

聚丙烯蓄电池壳盖的研制

杨风霞 王爱荣

高风祥

(河南科技学院化学化工学院, 新乡 453003) (新乡太行电源股份有限公司, 新乡 453069)

摘要 采用国内批量生产的嵌段共聚聚丙烯(PP1340),通过制品设计、模具设计和工艺设计,采用注射成型工艺研制出 PP 蓄电池壳盖。介绍了设计和制造蓄电池壳盖的关键技术,用此壳盖装配蓄电池后经密封性能试验和常温、低温放电性能试验表明,蓄电池的性能符合相关标准,经试生产和批量生产的 PP 蓄电池壳盖已装配蓄电池,认为该材料具有良好的成型性、力学性能、表面光泽度和低成本等优点,增强了市场竞争力。

关键词 聚丙烯 蓄电池壳盖 注射成型

镉、镍碱性蓄电池被广泛应用于启动、牵引、照明、通信等能源系统,其壳盖材料多采用聚丙烯(PP)。由于低倍率镉镍电池在使用中要经常受到较大的冲击振动,且使用场合要求耐低温性能好,因此对壳盖材料的要求是,不但要有良好的常温冲击性能,而且还要有良好的低温冲击性能。为此曾与北京燕山石化树脂研究所协作研制了蓄电池壳盖 PP 专用料(TB-PP)。该材料的各种性能良好,能满足使用要求,但价格较高。为了降低成本,增强市场竞争力,试图寻找一种可以代替 TB-PP 专用料的新材料用于蓄电池壳盖的生产。笔者通过材料选择、制品与模具设计和工艺设计采用注射成型工艺研制出 PP 蓄电池壳盖,并对该壳盖进行了电池放电性能、密封性能等检验,均符合相关标准要求。经试生产和批量生产的蓄电池壳盖已得到了应用。

1 蓄电池壳盖对材料性能的要求

碱性蓄电池如图 1 所示。由于该蓄电池使用寿命长,工作环境恶劣,因而对其壳盖材料的要求为:(1) 常温、低温下能经受较大的冲击振动,常温下要求材料的缺口冲击强度(简支梁大试样缺口)不低于 28 kJ/m^2 ,拉伸强度不低于 20 MPa ; -20 、 -40°C 下试样经冲击性能测试而无脆裂;(2) 由于电池在生产和使用过程中经常接触碱、水、润滑油等,故要求材料耐强碱、润滑油等腐蚀;(3) 热变形温度不低于 50°C ,耐电池充放电过程中产生的热;(4) 易于成型加工,熔体流动速率(MFR)不低于 1.5 g/10 min ;(5) 加工成壳盖外观表面光滑,无气泡、针眼等缺陷,不允许有裂纹和损伤,色泽均匀;(6) 壳盖装配蓄电池后,在连续冲击 60 m/s 、 $30 \sim 40$ 次/min,共 600 次,或单次冲击 200 、 10 m/s ,或扫描 $20 \sim 80 \text{ Hz}$ 、 50 m/s 、二向各 24 min ,或扫描 $80 \sim 500 \text{ Hz}$ 、 70 m/s 、二向各 $30 \text{ min}^{[1]}$ 等条件下应能正常工作。

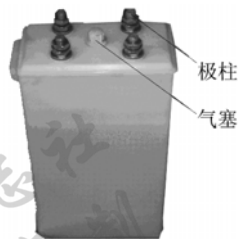


图 1 GN 300 - (3) 蓄电池

2 蓄电池壳盖的研制

2.1 材料选择

普通 PP 虽能满足蓄电池壳盖耐化学药品性、热性能和成型性的要求,但由于普通 PP 存在低温脆性、力学强度和硬度较低等缺点,不能满足 GN 300 - (3) 蓄电池壳盖材料要求的良好常温冲击性能和低温冲击性能。上述的蓄电池壳盖 PP 专用料(TB-PP)是一种在 PP 基体中加入(乙烯/丙烯)共聚物(E/P)、聚乙烯(PE)的共混改性 PP。该材料之所以具有较高的低温冲击强度,是因为橡胶组分(E/P)以很小的球状聚集体分散于体系中,当材料受到冲击时则产生裂缝,一旦扩展到橡胶质点时,橡胶即被拉长而产生形变,冲击能消耗在橡胶质点的形变中而不会使材料发生脆性断裂^[2~4]。

针对蓄电池壳盖对材料的性能要求,笔者选用了北京燕山石化公司向阳化工厂大批量生产的价格较低廉的牌号为 PP1340 的嵌段共聚 PP 来代替 TB-PP,经成型加工和装配蓄电池后进行密封性能、放电性能试验表明均符合相关标准。目前用于与 PP 嵌段共聚的单体主要是乙烯单体。这种嵌段共聚 PP(PP1340)的最大优点是低温冲击强度高,体系中乙烯含量越高,其低温冲击强度越好,其原因是该嵌段共聚 PP 中含有长链的 PE 结晶,PE 的玻璃

化转变温度 (T_g) 比 PP 低得多, 低温下 PE 链段的运动高于 PP 链段, 当材料受到冲击时, 冲击能被 PE 链段的运动所吸收而不发生脆性断裂, 从而提高了材料的低温冲击强度。此种嵌段共聚 PP(PP1340) 不仅能满足蓄电池壳盖耐低温冲击性的要求, 而且也能达到减薄壳盖、提高电池能量/质量比的目的。表 1、表 2 分别列出 PP1340 与 TB-PP 的物理力学性能和耐化学药品性的比较。

表 1 PP1340 与 TB-PP 的物理力学性能比较			
项 目	测试标准	PP1340	TB-PP
外观	目视法	白色蜡状	白色蜡状
拉伸强度 /MPa	GB/T 1040-1992	28	26
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	GB/T 1043-1993	35	36
MFR /g·(10min) ⁻¹	GB/T 3682-2000	1.6	1.5
-20、-40℃ 低温冲击性能		无脆裂	无脆裂

表 2 PP1340 与 TB-PP 的耐化学药品性能比较				
材料	40% 的苛性钠水溶液	水	95% 乙醇	润滑油
PP1340	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化
TB-PP	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化

由表 1、表 2 可以看出, PP1340 的物理力学性能和耐化学药品性几乎与 TB-PP 完全相同, 完全能代替 TB-PP 使用。

2.2 制品设计

设计蓄电池壳时, 要重点考虑制品的冲击性能和成型加工性, 由于受使用场合的限制, 蓄电池壳一般长径比较大, 生产过程中容易因压力不均而产生壁厚偏差, 所以设计时应考虑壁厚, 将电池壳壁厚设计为 5 mm 左右。而蓄电池盖是与电池壳和气塞配套使用的, 设计时首先应考虑两者尺寸与螺纹的配套性, 同时由于这种电池为铁路电池, 在使用和装配过程中要承受较大的冲击振动, 所以电池盖也要有一定的厚度。但是由于 PP 的成型收缩率较大, 若壁厚过大易在制品表面产生塌坑或翘曲变形, 因此可适当减小厚度, 在盖背面开设加强筋以增加强度。另外为了防止电池壳发生缩口, 可设计一个电池内盖来撑住电池壳。

2.3 模具设计

蓄电池壳一般长径比较大, 其成型模具可采用偏心直浇口, 即进料方向与阳模中心线构成 5~15° 夹角。如果成型时壳体壁厚偏差超出公差范围, 可通过旋转主流道衬套来调整壁厚, 使之处于公差范围内。

蓄电池盖属于平板状制品, 由于 PP 为结晶性聚合物, 设计电池盖模具时可采用点浇口 2 点进料,

使电池盖表面熔接痕非常轻微, 用指甲刮略有绊磕感, 翘曲很轻微, 不影响装配使用。同时利用 CAE 模拟分析软件对 PP 电池盖成型中的主要缺陷如熔接痕、翘曲等进行分析、预测, 通过调整浇口位置和大小将熔接痕的危害减小到最低程度, 使翘曲变形降低到不影响装配的程度, 并可减少试模次数。

2.4 注射成型工艺

PP1340 与 TB-PP 的成型收缩率相接近, 注塑制品尺寸精度均在误差范围内, 两者的 MFR 差别也很小, 成型加工性良好。现以注射成型 GN300-(3) 蓄电池壳盖为例, 其注塑工艺流程如图 2 所示。工艺控制的重点是电池壳与盖和气塞的配套性。

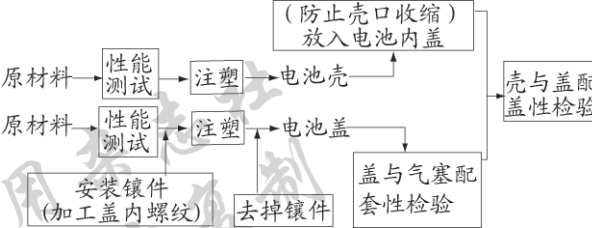


图2 蓄电池壳盖注射成型工艺流程

由于蓄电池盖上有 4 个极柱孔和镶件, 注射成型时易形成熔接痕, 其注塑制品也易翘曲变形, 研究工艺条件对熔接痕和翘曲变形的影响时可采用 Taguchi^[5] 方法来设计实验, 探讨各种工艺参数组合对注塑制品的影响, 找出最佳的成型工艺组合。成型时一般采用适中的模具温度, 这样使材料的结晶和取向度适中, 生产中一般将模具温度设定为 40~80℃。

3 蓄电池壳盖的性能

3.1 密封性

将 PP1340 壳与盖采用热板焊封口后进行密封性试验。结果发现焊接后其密封性能良好, 完全达到使用要求。

3.2 放电性

用 PP1340 壳与盖装配 GN300-(3) 蓄电池, 按国家标准^[6] 进行常温 and 低温放电性能试验, 常温 (20℃)、低温 (-18℃) 条件下以 0.2C₅ = 0.2 × 300 = 60(A) 充电 8 h, 然后放电, 结果见表 3。

表 3 GN 300-(3) 蓄电池常温和低温放电性能

放电环境 温度 /℃	放电电流 /A	放电终止电压 /V	放电时间 /min	
			实测	标准要求
20	0.2C ₅	1.0	345	≥ 300
-18	0.2C ₅	1.0	230	≥ 150

由表 3 可以看出, 使用 PP1340 壳与盖装配蓄电池, 不影响蓄电池的放电性能, 完全符合使用要求。

4 结论

(1) 用燕山石化公司向阳化工厂大批量生产的 PP1340 代替 TB-PP 专用料作为 GN 300-(3) 蓄电池壳盖材料是可行的,无论材料的力学性能、成型加工性能还是装配电池的放电性能、密封性能均能满足使用要求。

(2) 经试生产及批量生产验证, PP1340 壳与盖已用于装配 GN 300-(3)、GN 10-(2)、GN 60-(2) 等蓄电池,而其材料成本只有 TB-PP 材料的 1/2 左右,因此可大幅降低生产成本,增强市场竞争力。

参考文献

- [1] 马英生,郑衍盛.一次电池壳整体塑压工艺[J].航天工艺,2001(6):45-47.
- [2] 潘碧莲.改性聚丙烯及其发展动向[J].工程塑料应用,2001,29(4):50-54.
- [3] 孙学礼.铅蓄电池塑壳用聚丙烯树脂的试验及应用[J].蓄电池,1996(4):13-16.
- [4] 李蕴能,孟丽萍,王德禧,等.聚丙烯共混改性研究新进展[J].工程塑料应用,1996,24(3):51-54.
- [5] Peace G S. Taguchi Methods: A Hands-On Approach[M]. New York: Addison-Wesley, 1993: 114-137.
- [6] GB/T 15142-2002 方形开口镉镍碱性蓄电池总规范[S].

MANUFACTURING OF POLYPROPYLENE STORAGE BATTERY SHELL AND COVER

Yang Fengxia, Wang Airong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Gao Fengxiang

(Xinxiang Taihang Battery Co. Ltd., Xinxiang 453069, China)

ABSTRACT Block copolymerization polypropylene (PP1340) was chose to produce storage battery shell and cover by injection molding through product designing, mould designing, forming techniques etc. Key techniques of designing and making the storage battery shell and cover were analyzed thoroughly. The discharge performance and sealing performance of battery assembled with PP shell and cover could meet the requirements of correlative standard. Trial-production and batch-production showed that PP1340 had good forming, mechanical properties, brightness and cheap price, which increased the competitive power.

KEYWORDS polypropylene, storage battery shell and cover, injection molding

青岛顺德公司研制成功木塑板材生产线

最近,青岛顺德塑料机械有限公司通过引进、消化吸收国外的最新技术,研究开发出系列木塑板材生产线,其中包括 PVC、PE 木塑发泡板材生产线。木塑板材生产线的研制成功将会给木塑板材行业的发展带来新的发展方向,给建筑、装修等行业带来更加广阔的市场前景。

据了解,欧美等发达国家的木塑产业已经历了 20 年的发展期,正在向成熟期过渡。而在我国这种前景广阔的绿色产业从开发到制造产品还不到 10 年。巨大的市场需求和薄弱的产业规模形成鲜明的对比。业内专家指出,对于我国这样一个还没有完全进入工业化的农业大国而言,木塑这种可充分利用低值资源的高附加值产品,能为人力、资金、原料等资源找到最佳的表现位置和更好的发展途径。青岛顺德公司就是看准木塑板材大有发展的潜在市场才开发这一项目的。

(孟凡江)

中石化济南分公司成功开发出高速 BOPP 专用料

中石化济南分公司经过历时两年多时间和四次工业试验,最近成功开发出高速双向拉伸聚丙烯(BOPP)专用料,为企业适应市场变化、调整产品结构创造了条件。

按照传统理论,BOPP 作为高性能的聚丙烯专用料,只能利用双环管工艺生产,利用单环管工艺生产尚无先例,尤其是利用单环管工艺生产拉膜线速达 380 m/min 以上的高速

BOPP 专用料更被认为无法实现。2004 年 7 月济南分公司与北京化工研究院共同承担了高速 BOPP 专用料项目。经查阅大量资料、反复研究攻关,在不断深化试验、完善数据的基础上,生产出厚度为 18 μm 的彩印膜,而且生产过程平稳、无破膜现象。

检测结果表明,所生产的高速 BOPP 专用料的最高线速可达 413 m/min,薄膜厚度均匀,质量完全达标,与其它同类产品相比,具有挺度好、拉伸强度高等优点,达到国内领先水平。

(化工报)

用 CO₂为原料制备降解塑料新技术通过鉴定

由江苏中科金龙股份公司与中科院广州化学所联合研制的以 CO₂为原料制备完全可降解塑料材料新技术最近通过了国家环保总局组织的重大科技成果鉴定。该技术开发出新型 CO₂共聚催化剂分离系统,得到了无色催化剂含量低于 1 mg/L 的脂肪族聚碳酸酯多元醇,可以生产出聚氨酯材料。这种新型全生物降解泡沫塑料可应用于包装材料,具有广阔的市场前景。

专家认为,这项新技术生产的产品不仅成本低,而且还可完全降解,解决“白色污染”危害,为温室气体 CO₂的回收利用开辟新的途径。这项技术不仅可为聚氨酯提供一种全新的原材料,而且还可衍生出众多新型产品,从而形成全新的塑料产业链条。

(化工新闻网)