

碱性蓄电池透明塑料壳注射成型工艺探讨

张甲敏

杨丽云

(河南科技学院化学化工学院,新乡 453003) (平原大学化学与环境工程学院,新乡 453003)

摘要 结合碱性蓄电池透明塑料壳的特点,分析了碱性蓄电池透明塑料壳制造的过程与方法,从成型工艺过程及成型工艺条件的选择与控制方面进行了讨论。重点介绍了成型工艺过程和工艺条件的设定,指出了各种电池壳成型过程中可能出现的缺陷及其解决方法。

关键词 碱性蓄电池 透明塑料壳 注射成型工艺

随着科学技术的发展,透明塑料材料的使用范围越来越广,人们对其性能的要求也越来越高,许多光学仪器和外包装等均需用透明材料制造。碱性蓄电池具有寿命长、比能量高、腐蚀性小等特点,因此在铁路、电子电气、航空航天等领域得到广泛的应用。

为便于维护,大容量电池壳多为透明塑料注塑而成。其中航空电池壳使用聚砜(PSU)、尼龙1010(PA1010),铁路电池壳使用(α -甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS),电子电气电池壳使用(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS)或丁二烯含量较少的MBS塑料。

这些透明塑料因制件透明,对成型工艺过程及工艺条件要求较高,如果控制不当,便会造成很大的浪费。笔者根据多年的实践经验,对注射成型工艺进行了总结,供同行参考。

1 注射成型工艺过程

注射成型过程一般由原料的准备,注射成型及制件后处理3部分组成。

1.1 原料及设备的准备

(1) 原料的预处理 首先检验原料的外观(包括色泽、颗粒大小、带黑点粒子的百分比及均匀性等)和工艺性能(包括流动性、收缩率、热性能等)。如果检测中发现原料性能不符合成型要求,应及时采取相应措施加以解决,合格后方可用于生产。

成型电池壳的塑料粒料往往含有水分、溶剂及其它易挥发的低分子物质,因此在加工前必须进行干燥处理。已经干燥的塑料必须妥善密封保存。干燥料斗的装料量一般取注塑机每小时所用料量的2.5倍。表1列出塑料成型前允许的含水量,其数据可作为决定原料是否需要干燥及控制干燥时间的依据。表2列出了碱性蓄电池透明塑料壳用材料的热风循环料斗烘干机烘干工艺。

表1 透明塑料成型前允许的含水量^[1]

塑料品种	允许含水质量分数/%
PA1010	0.060
PSU	0.125
MBS	0.200
AS(MBS紫色)	0.100

表2 碱性蓄电池透明塑料壳用材料烘干工艺

塑料品种	烘干温度/℃	烘干时间/h
PA1010	95 ~105	8 ~24
PSU	120 ~140	4 ~6
MBS	80 ~85	4 ~6
AS(MBS紫色)	75 ~80	6 ~8

(2) 清洗料筒 初用某种塑料或改变塑料种类时,均要对注塑机料筒进行清洗,透明塑料壳的质量一般为50 ~5 500 g。清洗料筒时直接进行换料清洗。清洗前应熟悉塑料的热稳定性、成型温度范围,要换塑料与被换塑料间相容性等情况,保证清洗按正确的步骤进行。如果要换塑料的成型温度远高于被换塑料时,应先将注塑机的料筒及喷嘴温度升至要换塑料的最低成型温度,再加入要换塑料,进行连续对空注射,直到料筒中被换塑料全部清除出去。反之,应先调整料筒和喷嘴温度,使料筒中塑料处于最佳流动状态,切断电源,自然降温下加入要换塑料,连续对空注射,直至清除完毕。

如果直接换料后制件仍有旧料条纹或较多黑点,应拆卸喷嘴进行清理。把喷嘴卸下来,用喷灯烧烤或在炉火上烧,直到塑料全部炭化变为灰烬为止,然后擦拭干净。换料之前,要首先对料斗或料斗干燥机进行彻底清扫,特别是上料机及进料口死角处必须清理干净。

(3) 预热嵌件 如果塑料件中需加设金属嵌件,为防止由于收缩相差悬殊而造成塑料件嵌件周围产生收缩内应力,甚至出现裂纹,除可在制件设计

时加大制件周围壁厚外,也可在成型前对嵌件进行预热。通常,对于分子链刚性大的塑料件(如 PSU 等),由于本身容易产生内应力而开裂,所以,其中若有金属嵌件,一般均需预热;对于分子链比较柔顺的塑料件,且塑料件较小,则可不预热嵌件。

(4) 脱模剂 塑料件的脱模主要依靠制定合理的成型工艺条件和正确的模具设计,实际生产中为使脱模更加顺利,可在模具上涂脱模剂。常用的脱模剂有硬脂酸锌、液体石蜡和硅油。其中除硬脂酸锌不能用作 PA1010 塑料件的脱模剂以外,上述 3 种脱模剂对一般透明塑料件的脱模均有较好的效果,其中硅油润滑效果好,但价格昂贵。通常硬脂酸锌用于高温模具,而液体石蜡多用于中、低温模具。脱模剂过少起不到应有的效果;过多或涂抹不匀,会影响制件外观及强度,造成制件报废。

1.2 注射成型过程

注射成型过程分为加料、塑化、计量、注塑充模、保压、冷却定型及脱模几个主要步骤。其中,塑化、注塑充模和冷却定型是决定成型周期及制件质量的 3 个重要过程^[2~5]。

(1) 塑化 塑化是在上一注塑周期中保压完成后螺杆后退期间进行的。其中背压对保证透明塑料制件的质量起着关键的作用,它不但可以提高塑化熔体的质量,保证注射充模中熔料流动均匀平稳,而且可以及时排除熔料中的气体,解决制件气泡问题。

(2) 注塑充模 注塑充模是在螺杆挤压作用下,将已塑化均匀的塑料熔体经喷嘴、流道及浇口注入闭合模腔中的过程。按照模腔压力变化特点,注塑充模过程可分为引料入模和流动充模两个阶段。

(3) 冷却定型 指从完全充满模腔开始到脱模取出制件前这一阶段。按照模腔压力变化特点,冷却定型过程又可分保压补料、倒流、浇口冻结后的冷却 3 个阶段。

(4) 脱模 塑料件在模内冷却至具有足够刚度时即可脱模。脱模温度不宜过高,一般控制在塑料热变形温度与工艺参数的模具温度之间。脱模时,模腔残余压力应接近于 0,这是由保压压力和保压时间确定的。

1.3 制件后处理

由于注射成型过程中塑料熔体的流变行为非常复杂,加上流动前塑化不均和充模后冷却不均等原因,制件内部经常存在不均的结晶、取向和收缩,导致制件内产生应力,影响制件的使用性能,严重时还

可能造成制件报废。为此,对脱模后的制件需进行后处理,主要有退火和调湿两种。退火温度应控制在高于塑料件的使用温度 10 ~20℃或低于塑料热变形温度 10 ~20℃为宜,退火时间视制件的厚度而定,退火后应使塑料件缓慢冷却至室温。表 3 列出了电池壳用热塑性塑料的后处理工艺条件。

表 3 电池壳用热塑性塑料后处理工艺条件		
塑料品种	加热温度/℃	保温时间/h
PA1010	90 ~100	4 ~10
PSU	110 ~130	2 ~8(空气)
MBS	70 ~80	2 ~4
AS(MBS 紫色)	75 ~85	2 ~4

2 成型工艺条件的选择与控制

影响注塑件质量的因素很多,当成型材料、成型设备(包括模具)确定后,注射成型过程中工艺条件的选择与控制就成为最关键因素。注射成型工艺条件主要包括 4 个方面,即温度、压力、速率和时间。

2.1 温度

注射成型过程中需控制的温度主要包括料筒温度、喷嘴温度和模具温度。

(1) 料筒温度 确定料筒温度时,应保证塑化均匀,能顺利进行充模,同时又不造成塑料降解。料筒温度的确定与成型制件及模具结构有关,同时与所选的注塑机种类及其它工艺条件有关。例如,为提高熔体充模时的流动长度,可采用提高料筒温度的办法,也可相应提高注塑压力和注射速率。料筒温度的分布通常是从料斗向喷嘴方向逐步升高,以保证塑料温度平稳上升,达到均匀塑化的目的。

(2) 喷嘴温度 喷嘴温度通常略低于料筒最高温度,主要是为防止直通式喷嘴可能产生的流涎现象。喷嘴温度不能太低,否则容易造成熔料早凝,堵塞喷嘴,或凝料注入模腔影响制件质量。

(3) 模具温度 模具温度是指与塑料直接接触的模腔内壁温度,它直接影响塑料熔体的充模流动性、制件的冷却速率、成型周期及制件的结晶、取向、收缩等结果,是关系制件质量的重要因素。模具温度的具体数值应根据塑料特性、制件的结构特点(形状复杂程度、壁厚)及其它成型工艺条件确定。

注射成型温度对塑料壳质量有重要影响,较高的成型温度下,熔体粘度低、流动性好、剪切应力低、取向度小、塑料壳力学强度高。但是成型温度过高会造成冷却不充分,脱模时产生变形并产生内应力;而成型温度过低,熔体粘度较高、充模时取向较大,经冷却定型后残余应力较大。

2.2 压力

注射成型过程中需选择和控制的压力包括塑化压力(背压),注塑压力和保压压力。

(1) 背压及螺杆转速 背压大小与塑料品种、喷嘴种类和加料方式有关。一般背压的使用范围为0.5~2.0 MPa。螺杆转速也是影响塑化能力和塑化效果的重要参数。提高转速可以提高塑化能力。但螺杆转速超过一定数值后,由于塑料在料筒内受热时间太短,反而使塑化质量变差。因此,对每种塑料都有一个合适的转速范围,需根据实际情况而定。

(2) 注塑压力 注塑压力对熔体的流动、充模及制件质量都有很大的影响。注塑压力的大小与塑料性质、制件的结构特点和精度要求、喷嘴结构形式、浇口尺寸及注塑机种类有关,通常的范围为4~10 MPa。注塑压力是注射工艺条件中一个非常重要的因素。在熔体充模方面它不仅直接影响熔体的流动比,而且与注射速率密切相关。注塑压力增大,注射速率也会提高。

(3) 保压压力 保压压力是保压过程中需控制的一个重要参数。其中保压时间是另一个重要参数。随保压压力和保压时间的增大和延长,模腔压力增大,制件密度也增大,制件收缩率降低。保压压力的选择受制件结构特点的影响。保压时间与料温、模具温度、制件壁厚及模具的流道和浇口有关,通常是在保压压力和注射温度确定后,根据制件的使用要求及经验确定。试验的具体方法是,先选取较短的保压时间制成制件,脱模后称量制件质量,然后逐渐增加保压时间,重复成型,并重复称量,当制件质量不再随保压时间延长而增加时,即将此临界保压时间定为最佳保压时间。通常选取的保压时间范围为20~120 s。

2.3 注射速率

它是指注塑时螺杆移动的速度。注射速率的快慢直接影响制件质量和生产效率。注射速率低,制件容易产生冷接缝,密度不均,制件内应力大。合理提高注射速率,可以减少熔体在模腔内的温度降低、改善压力传递效果以保持制件密度均匀和精度。尤其对一些薄壁、流长比大的制件采用高速注射更为有利。但是注射速率过高,熔体离开喷嘴后会产生不规则流动,产生大量剪切热,常常烧焦熔料。因而注射过程中,注射速率应根据塑料性质、工艺条件、制件形状与壁厚、模具等情况来确定。

在整个注射过程中,注射速率对制件的成型周

期和性能起着决定性作用。注射速率主要影响熔体在模腔内的流动行为。通常注射速率增加,熔体流速增大,剪切作用加强,熔体粘度降低,熔体温度升高,有利于充模,制件各处融合强度得以增加。但是注射速率增加可能会使熔体从层流态变为湍流态,严重时会引起熔体在模内喷射,造成模内空气无法排除,并在高温下被压缩而迅速升温,引起制件局部烧焦或塑料分解。实际生产中,注射速率一般是根据试验来确定的。一般先以低压慢速注射,然后根据制件的成型情况来调整注射速率。

2.4 成型时间

成型时间包括注射时间、保压时间和冷却时间。

(1) 注射时间 一般注射时间不宜太长,模腔充满后就相当于在注塑压力下保压,时间太长,会使制件的取向应力增加。注射时间与塑料的流动性、制件的几何形状和尺寸、模具浇注系统形式、注射速率、注塑压力及其它许多工艺条件有关。一般制件的充模时间为3~5 s。

(2) 保压时间 在保压阶段熔体的温度降低,粘度增加,此时的压力作用迫使塑料分子取向,导致电池壳内部冻结较多的分子取向,形成残余应力,因此减少保压时间有利于取向应力的降低。延长保压时间仅在一定范围内使取向度增大,浇口封闭后再延长保压时间就不再影响取向度。但对于收缩应力,如果延长保压时间会使模腔压力提高,有助于减小温度所产生的收缩应力;若保压时间短,模腔压力又较低,制件内部仍会保持原来冷却时的应力状态。通常,选取的保压时间范围为20~120 s。

(3) 冷却时间 当注塑压力、保压压力、熔体温度都升高,浇口尺寸较大时,会使封口压力升高,这时必须延长冷却时间才能使启模前模腔内的残余应力降到很低或接近于零,否则很难将制件顺利从模内顶出。若强制脱模,制件在顶出时会产生很大的应力,以致于可能被划伤,严重时会出现破裂。但冷却时间也不宜过长,否则不但生产效率低,而且可能在制件内部形成负压,即由于冷却收缩使制件内外之间产生拉应力。合适的冷却时间应该是使制件温度降到塑料热变形温度以下而又必须使模腔内的压力降到某个极限值以下。

综上所述,各种成型工艺条件对制件质量的影响较为复杂。

表4给出了电池壳用透明塑料的成型工艺参数。

表 4 电池壳用透明塑料参考成型工艺参数					
塑料品种	熔点或软化点/℃	料筒温度/℃	模具温度/℃	注塑压力/MPa	保压压力/MPa
PA1010	210	190 ~260	60 ~80	3 ~5	2 ~3
PSU	280	280 ~300	110 ~120	10 ~12	8 ~10
MBS	100	210 ~240	40 ~60	6 ~8	3 ~5
AS(MBS 紫色)	100	200 ~230	40 ~60	6 ~8	3 ~5

2.5 碱性蓄电池壳用透明塑料性能

碱性蓄电池壳用塑料性能参数见表 5。

表 5 碱性蓄电池壳用透明塑料性能		
塑料品种	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²
PA1010	40	17.5
PSU	62.5	35.5
MBS	45.6	18.5
AS(MBS 紫色)	45	3

由表 5 可知, 上述几种透明塑料的性能基本满足不同碱性蓄电池的工作环境及设计要求, 从而可以为制件设计提供帮助。

3 碱性蓄电池透明塑料壳常见缺陷及其解决方法

表 6 列出了碱性蓄电池透明塑料壳常见缺陷及其解决方法。

4 结语

通过对碱性蓄电池透明塑料壳成型工艺的分析, 可知采用不同原料生产碱性蓄电池透明塑料壳时要采用合理的注射成型工艺, 以满足不同使用条件下碱性蓄电池对壳体强度的要求, 并说明了通过合理的工艺条件的选择与控制, 可以大大减少塑料壳缺陷的产生, 为保证碱性蓄电池透明塑料壳的正常生产提供了重要的数据。

参考文献

1 王兴天. 注塑成型技术. 北京: 化学工业出版社, 1989.

2 张卫民. 透明外壳喷流痕解决方案. 凿岩机械气动工具, 2005 (3): 54

3 林丽恋. 摩托车挡风玻璃成型缺陷及预防措施. 摩托车技术, 2003 (8): 14

4 张国强. 注塑模设计与生产应用. 北京: 化学工业出版社, 2005.

5 杨俊秋. 透明塑料件注射成型的缺陷和解决办法. 工程塑料应用, 2005, 33(7): 23

表 6 碱性蓄电池透明塑料壳常见缺陷及其解决方法		
制件缺陷	原因分析	解决方法
气泡	原材料干燥不充分	充分干燥
	料筒温度偏高	适宜调节其温度
	注塑压力过大或过小	适宜调节注塑压力
	排气不好	开设排气槽
	制件中有小孔	延长保压时间
	模具结构不合理	确定合理的流道浇口和流道尺寸
表面银纹	原材料中水分含量高	充分烘干原材料
	塑料在料筒内滞留时间过长	缩短滞留时间
	料筒温度过高	调至工艺范围
	喷嘴温度高	调至工艺范围
表面光泽差、泛白	模具排气不好	合理开设排气槽
	模具表面粗糙度大	抛光模具成型表面
	冷凝过早	延长冷却时间, 或适当增加熔体、模具温度, 或提高注塑压力及速率
表面黑点	塑料可能有分解	控制料筒温度在塑料分解温度以下
	塑料中带有黑点的颗粒	挑选粒料, 清除杂质或降低熔体温度, 缩短其在料筒中的停留时间
	开模过程静电吸附到模腔内	环境保持清洁
翘曲、变形	残余应力过大	降低注塑压力, 提高模具温度或退火处理
	脱模不良	增加推杆数量或面积, 设置脱模斜度
	冷却不均匀或冷却不足	调整冷却方法及延长冷却时间
	成型收缩	修正模具设计, 使制件厚度均匀一致
烧伤	料筒温度过高	适宜降低其温度
	排气不良使温度过高	加设排气槽及排气杆
	背压过高或螺杆转速过高	适宜降低背压, 调节螺杆转速
表面皱印及麻面	塑料容量不够	延长注射时间, 使塑料充满模腔
	模腔内加压不足	提高注射速率、模具温度、熔体温度和注塑压力
	塑料流动性差	选用低粘度等级的塑料, 扩大浇口尺寸, 浇口设置在制件壁厚最大处
	排气效果不好	设置排气槽

the product were analysed. The choice and control of the molding technological conditions and processes were discussed. The settings of the molding technological conditions and process were introduced mainly. The possible product defects which could come into being in molding process and their solutions were pointed out.

KEYWORDS alkaline storage battery, transparent plastic shell, injection molding technology

溴系阻燃剂仍是材料阻燃的主力军

尽管国内外争论从没有停息过,但溴系阻燃剂至今仍然是全世界范围内阻燃领域的主力军。溴系阻燃剂的优点在于分解温度大多在 200℃~300℃,与各种高聚物的分解温度相匹配,因此能在最佳时刻,在气相及凝聚相同时起到阻燃作用,添加量少,阻燃效果好。笔者认为,对溴系阻燃剂的偏见,会随着科学进一步发展而得到化解,它依旧会在未来 20 年内被大量使用。

十溴二苯醚 欧盟 RoHS 及中国信息产业部即将实施的《电子信息产品污染控制管理办法》都已经明确十溴二苯醚可以继续使用,但二者在实际操作时又有不同之处。欧洲溴化物科学与环境论坛对商用十溴二苯醚的解释为,在商用十溴二苯醚生产过程中不可避免地会有溴化不完全的情况,会有九溴二苯醚、八溴二苯醚甚至七溴二苯醚等副产物微量存在。其中有毒的八溴二苯醚和五溴二苯醚将被严格控制,限量标准不允许超过 1 000 ppm,但九溴二苯醚不计算在内,认为是可以使用的。而中国有关政策,没有将九溴二苯醚与八溴二苯醚明确分割开,在有关检验中,除了十溴二苯醚外其它副产物一律属于禁用之列,因此使采用十溴二苯醚作为阻燃剂的电子电器产品生产企业非常困惑和尴尬。而且,国际上一些大的电器生产企业,如日本索尼、佳能、松下等已明确不用十溴二苯醚作阻燃剂。这些情况都使我国十溴二苯醚生产企业陷入困境。

十溴二苯乙烷 十溴二苯乙烷是中国近年来开发的十溴二苯醚最佳替代产品。因两者具有相对分子质量与含溴量相当的特点,因此凡十溴二苯醚可使用的地方,都可以使用十溴二苯乙烷。同时,由于十溴二苯乙烷分子结构中没有醚结构,因此不会形成有毒的多溴代苯并恶英(PBDD)和多溴代二苯并呋(PBDF)。中国十溴二苯乙烷近年来产量增长迅速,年均增幅高达 80%,成为溴系阻燃剂新生主力军。

四溴双酚 A 目前,国内四溴双酚 A 产能急剧扩张,已经引起业界高度关注,特别在山东和天津地区约有 6 万 t 生产装置已经建成或正在建设,出现这种情况主要有 3 种原因。一是欧洲溴化物科学与环境论坛几次对四溴双酚 A 毒性进行检测,分别发表了对人体与环境无毒的结论,但国际上仍有相关组织要将四溴双酚 A 列入被禁行列,从而引起国外四溴双酚 A 厂商停止扩产或者减缓生产,于是国际上对四溴双酚 A 的需求转向中国市场;二是由于十溴二苯醚受到各种约束,引起包括四溴双酚 A、八溴醚、溴化环氧树脂在内其它阻燃剂的缺口和需求递增;第三方面也不排除某些缺乏理智的企业家看到四溴双酚 A 一时紧缺和较高的利

润,赶来凑热闹。这些不正常的情况,预示着中国四溴双酚 A 生产和市场将会产生较大波动,业界专家提醒企业谨慎从事。

八溴醚 目前中国八溴醚市场较为平稳,产品质量基本与国外相当,但国内生产企业要注意改进产品形状。国外已从传统的粉末状改变为颗粒状,近两年来国内主要厂家也已生产出颗粒状八溴醚,在环保安全方面取得了可喜的进步,为其扩大应用铺平了道路。

六溴环十二烷 六溴环十二烷已列入国际环保组织《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POPs)名单,因此国际上都相应限制了它的产量,并在未来几年内将逐步取缔。其结果会直接导致中国市场的假性繁荣,这些年来产量已有所递增。目前,中国六溴环十二烷质量已经有了明显提高。它的热稳定性影响到其在阻燃制品加工过程中的使用效果。国外进口的耐热型六溴环十二烷在一般高聚物加工温度时能保持稳定的结构,并且一旦燃烧不会产生太多的烟雾,另外其粒径分布应在较稳定的范围内,过大的粒径分布会影响使用效果。这里要强调指出的是,有关六溴环十二烷的晶型,是国外厂商非常关注的问题,希望国内生产厂商认真对待。

溴化环氧树脂 在溴系阻燃剂中,溴化环氧树脂作为一种新型阻燃剂在国内外市场日益受到重视。由于它具有优良的熔体流动速率、较高的阻燃效率、优异的热稳定性,又能使被阻燃材料具有良好的物理力学性能,不起霜,从而被广泛地应用于 PBT、PET、ABS、PA66 等工程塑料、热塑性塑料以及 PC/ABS 合金的阻燃处理中。溴化环氧树脂按相对分子质量分为低、中、高三大类,按端基结构又可分为 EP 型、EC 型,可分别应用于不同的塑料材料中。作为阻燃剂用的国产各种相对分子质量溴化环氧树脂,目前已经进入阻燃剂市场。塑料生产企业可根据不同的阻燃标准,选择相匹配的溴化环氧树脂,生产耐热性好、耐光性佳,同时又具有较好冲击强度的阻燃塑料。(周政懋)

用于环氧固化剂的改性酚醛树脂的行业应用范围

苯酚与甲醛的摩尔比为 1 (0.3~0.6),在 pH 小于 2 的条件下回流反应 2 h;加入 0.05~0.2 摩尔的三聚氰胺和 0.05~0.20 摩尔甲醛在 pH 值 8~10 条件下继续反应。制得一种用于环氧树脂固化剂的改性热塑性酚醛树脂。用它来固化含有邻甲酚醛环氧树脂、含溴环氧树脂、缩水甘油基三甲氧基硅烷的配合物,其固化物的 T_g 高达 173℃,具有优良耐湿、耐热性能,可以用来作电器封装材料。(慧聰网)