

碱性蓄电池塑料壳盖内应力分析及控制

杨凤霞 王爱荣 张耀昌
(河南科技学院化工系, 新乡 453003)

摘要 讨论注塑制品内应力的分类及产生机理, 并针对碱性蓄电池壳盖所用的几种热塑性塑料如(乙烯/丙烯) 共聚物、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物、尼龙、(丙烯腈/苯乙烯) 共聚物、(甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物具体分析了材料、成型工艺、模具设计对制品内应力的影响, 给出了减小内应力的控制方法, 提出了制品内应力的检验及消除方法。

关键词 碱性蓄电池壳盖 热塑性塑料 注射成型 内应力

碱性蓄电池包括镉镍、铁镍、锌银电池等品种, 1909 年刚问世时其大多采用钢壳盖, 目前大部分已经被塑料壳盖所代替。与钢相比, 塑料具有很多优点, 然而注射成型的塑料电池壳盖普遍存在内应力, 尤其是在电池生产和使用过程中, 经常要承受热、油、有机溶剂等的作用, 这会加速制品的应力开裂, 影响到制品的力学性能和表观质量, 所以找出内应力产生原因, 并设法减小或消除内应力, 对保证电池的正常使用很有必要。由于使用条件的限制, 电池壳盖结构是一定的, 所以笔者要从材料、成型工艺、模具设计等几个方面来进行分析。

1 内应力产生机理及分类

内应力是指在无载荷条件下存在于制品内部的应力。塑料在成型过程中形成不平衡构象, 在成型之后不能立即恢复到与环境条件相适应的平衡状态, 是其制品存在内应力的主要原因。另外, 外力使制品产生强迫高弹形变也会形成内应力^[1]。

制品内应力的大小及分布都与高聚物的分子结构、流变性有密切关系。从高聚物熔体的粘流态特征看, 一般柔性分子链活动性强, 对温度变化敏感, 因此成型过程中弹性回复得较快, 不易产生内应力; 而极性的刚性分子链松弛能力较差, 成型流动中已经伸展了的构象不能很快恢复成平衡状态, 容易产生残余应力, 这种制品在使用时受力、遇热或久置, 必然会因其内应力的缓慢松弛而产生变形或开裂^[2]。若高聚物分子链中含有极性较大的羰基、酯基、苯撑基及腈基等时, 制品的内应力则较大。表 1 给出蓄电池壳盖所用的几种塑料的分子链刚性与制品内应力情况。

根据内应力产生的机理可将其分为分子取向应力、非均匀收缩应力和构型应力几种主要形式。

(1) 分子取向应力。通常, 高温熔体在进入低

表 1 几种塑料分子链刚性与制品内应力			
材 料	分子链刚性	相态	制品内应力
(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(ABS)	中	无定形	中
(丙烯腈/苯乙烯) 共聚物(AS)	较大	无定形	较大
(乙烯/丙烯) 共聚物(E/P)	小	结晶型	小
尼龙 1010(PA1010)	较小	结晶型	较小
(甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(MBS)	较大	无定形	较大

温型腔的过程中, 由于靠近凝固层的熔体流受剪切作用最强, 取向程度最大, 中心层处的速度梯度最小, 若流动中的高聚物长链分子一端被凝结在凝固层内, 另一端仍受剪切作用而继续向前流动, 必将使原本卷曲的长链大分子沿流动方向被拉直伸长, 被迫拉伸的大分子链会产生一种始终力图恢复原来卷曲状态的松弛力。如果熔体在型腔中冷却后形变和取向不能完全松弛, 那么未能松弛部分就作为残余取向冻结应力和弹性形变。

(2) 非均匀收缩应力。高温熔体在进入低温型腔的过程中, 由于靠近型腔壁的熔体冷却快和制品芯部冷却缓慢而引起制品内、外部非均匀收缩造成的内应力, 属于普通弹性应力。

(3) 构型应力。高聚物材料冷却到玻璃化转变温度以下时, 由于制品的几何形状所造成的不同收缩引起构型体积应力。它在应力中处于次要地位。

此外制品脱模时因为受力不平衡、型腔压力较高或在制品内形成负压也会引起内应力。

2 成型工艺条件对塑料壳盖内应力的影响

由于注塑制品的成型工艺特点, 不可避免地存在内应力, 但如果工艺条件控制得当就会使制品内应力降低到最小程度, 保证制品的正常使用。其中成型温度、压力、时间是塑料成型的主要工艺条件。

2.1 成型温度

注射成型温度对塑料壳盖质量有重要影响,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,塑料壳盖力学强度高。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,则熔体粘度较高,充模时取向较多,经冷却定型后残余应力较大。对于结晶性塑料 E/P、PA1010 而言,成型温度及熔料在这一温度下的停留时间会对熔体所含晶胚数量与大小产生影响,从而影响到结晶的速率和形态,结晶收缩产生取向作用。这种取向引起的变形越大则收缩越大。对结晶性塑料来说,流动方向和垂直方向上的收缩率是不同的。同一制品因熔体流动方向不同而造成收缩不同,这种差异是造成制品产生收缩应力引起变形的根本原因。

注塑机喷嘴温度过低或过高都不好,对任何原料都应以不流涎、不堵塞为最佳点,通常喷嘴温度应低于料筒温度。

2.2 成型压力

注塑压力和保压压力是影响电池壳盖内应力的主要因素,背压对内应力的影响则不大。在一般操作中,背压应在保证制品质量的前提下越低越好。

对于一定的模具流道参数,随着注塑压力的提高,熔体所受剪切作用增大,产生取向应力的几率也就较大。由于剪切力的作用,在熔体接触型腔处形成分子取向,冷却冻结后产生残余应力。但在不发生喷射流动情况下,快速充模可使熔体充模后形成的外表固化层减薄,降低取向应力。

在保压阶段熔体温度降低,粘度增加,此时的压力作用迫使塑料分子取向,导致电池壳盖内部冻结较多的分子取向,形成残余应力。在浇口封闭前维持型腔压力,可对模内制品的收缩进行补料、压实,消除冷却不均引起的收缩应力,但是在浇口附近会产生较大的应力集中。保压压力过高会造成脱模时的残余应力增大,引起变形、开裂。一般应使保压压力略低于注塑压力,这样可减小内应力,提高产品质量。

实验表明,非结晶性塑料注塑制品内的取向主要是在充模时间内产生的,补料时产生的附加取向在总取向度中所占的比例较小,而结晶性塑料如 PA、PP 等制品内的总取向度中补料时产生的附加取向所占的比例较大。比如,AS 和 ABS 的粘度不仅对温度敏感,而且对剪切速率也很敏感,注塑压力

对它们的粘度影响很大,稍微提高注塑压力,AS、ABS 就会降低粘度,易于注射充模,但过高的注塑压力则会使取向度急增,且使制品脱模困难。对 AS 应尽量不保压,或以低压压力、少进料量进给与短时间保压相配合来尽可能地降低取向应力。由于 E/P、PA1010 的体积收缩较大,所以需以足够大的保压压力来补料,一般保压压力可取最高注塑压力值的 60% ~70%。

2.3 充模速度

低速充模时流速平稳,制品尺寸比较稳定,内应力低,内外各向应力趋于一致(如将某牌号聚碳酸酯浸入四氯化碳中,用高速注射成型的制品有开裂倾向,低速的则不开裂)。但由于充模时间较长易使制品出现分层和结合不良的熔接痕,不但影响外观,而且使力学强度大为降低。高速注射时,熔体流动速度快,剪切作用加剧,使得温度上升,粘度降低,熔体在型腔内由层流变为湍流,严重时引起喷射流动甚至熔体破裂成块状挤满型腔,导致型腔内空气不易排出而被压缩,引起制品局部烧伤,质量不均,内应力较大。

2.4 模具温度

高温熔体进入模具型腔后,由于骤冷,应力松弛时间短,造成电池壳盖里较多的应力冻结或各部分冷却不均匀,导致局部收缩不均匀而产生内应力。即使冷却均匀,熔体在冷却过程中通过玻璃化转变温度的速率快于构象转变的速率,这样制品中也会出现因分子构象不平衡所引起的内应力。对于结晶性塑料,模具温度对次级结晶影响较大,模具温度低时冷却速率高,熔体的流动与结晶同时进行,但熔体在结晶温度区停留时间短而不利晶体生长,致使分子结晶程度低;模具温度高有利于次级结晶过程和大分子应力松弛,因而应力较低,又由于结晶度与冷却速率密切相关,所以对结晶性聚合物注射成型时,模具冷却的均匀性也是很重要的。

2.5 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,型腔充满后就相当于在注塑压力下保压,时间太长会使制品的取向应力增加。

(2) 保压时间

在保压阶段熔体温度降低,粘度增加,此时的压力作用迫使塑料分子取向,导致电池壳盖内部冻结

较多的分子取向,形成残余应力,因此缩短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,如果延长保压时间则会使型腔压力提高,有助于减小温度所产生的收缩应力;若保压时间短,型腔压力又较低,制品内部仍会保持原来冷却时的应力状态。

(3) 冷却时间

当注塑压力、保压压力、熔体温度升高,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型腔内的残余压力降到很低或接近于零,否则很难将制品顺利从模具内顶出。若强制脱模,制品在顶出时会产生很大的应力,以至于可能被划伤,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,而且可能在制品内部形成负压,即由于冷却收缩使制品内外之间产生拉应力。合适的冷却时间应该使制品温度降到热变形温度以下而又必须使型腔内的压力降至某个极限值以下。

2.6 金属嵌件预热

由于装配及使用的要求,有些电池壳盖上需要嵌入金属嵌件。在将嵌件放入模具之前必须对嵌件预热到接近物料温度以减小嵌件与塑料冷却时收缩值的差距,从而降低因二者线胀系数显著不同而在嵌件周围产生的收缩应力。收缩应力是嵌件周围出现裂纹,导致制品的使用性能大为降低的重要原因。

综上所述,各种成型条件对制品内应力的影响较为复杂。表 2 示出各种成型条件对制品取向的影响。结合多年实践经验,得出碱性蓄电池壳盖所用几种塑料的参考成型工艺参数,见表 3。

表 2 各种成型条件对制品取向的影响

项 目	取向作用	项 目	取向作用
熔体温度 高低	降低 增大	注塑压力 高低	增大 降低
模具温度 低高	增大 降低	保压压力 高低	增大 降低
冷却速度 快慢	增大 降低	注射时间 长短	增大 降低
充模速度 慢快	增大 降低	保压时间 长短	增大 降低

3 模具设计

模具浇注系统及冷却系统的设计情况对内应力有着重要影响。

(1) 浇注系统

浇注系统不平衡将使多腔模各型腔中的熔体流

表 3 几种塑料参考成型工艺参数

材料	干燥工艺	熔点或软化点 ^[3] /℃	料筒温度/℃	模具温度/℃	注塑压力/MPa	保压压力/MPa
ABS	75 ~85℃ 4 h	88 ~92	190 ~230	50 ~70	5 ~7	2 ~4
AS	75 ~85℃ 4 h	97 ~99	180 ~270	65 ~75	4 ~7	1 ~3
E/P	不需要	90	160 ~230	40 ~60	5 ~7	3 ~5
PA1010	90 ~95℃ 16 ~24 h	210	160 ~280	40 ~60	3 ~5	2 ~3
MBS	75 ~85℃ 4 h	~100	210 ~240	70 ~80	6 ~8	3 ~5

动状态不同,制品的内应力大小与尺寸精度不一致。

浇口位置不合理会影响熔体的充模流动而引起内应力。浇口大小也有影响,若浇口尺寸过大,流入型腔的熔体有效压力增加,易使长链分子拉长,如冷却时松弛不完全,则会使制品产生内应力。同时浇口尺寸过大还会使补料时间延长,保压压力促使了大分子链的进一步拉伸取向,导致制品在浇口附近产生较大内应力;若浇口尺寸过小,会使熔体流动阻力增大,延长充模时间,造成熔体在浇口附近与型腔末端温差较大,使冷却收缩不一致而产生内应力。同时浇口尺寸过小还会造成充模过程中压力损失太大,使制品应力增加。

浇注系统应针对不同的材料和制品结构进行合理设计,对流动性差的材料和结构复杂的制品,流道截面尺寸应大些,多型腔模具的浇注系统应采取平衡式设计。

(2) 冷却系统

冷却通道布局与尺寸设计不当是造成模具温度分布不均匀的根本原因,不均匀的冷却速率使制品各处产生温度梯度,将导致制品产生不均匀收缩应力而引起变形。所以设计时应根据不同的制品形状尽量使模具温度分布均匀,避免冷却水路有死角。

另外,顶出机构设计不合理也会使制品脱模时形成应力,应保证制品脱模时受力均衡。模具设计应尽量避免流道中的尖角、拐点,尽可能以圆滑形式过渡,同时模具表面粗糙度等级要尽量低些。

4 内应力消除及检验方法

4.1 内应力的消除

在注射成型或机械加工之后,及时对注塑制品进行热处理是降低或消除其非均匀收缩内应力,使其内部结构加速达到稳定状态的一项有效措施。一般热塑性塑料注塑制品的热处理温度以低于热变形温度 10 ~20℃为宜,退火后的制品应缓慢冷却至室

温。几种用于生产电池壳盖的热塑性塑料热处理工艺参数见表4。

表4 几种用于生产电池壳盖的热塑性塑料热处理工艺参数

材料	用途	热处理		加热介质
		温度/℃	时间/h	
ABS	电池壳盖	70 ~80	2 ~4	空气
MBS	电池壳	70 ~80	2	空气
AS	电池壳	70 ~80	2	空气
PA1010	电池壳盖	1) 60 ~80	1) 10 ~60	1) 矿物油、甘油或液体石蜡等高沸点液体
		2) 煮沸	2) 2 ~16	2) 水
		3) 煮沸	3) 2 ~8	3) 乙酸钾水溶液
E/P	电池壳盖	70 ~80	2 ~4	空气

注:壳体可以不处理。

4.2 内应力的检验方法

为了判定注塑制品内应力的大小及检查热处理降低内应力的效果,常常需要测定制品内应力。目前经常采用的内应力检验方法有去层法、双折射法、钻孔法^[4]和溶剂浸渍法。其中最为简便易行的是

溶剂浸渍法,它是将注塑制品放入相应的溶剂中浸渍3 ~5 min,取出吹干或晾干,若表面发白以至出现裂纹,则说明制品内应力很大。所使用的溶剂依塑料品种而不同,比如,ABS、AS 可以浸入冰乙酸或植物油中,而 PA1010 可以浸入正庚烷中。

5 结语

通过合理的工艺控制和模具设计,可以大大减少塑料电池壳盖内应力的产生,即使有内应力也可以检验出来并通过热处理等方法减小或消除内应力,这为碱性蓄电池的正常使用提供了重要保证。

参考文献

1 吴利英.热塑性塑料制品内应力分析.塑料科技,2001(1):28
2 于同敏.注射制品内应力分析及控制对策.模具工业,1998(2):68
3 罗河胜.塑料材料手册.广州:广东科技出版社,1988.
4 郝如江,田中,陈静波,等.注塑件残余应力的测试方法.工程塑料应用,2002,30(5):46

ANALYSIS AND CONTROL OF INTERNAL STRESS IN SHELL AND COVER OF PLASTIC ALKALINE STORAGE BATTERY

Yang Fengxia, Wang Airon, Zhang Yaochang

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

ABSTRACT The classification of internal stress in injection products and its mechanism of the generation are discussed. The effects of materials, forming techniques, design of the mould are fully analyzed according to the thermoplastics such as E/P, ABS, PA, AS and MBS which are used for producing shell and cover of alkaline storage battery. The method of measurement and decreasing or clearing off the internal stress in products are pointed out.

KEYWORDS shell and cover of alkaline storage battery, thermoplastic, injection moulding, internal stress

高性能聚乙烯管材专用料实现工业化稳定生产

由扬子石化公司研究院自主开发的具有双峰分子量分布、高附加值和高性能的聚乙烯管材新牌号 YEM4803T,日前在扬子石化公司塑料厂 10 万 t/a 淤浆法高密度聚乙烯生产装置上进行了第 4 次工业化生产,并取得成功。所生产的 2000 t YEM4803T 的技术指标均达到生产要求、性能更稳定。该材料的耐环境应力开裂性能测试已达到 11 256 h,其长期性能测试仍在进行中。高性能管材专用料具有良好的物理力学性能和优异的加工性能,以及特别优良的耐环境应力开裂性能。可用于给排水管、燃气管、工业用管、钢塑复合管等,也可用于防渗片材的挤出生产。(李涛)

世界生物聚合物市场不断扩容

据预测,到 2007 年以前,美国、欧洲和日本的生物降解聚合物市场需求将增加至 21 万 t 或更多,年增长速度将达 30%。2007 年前全球新投产的生物降解聚合物生产能力将达 22.5 万 ~30 万 t,如此的生产规模使生产厂家可以通过规模效益、降低产品价格来增加市场的份额。

生物降解聚合物的出现是应对全球性的固体废弃物日

益增加的有效措施。美国最初采取的方法是将城市的固体废弃物埋掉。但是可供掩埋固体废弃物的土地在美国和其它发达国家越来越少,塑料废弃物的处理麻烦更多,采用燃烧和制造堆肥的方式处理这类固体废弃物会对环境造成严重的污染。近 20 年来人类对生态环境的关心使塑料工业受到了一定的影响。各国政府和公司开始投入大量的资金用于开发可降解塑料。同时许多生产厂家通过开发生物降解聚合物工艺和对废旧塑料的再加工、生产新产品的方法来减少塑料废弃物的排放。从一定的意义上说,开展废旧塑料的再加工与生生物降解塑料是相互补充的。(张欣欣)

新型环保快餐餐具引人关注

由泉州梅洋塑胶五金制品有限公司研制生产的环保超薄密封快餐餐具最近在第四届中国(北京)国际绿色建材展上亮相。新型环保快餐餐具采用国内先进的精密模具及超薄注塑工艺制得,具有环保、密封好、卫生、耐高温(130℃)、可回收利用等特点,可作为微波炉炊具及冰箱食品保鲜容器等家居用品反复使用,有效地解决了现有一次性餐具、食品包装器具使用后变成废弃物而产生大量的城市垃圾问题。

(孙泉)