉伸强度和冲击强度下降。但当 FR-1420 和 HF-900 以相同含量加入 PP 中时,添加 FR-1420 的 PP 材料的拉伸强度和冲击强度则略高。说明阻燃剂 FR-1420 与 PP 的相容性好于 HF-900,故其对 PP 的力学性能的削弱影响相对较小。

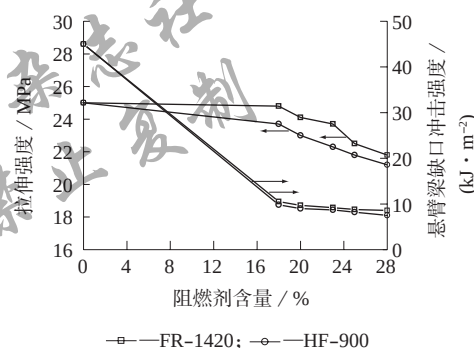


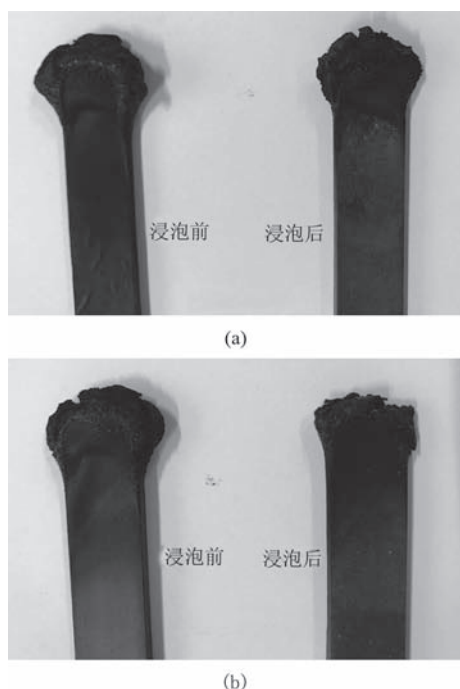
图 1 不同阻燃剂含量时 PP 的力学性能

(3) 对耐水性的影响。

添加两种阻燃剂的 PP 材料经过水浸泡前后的垂直燃烧测试结果及燃烧后样条表面形貌分别见表 3 和图 2。由表 3 及图 2 可看出,浸泡处理对 FR-1420 和 HF-900 在 PP 材料中的阻燃效率带来了不同影响。水浸泡后,添加 FR-1420 的 PP 材料的阻燃性基本不变,垂直燃烧等级仍为 V-0 级,样条的表面在燃烧测试过程中生成了致密的膨胀性炭层,与浸泡前的燃烧状态完全一致;而添加 HF-900 的材料的阻燃性下降明显,即使含量达到 28%,垂直燃烧等级还是降低至无级,水浸泡后的样条在燃烧测试中表面虽有膨胀性炭层产生,但不能实现完全覆盖,且伴随有熔融滴落现象,与浸泡前能生成致密的膨胀性炭层的燃烧状态完全不同。可见 FR-1420

表 3 水浸泡前后阻燃 PP 的垂直燃烧结果

项目	3 [#]	4 [#]	5 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
浸泡前阻燃等级	V-0	V-0	V-0	NR	V-0	V-0
浸泡后阻燃等级	V-0	V-0	V-0	NR	NR	NR



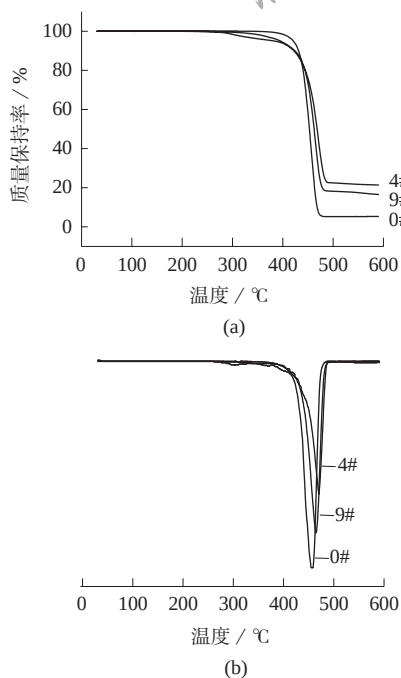
a—FR-1420 阻燃体系; b—HF-900 阻燃体系

图2 水浸泡前后阻燃 PP 垂直燃烧测试后样条表面形貌

具有非常好的耐水性能,在水环境中表现出较好的综合性能。

(4) 对 PP 热分解行为的影响。

纯 PP 及阻燃 PP 的 TG 及微分热重 (DTG) 曲线见图 3,相应的热失重数据见表 4。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图3 阻燃 PP 的 TG 和 DTG 曲线

表4 不同材料的热失重数据

项目	0 [#]	4 [#]	9 [#]
初始分解温度 / °C	420	382	395
最大热分解温度 / °C	456	470	465
最大热失重率 / %	2.96	1.86	2.45
590 °C 残炭率 / %	5.3	21.4	16.5

测试结果表明,纯 PP 初始分解温度 (即 5% 热失重温度) 和最大热分解温度分别为 420 °C 和 456 °C,590 °C 时残炭率为 5.3%; 添加了 FR-1420, HF-900 的阻燃 PP 初始分解温度分别为 382, 395 °C, 最大热分解温度分别为 470, 465 °C, 最大失重速率由纯 PP 的 2.96% 分别降低至 1.86%, 2.45%, 590 °C 时的残炭率分别提高至 21.4%, 16.5%。说明阻燃剂的分解温度低于纯 PP, 其早期分解有利于促使材料脱水炭化形成炭层^[11], 能够起到隔热隔氧的作用, 从而提高了 PP 材料的阻燃性^[12]; 同时在燃烧过程中阻燃剂中各组分相互作用形成的泡沫炭层能阻止 PP 的降解, 对 PP 的热稳定性起到了提高作用, 从而使材料的最大热分解温度后移, 热分解速率出现不同程度的降低。对比发现 FR-1420 阻燃 PP 的残炭率均比 HF-900 阻燃 PP 高, 而最大失重速率却降低, 说明阻燃剂 FR-1420 对 PP 的成炭性促进作用更强, 且热稳定性更好。

2.2 增韧剂的选定

为改善 PP 的常温和低温冲击韧性, 选用弹性体 POE8150, POEDF610, VMX6202 与 EPDM3745 复配这三种体系作为增韧剂。VMX6202 价格较低但耐低温略差, EPMD3745 价格较高而耐低温性较好, 为兼顾材料成本, 将两者进行复配。研究这几种增韧剂体系对阻燃 PP 的阻燃性和力学性能的影响。

(1) 增韧剂种类对阻燃 PP 性能的影响。

不同增韧剂体系对 PP 阻燃性能和力学性能的影响如表 5 所示, 增韧剂添加量均为质量分数 10%。由表 5 可看出, 加入三种增韧剂体系后, 阻燃 PP 的垂直燃烧等级均为 V-0 级, 对材料的阻燃性能未带来明显影响; 这是因为 POE, VMX6202 和 EPDM 均属于聚烯烃类共聚物, 它们分子链中均含有与 PP 相同的 $-\text{CH}_2-$ 结构单元, 与 PP 具有非常好的相容性, 而良好的相容性能使阻燃剂在 PP 基体中均匀分散^[13]。同时, 加入 POE8150, POEDF610, VMX6202 和 EPDM3745 后, 阻燃 PP 的拉伸强度出现不同程度的下降, 降幅分别为 24.1%, 26.1%, 25.3%, 而缺口冲击强度则大幅上升, 常温 (23 °C) 上升幅度分别高达 168.0%, 162.9%, 54.6%, 低温

(-25℃) 上升幅度分别为 285.7%, 231.4%, 100%。三种增韧体系对阻燃 PP 都有很好的增韧效果, 相对来说, POE8150 和 POEDF610 的增韧效果较好, POE8150 略优于 POEDF610。几种增韧剂体系增韧效果存在差异的原因与增韧剂本身的特性有关^[14], POE8150, POEDF610, EPDM3745 及 VMX6202 均含有乙烯单元, 乙烯单元能破坏 PP 分子链的规整性, 使材料的结晶度降低, 从而使 PP 分子链的运动能力增加, 赋予材料良好的韧性; 但几种增韧剂的玻璃化转变温度不同, POE 和 EPDM 的玻璃化转变温度均为 -50℃ 以下, 而 VMX6202 的则为 -23℃, 即使 VMX6202 与 EPDM745 复配其玻璃化转变温度仍高于 POE, 增韧剂的玻璃化转变温度越低则使 PP 材料的增韧效果越好。综合考虑几种增韧剂的价格及增韧效果, 以 POEDF610 为增韧剂的阻燃 PP 的性价比最高, 因此选择 POE DF610 作为增韧剂。

表 5 增韧剂种类对阻燃 PP 力学性能的影响

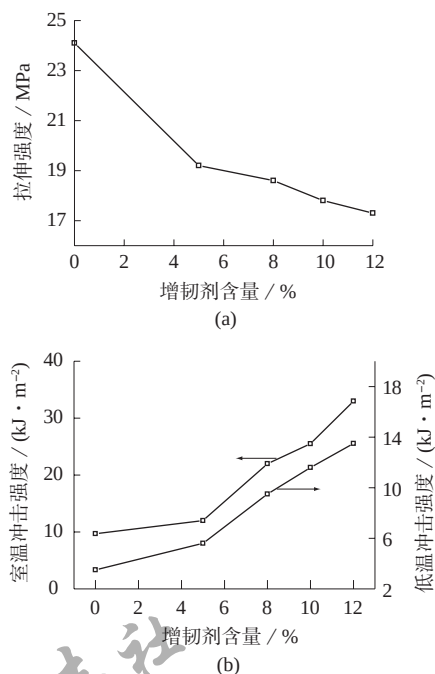
项目	2 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]
拉伸强度 / MPa	24.1	18.3	17.8	18
悬臂梁缺口冲击强度 (23℃) / (kJ·m ⁻²)	9.7	26.0	25.5	15
悬臂梁缺口冲击强度 (-25℃) / (kJ·m ⁻²)	3.5	13.5	11.6	7
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0

(2) 增韧剂含量对阻燃 PP 力学性能的影响。

图 4 示出不同增韧剂含量阻燃 PP 的力学性能。从图 4 可看出, 随着 POEDF610 含量的增加, 阻燃 PP 的拉伸强度呈现逐渐缓慢下降趋势, 冲击强度则呈现不断快速上升趋势。这是由于增韧剂在材料中以分散相存在, 它的加入破坏了 PP 的结晶度而导致拉伸强度下降^[10]; 同时受到外力作用时, 增韧剂在基体材料中诱发银纹和剪切带的产生而消耗大量能量, 从而延缓了材料的破坏^[15], 使冲击强度上升。当增韧剂的添加量达到 8% 时, 冲击强度大幅上升, 材料出现脆-韧转变。当增韧剂的添加量为 10% 时, 拉伸强度为 17.8 MPa, 23℃ 和 -25℃ 时的冲击强度分别为 25.5, 11.6 kJ/m², 满足了电池包上盖的冲击韧性要求, 因此, 确定增韧剂 POE DF610 的最佳含量为 10%。

2.3 电池包上盖阻燃 PP 应用情况

根据上述试验结果, 确定新能源汽车电池包上盖专用料的配方为: PP30R 69%, FR-1420 20%, POE DF610 10%, 其它助剂 1%。某国产汽车配套商采用该材料吸塑成型电池包上盖, 见图 5。经过各项成品试验测试均合格, 达到了客户的预期目标, 现已批量投入生产, 成功应用于某款新能源汽车上。



a—拉伸强度; b—悬臂梁缺口冲击强度
图 4 不同增韧剂含量阻燃 PP 的力学性能



图 5 新能源汽车电池包上盖

3 结论

(1) 两种无卤膨胀型阻燃剂 FR-1420 和 HF-900 均能提高 PP 的阻燃性, 并均可将阻燃 PP 材料热分解温度提前, 使残炭率增加, 有利于提高 PP 的阻燃性能; FR-1420 的阻燃效果优于 HF-900, 当阻燃 PP 垂直燃烧等级达到 V-0 级时, 需要 FR-1420 和 HF-900 的最低含量分别为 20% 和 25%。

(2) 随着阻燃剂含量的逐渐增加, 阻燃 PP 材料的拉伸强度及冲击强度呈现出不断下降趋势, FR-1420 对阻燃 PP 的力学性能影响较小。

(3) 阻燃剂 FR-1420 在水环境中表现出较好的综合性能, 其耐水性优于 HF-900。

(4) POEDF610 能赋予阻燃 PP 良好的韧性, 当其含量为 10% 时, 阻燃 PP 在 23℃ 和 -25℃ 时的冲击强度分别为 25.5, 11.6 kJ/m²。

(5) 采用研制的阻燃 PP 材料吸塑成型电池包上

盖,各项成品试验测试均合格,得到了客户的认可。

参考文献

- [1] 陈康伟,夏顺礼,赵久志,等.一种纯电动轿车的动力电池壳体总成:中国,CN105501041A[P].2015-12-16.
Chen Kangwei, Xia Shunli, Zhao Jiuzhi, et al. Power battery shell assembly for a pure electric car:China, CN105501041A[P].2015-12-16.
- [2] 何建浩,刘艳兵,卢俊康,等.一种新能源汽车的电池包壳体的制造方法及相应的电池包壳体:中国,CN106694841A[P].2016-12-30.
He Jianhao, Liu Yanbing, Lu Junkang, et al. Manufacturing method of battery cladding shell for a new energy vehicle and its corresponding battery cladding shell:China, CN106694841A[P].2016-12-30.
- [3] 杨海,张风波,王建宜,等.一种新能源汽车电池包壳体及其制造方法:中国,CN107706328A[P].2017-08-30.
Yang Hai, Zhang Fengbo, Wang Jianyi, et al. A new energy vehicle battery shell and its manufacturing method:China, CN107706328A[P].2017-08-30.
- [4] 金静,王昊,舒中俊.少量增容剂对膨胀阻燃PP/POE共混复合体系性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(12):26-31.
Jin Jing, Wang Hao, Shu Zhongjun. Effects of small loading of compatibilizer on properties of intumescent flame retardant PP / POE blending composite system[J]. Engineering Plastics Application,2016,44(12):26-31.
- [5] Camino G, Costa L, Martinasso G. Intumescent fire-retardant systems[J]. Polym Degrad Stab, 1989, 23:359-376.
- [6] Camino G, Costa L, Luda di Cortemiglia M P. Overview of fire retardant mechanisms[J]. Polymer Degradation and Stability, 1991, 33(2):131-154.
- [7] Li Chen, Wang Yuzhong. A review on flame retardant technology in China:Part I. Deveploment of flame retardangts[J]. Polymer for Advanced Technilogies, 2010, 21(1):1-26.
- [8] 危加丽,尹波,杨鸣波,等.无卤阻燃PP的制备[J].合成树脂及塑料,2011,28(3):10-12.

Wei Jiali, Yin Bo, Yang Mingbo, et al. Preparation of halogen-free flame retardant PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(3):10-12.

- [9] 齐军.新型磷氮无卤阻燃剂的合成与应用研究[D].广州:广东工业大学,2016.
Qi Jun. Study on the synthesis and application of novel phosphorous-nitrogen-containing halogen-free flame retardant[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2016.
- [10] 夏建盟,杨友强,姜向新.高效耐水无卤阻燃聚丙烯材料研究[J].塑料工业,2015,43(10):108-112.
Xia Jianmeng, Yang Youqiang, Jiang Xiangxin. Research on efficient waterproof halogen-free flame retardant polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(10):108-112.
- [11] 俞纪贤.膨胀阻燃聚丙烯的增韧改性[D].合肥:合肥工业大学,2015.
Yu Jixian. Toughening of intumescent flame retardants polypropylene[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2015.
- [12] 谭逸伦,邵儒淳,孙柳,等.无卤阻燃聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2012,40(10):74-76.
Tan Yilun, Shao Sichun, Sun Liu, et al. Preparation and properties of halogen-free flame retardant PP composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(10):74-76.
- [13] 杨美珠.不同增韧体系阻燃聚丙烯的制备和性能研究[J].塑料助剂,2010,83(5):23-27.
Yang Meizhu. Study on preparation and properties of flame retardant PP toughened by different kind tougheners[J]. Plastics Additives, 2010, 83(5):23-27.
- [14] 张乾.聚丙烯的增韧与聚酰胺的阻燃及扩链研究[D].上海:上海交通大学,2010.
Zhang Qian. Toughening of polypropylene and chain extension as well as flame retardant modification of polyamide[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2010.
- [15] Liang J Z, Zhu B, Ma W Y. Morphology and mechanical properties of PP / POE / nano-CaCO₃ composites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(2):539-546.

(上接第20页)

- [12] 董孔祥,卢迪芬,江涛.人工合成云母粉剥离细化的新方法[J].中国粉体技术,2012,18(2):72-75.
Dong Kongxiang, Lu Difen, Jiang Tao. A new method for comminuting synthetic mica[J]. China Powder Science and Technology, 2012, 18(2):72-75.
- [13] 熊传溪,闻获江. LMPM/PP复合材料中PP的晶型结构[J].中国塑料,1999,13(4):23-28.
Xiong Chuanxi, Wen Dijiang. Crystal structure of polypropylene in LMPM / PP composite[J]. China Plastics, 1999, 13(4):23-28.
- [14] 陶友季,张晓东,麦堪成,等.不同晶型聚丙烯的光老化行为[J].合成树脂及塑料,2010,27(4):70-73.

Tao Youji, Zhang Xiaodong, Mai Kancheng, et al. Photodegradation behavior of polypropylene with different crystalline modifications[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(4):70-73.

- [15] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. Cheminform, 2013, 25(44):6334-6365.
- [16] Zhang Z, Gu Y, Bi J, et al. Tunable BT@SiO₂ core@shell filler reinforced polymer composite with high breakdown strength and release energy density[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2016, 85:172-180.