

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 2/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825854.1

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100336242C

[22] 申请日 2002.12.12 [21] 申请号 02825854.1

[30] 优先权

[32] 2001.12.20 [33] US [31] 10/033,830

[86] 国际申请 PCT/US2002/039741 2002.12.12

[87] 国际公布 WO2003/054982 英 2003.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.21

[73] 专利权人 永备电池有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 M·A·舒伯特 R·E·小雷

[56] 参考文献

US2001/0014419A1 2001.8.16

CN1121376A 1996.4.24

CN1184215A 1998.6.10

JP2001-139797A 2001.5.22

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 廖凌玲

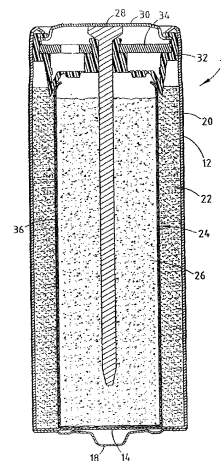
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 8 页

[54] 发明名称

电化学电池单元和其密封件

[57] 摘要

本发明是一种用于电化学电池单元的注射模塑的热塑性密封件和包含了密封件的电池单元。热塑性材料包括聚烯烃基质和芳族聚合物的混合物，所述聚烯烃基质包括重量百分比超过 30% 的热塑性材料，聚烯烃包括聚丙烯，所述芳族聚合物具有包括至少一种选自聚苯醚和聚苯乙烯的组中的聚合物。该材料具有优良的模塑性能，从而能制造出在电化学电池单元中形成优良的压力密封的密封件。



1. 一种用于电化学电池单元的密封件，其中密封件能够形成压力密封，它包括注射模塑的热塑性材料，所述材料包括以下材料的混合物：

聚烯烃基质，它包括重量百分比超过 30% 的热塑性材料，聚烯烃包括聚丙烯；以及

芳族聚合物，它包括至少一种选自聚苯醚和聚苯乙烯的组中的聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的密封件，其中芳族聚合物包括在聚烯烃基质中的离散相。

3. 根据权利要求 1 所述的密封件，其中芳族聚合物包括冲击改性剂。

4. 根据权利要求 3 所述的密封件，其中冲击改性的芳族聚合物包括在聚烯烃基质中的离散相。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的密封件，其中冲击改性剂是苯乙烯/聚烯烃的嵌段共聚物。

6. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件，其中热塑性材料还包括增容剂。

7. 根据权利要求 6 所述的密封件，其中增容剂包括具有至少一个嵌段的嵌段共聚物，其中第一个嵌段端可溶于聚烯烃，第二个嵌段端可溶于芳族聚合物。

8. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件，其中聚烯烃的重量百分比不超过 95% 的热塑性材料。

9. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件，其中聚烯烃的重量百分比至少为 40% 的热塑性材料。

10. 根据权利要求 9 所述的密封件，其中芳族聚合物包括聚苯乙烯，聚烯烃的重量百分比至少为 50% 的热塑性材料。

11. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件，其中该热塑性材料由聚丙烯和聚苯醚的混合物制成。

12. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件，其中，按 ASTM D2990 测定，在 10.3Mpa 的恒定负载和 45.6℃ 条件下，1 到 1000 小时之间的热塑性材料的拉伸蠕变形变为百分之 0 到 3。

13. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件, 其中, 按 ASTM D638 测定, 热塑性材料的拉伸模量为 689.4 到 2758MPa。

14. 根据权利要求 13 所述的密封件, 其中热塑性材料的拉伸模量为 689.4 到 1723MPa。

15. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件, 其中, 按 ASTM E831 测定, 在 50%RH 和 22.8℃ 条件下, 热塑性材料在流动方向上的热膨胀系数是 0.000254 到 0.00508mm/2.54cm-0.555℃。

16. 根据权利要求 1-4 之一所述的密封件, 其中, 按 ASTM D648 测定, 在 455kPa 的条件下, 热塑性材料的热挠曲温度是 93.3℃ 到 204.4℃。

17. 根据权利要求 16 所述的密封件, 其中热塑性材料在 455kPa 条件下的热挠曲温度是 110℃ 到 204.4℃。

18. 一种电化学电池单元, 它包括:

带有一开口端的容器;

布置在外壳内的负电极、正电极、和电解质;

依照权利要求 1-17 中任一项的密封件, 它布置在容器的开口端, 用于密封电池单元, 由此将电极和电解质密封在容器内。

19. 根据权利要求 18 所述的电化学电池单元, 其中负电极包含锌, 正电极包含二氧化锰, 电解质包含氢氧化钾。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的电化学电池单元, 其中:

该电池单元还包括盖、集电器和接触端子;

所述盖布置在容器的开口端;

集电器与一个电极电连接, 并穿过密封件中的孔隙, 以便与接触端子电连接;

密封件在容器与盖之间形成压力密封, 密封件包括环绕集电器形成压力密封的轂。

21. 根据权利要求 20 所述的电化学电池单元, 所述轂未被压在盖和集电器之间。

22. 根据权利要求 18 或 19 所述的电化学电池单元, 其中容器是金属容器。

23. 根据权利要求 22 所述的电化学电池单元, 其中密封件具有以下性能:

按 ASTM D2990 测定, 在 10.3Mpa 的恒定负载和 45.6℃条件下, 1 到 1000 小时之间的拉伸蠕变形变为百分之 0 到 3;

按 ASTM D638 测定, 在 50%RH 和 23℃下拉伸模量为 827 到 2068MPa;

按 ASTM E831 测定, 在 50%RH 和 22.8℃条件下, 流动方向上的热膨胀系数是 0.000508 到 0.001524mm/2.54cm-0.555℃; 以及

在模塑时干燥, 在 455kPa 下热挠曲温度为 110℃到 204.4℃。

24. 根据权利要求 23 所述的电化学电池单元, 其中密封件还包括一可破裂以释放出电池单元的内部压力的压力释放机构, 按 ASTM D638 测定, 热塑性材料的达到断裂的拉伸伸长率为 20%-350%。

25. 根据权利要求 24 所述的电化学电池单元, 其中密封件包括一压力释放机构, 按照 ASTM D638 测定, 其达到断裂的拉伸伸长率为 30% 到 200%。

电化学电池单元和其密封件

技术领域

本申请涉及一种具有金属容器的电化学电池单元（电池）。具体而言，本发明涉及用于密封电池单元内的活性材料和电解质的密封件。

背景技术

许多电化学电池单元都有金属容器。该容器可以是具有封闭的底端和开放的顶端的罐的形式，或者是顶部和底部都开放的管的形式。该容器的开放端可用盖（经常被称为钮扣电池帽）封闭。盖例如可通过激光焊接直接与容器的边缘结合。但是，将热塑性材料制成的密封件布置在容器侧壁和盖或帽之间形成压力密封是很常见的。

典型的圆柱形消耗碱性原电池中的密封件还在集电器周围形成密封，所述集电器穿过密封件的中央小孔，使得电池单元内的一个电极与外部接触端子之间形成电接触。该热塑性密封件在消耗电池中非常普遍，这是由于它们制造起来比较容易而且便宜，电池单元容易组装，而且最后得到的密封对于大多数消耗装置应用来说是可接受的。一次碱性电池密封件还包括压力释放机构，例如变薄的或者以其它方式弱化的部分，它会破裂或者变为移位的，以释放掉电池单元内的内部压力，防止电池爆裂。

典型的消耗钮扣电池和典型的消耗圆柱形锂电池中的密封件是环形圈形式的垫圈，其横截面为 L-形或 J-形。垫圈周边上的侧壁位于电池单元容器（或罐）的内表面和电池单元盖（或阳极帽）的外表面或边缘之间。所述容器的边缘部分直径减小，和/或向内向下弯边，以将垫圈壁压在所述容器和所述盖之间，由此将电池单元密封起来。

电池制造商不断设法通过对那些以某种方式限制密封件的特征加以改进来改善电化学电池单元的密封件。电化学电池单元必需在较长时间内和宽范围的温度和相对湿度条件下保持足够的密封，以便拥有令人满意的保存寿命，在运输和存储后又能按所希望的那样工作。基于该原因，密封件的材料必需保持高度稳定性。应力松弛、蠕变、热稳定性、拉伸模量、弯曲模量和刚度都是影响热塑性材料稳定性方面

的特性，这些特性中的某些特性受温度和/或湿度影响。由于密封件通常直接暴露在电池单元的内部环境中，因此它还必需在该环境下是稳定的。这意味着它在与电解质或电池材料接触时必需不能降解。电解质溶剂和某些其它液体和气体的透过率必需足够慢，以防电池单元内的电解质过度损耗和引起浪费的腐蚀反应。

为了让密封件在较长时间内维持它对其它电池单元部件的压力密封，理想的是最大限度地减小热塑性密封材料内的应力松弛的速率。为了减小应力松弛速率，人们已将滑石粉、碳酸钙、碳黑、硅石之类的填料添加到密封件材料中。但是，即使在做这样时，应力松弛速率仍然比理想的高。矿物填料模塑后还容易分布不均匀，这会导致密封部件性能不均匀、缺陷以及电池单元密封缺陷。

某些密封件还执行附加功能。例如，某些具有可释放电池单元的内部压力的破裂气孔。某些材料特性还会影响密封件怎样好地实现这些附加功能。

制造热塑性密封件的通用方法是注射模塑法。该密封件的一些问题和局限性都与注射模塑工艺有关。例如，重要的是，使材料不留任何不希望的孔隙地、均匀地完全装填到模腔内，同时又不产生不坚固熔合线。不坚固熔合线是在填入模腔的材料的表面相遇但不流动、而彻底熔合在一起时形成的。模塑的密封件优选在密度和其它材料特性方面是均匀的。在将模塑部件置于拉力作用下时，它可能在不坚固熔合线处破裂。可对模具加以设计，对模塑参数加以调整，以便最大限度地减少不坚固熔合线和与装填模腔有关的其它问题，但是被模塑的材料特性还在模塑部件的质量和密封特性方面起重要作用。

适合电化学反应电池单元的注射模塑的热塑性密封件的材料已知有很多种。聚丙烯、聚砒、尤其是尼龙都是含水碱性电池单元普遍使用的材料。

但是，尼龙有几个主要缺点。首先，它吸收水分，因此尼龙必需在模塑前作干燥处理。模塑后，所得密封件的尺寸和性能还受尼龙吸收水分倾向的影响。

当尼龙与含水的碱性电解质接触时，它还会水解降解。尼龙的水解降解发生在酰氨键的断链过程中。该断链使材料变脆，导致密封失效，电池单元泄漏。为了有助于避免该问题，经常在密封件与含水电

解质相接触的表面上使用保护涂层。具体而言，含水碱性电池单元的尼龙密封一般设有沥青涂层。该沥青涂层的敷设涉及到另外的工艺步骤和材料，因此增加了密封件和电池单元的制造成本。

碱性电池单元的尼龙密封的另一问题在于，它有较高的极限伸长。出于安全原因，比纽扣电池大的消耗碱性电池单元的密封件一般被设计成能在内部电池单元的压力增加到超过可接受限度的情况下可控地释放压力。这经常通过为密封件形成较薄的部分来实现，如果内部压力增加到超过已设定的限度，所述较薄部分就会破裂。电池单元内必需设有足够空间，以让较薄的部分延伸和破裂。在正常的水分条件下，尼龙可延展到它原始长度的300%以上。该高程度的伸长需要大量的内部电池单元空间，这就限制了密封和电池的设计，于是也限制了活性材料可用的内部体积。

电化学电池单元的尼龙密封件的另一缺点是密封的物理性能（例如它的长度）取决于尼龙的含水量。该含水量又取决于电池储存环境的相对湿度。于是，不合需要的是，排气压力（即密封件薄弱部破裂的压力）取决于相对湿度。

聚丙烯制的密封件在消耗电池单元适用温度范围的高端温度（75-85℃）下广泛地变得很软。这导致负荷条件下该密封的压力密封区域上的挠曲温度降低，应力过度松弛，从而导致电解质泄漏，使电池单元性能不可靠。

采用聚砒作为电化学密封件的材料因其成本较高也相对受到限制。聚砒也容易吸水，因此在将它注射模塑成密封件前必需将其水分干燥到约低于0.02%。

用于制造电化学电池单元的密封件的其它材料（它们单独使用或者它们的组合）也是公知的。它们中有许多也发展到可以克服以前知道的材料所具有的问题或缺陷。例如，美国专利申请公开2001/0014419A1公开了一种用于原电池的密封，它由包括苯乙烯聚合物和冲击改性剂的苯乙烯聚合物混合物构成，其中所述冲击改性剂可增强苯乙烯聚合物的刚度。该公开的密封与传统源电池单元的密封相比，有很多优点，包括改善的对碱性介质的耐化学性，低吸水性，较低的线性热膨胀系数，高压下良好的耐热性，模塑后能快速冷却，低熔融粘度，较低的抗张强度、高冲击韧性、较高的热挠曲温度、较低

的断裂伸长率、以及高氢气渗透性。但是，甚至这些密封件也有缺点。虽然该公开的冲击改性的苯乙烯聚合物的熔融粘度较低，但仍然比理想的要高。这会使材料在注射模塑过程中不适当地流到模具中，并且在为传统碱性电池单元（例如图 1 所示）制造密封件时产生不坚固熔合线。虽然可以改变模具设计、对模塑参数进行调整以最大限度地减少不坚固熔合线的形成，但在做这些工作的过程中还有很多实际限制，而且这些变化会产生其它问题和/或增加密封件的制造成本。也可对密封件材料进行改性，例如可通过混合一些配料来改性，但实现这些的可能性的数量非常巨大。

发明内容

于是，本发明的一个目的是一种用于电化学电池单元的热塑性注射模塑密封件，该密封件可由模塑特性得到改善的材料制成，由此提高了质量，降低了尺寸变化性，减少了制出的废料。

本发明的再一目的是一种在用于电化学电池单元中时密封特性得到改善的密封件。

本发明的另一目的是一种在电化学电池单元的制造、运输、存储和使用过程中储存寿命、性能和可靠性得到改善的电池单元。

本发明的一个方面是一种电化学电池单元的密封件，其中密封件能够形成压力密封，该密封件包括注射模塑的热塑性材料，所述材料包括以下混合物：聚烯烃基质，包括重量百分比超过 30% 的热塑性材料，聚烯烃包括聚丙烯；以及芳族聚合物，具有包括至少一选自聚苯醚和聚苯乙烯的组中的聚合物。

在变型实施例中，热塑性材料还包括冲击改性剂或增容剂。聚烯烃可以是以下材料中的至少一种：聚丙烯，聚乙烯，聚丙烯-乙烯共聚物。芳族聚合物可以是选自以下材料中的一种聚合物：聚苯醚，芳族聚酰胺，聚酮，聚砜，聚苯乙烯，聚苯并咪唑，聚酰亚胺，聚苯并恶嗪酮，聚苯并噻唑，聚苯并唑，聚苯并咪唑，聚芳酯，聚酰胺-酰亚胺，聚醚酰亚胺，聚苯硫醚，聚苯，聚氮杂萘以及聚对二氮萘。冲击改性剂可以是苯乙烯/聚烯烃的嵌段共聚物。增容剂可以是第一嵌段端可溶于聚烯烃、第二嵌段端可溶于芳族聚合物的嵌段共聚物。芳族聚合物包括分散在聚烯烃基质中的分散相。热塑性材料具有以下特性中的任何一个特性：

(1) 按 ASTM D2990 测定, 在 114°F (45.6°C) 和 1500psi (10.3MPa) 的恒定负荷下, 1 到 1000 小时之间的拉伸蠕变形变为 0 到百分之 3;

(2) 按照 ASTM D638 测定, 拉伸模量为 100, 000 到 400, 000psi (689.4 到 2758MPa);

(3) 按照 ASTM E831 测定, 在 50%RH 和 73°F (22.8°C) 的条件下, 流动方向上的热膨胀系数为 0.000010 到 0.00020in/in-°F (0.000254 到 0.00508mm/2.54cm-0.555°C);

(4) 按照 ASTM D648 测定, 在 66psi (455kPa) 的条件下, 热挠曲温度为 200°F (93.3°C) 到 400°F (204.4°C)。

本发明的另一方面是一种电化学电池单元, 它包括: 具有开放端的容器; 布置在外壳内的负电极、正电极和电解质; 以及布置在容器的开放端上、用于封闭电池单元、借此将电极和电解质密封在容器内的上面所公开的密封件。在各个实施例中, 电池单元可以是二氧化锌/锰电池单元, 其具有含氢氧化钾的电解质, 并有一个金属容器。密封件具有以下特性:

(1) 按 ASTM D2990 测定, 在 114°F (45.6°C) 和 1500psi (10.3MPa) 的恒定负荷下, 1 到 1000 小时之间的拉伸蠕变形变为 0 到百分之 3;

(2) 按照 ASTM D638 测定, 在 50%RH 和 23°C 的条件下, 拉伸模量为 120, 000 到 300, 000psi (827 到 2068MPa);

(3) 按照 ASTM E831 测定, 在 50%RH 和 73°F (22.8°C) 的条件下, 流动方向上的热膨胀系数为 0.000020 到 0.000060in/in-°F (0.000508 到 0.001524mm/2.54cm-0.555°C);

(4) 在 66psi (455kPa) 的条件下, 热挠曲温度 (在模塑时干燥) 为 230°F (110°C) 到 400°F (204.4°C)。

附图说明

下面将参照附图对本发明作进一步说明, 附图中:

图 1 是带有可选择的第一密封件设计的圆柱形碱性二氧化锌/锰电池单元的剖视图;

图 2 是带有可选择的第二密封件设计的圆柱形碱性二氧化锌/锰电池单元的剖视图;

图 3 是带有可选择的第三密封件设计的圆柱形碱性二氧化锌/锰电池单元的剖视图;

图 4 是钮扣电池的剖视图；

图 5 是圆柱形锂电池单元的剖视图；

图 6 是对适合用于本发明密封件的材料和用于现有技术密封件的材料特性进行比较的图表；

图 7 是试验过程中作为时间函数的电池单元的钾平均渗漏量的曲线图；以及

图 8 是试验过程中作为时间函数的电池单元的钾平均渗漏量的曲线图。

具体实施方式

发明人发现，对于本领域的普通技术人员而言，当通过注射模塑法制得的电化学电池单元的热塑性密封件是由含重量百分比超过 30% 的聚烯烃基质和具有带至少一个芳族官能团的重复单元的芳族聚合物的混合物制成时，实现上述目的以及其它目的都是显而易见的。在一个实施例中，热塑性材料在 66psi (46.4kg/cm²) 条件下的热挠曲温度高于 200°F (93.3°C)。

本发明的密封件适合用于消耗碱性电池的典型电化学电池单元（例如如图 1 所示）。该电池单元 10 有一个罐 12，所述罐有一密封的底端 14。在罐 12 内设有具有圆柱形内壁 36 的正电极 22。在正电极 22 的中央空腔内布置了间隔件 24 和负电极 26。横跨罐 12 的开口端布置了包括一刚性金属盖 34 的密封组件。与负电极 26 接触的集电器 28 向上、向外延伸，以便与负接触端子 30 形成电接触。密封组件还包括密封件 32，它与盖 34 共同作用，用以封闭电池的开口端，由此在罐 12 和盖 34 的外围之间形成压力密封。“压力密封”是一种在与另一电池单元部件的界面处向密封件表面施加一个力的密封，这样在与密封界面相邻的区域上，密封件就有一个沿至少一个方向的压应力。密封件 32 还在罐 12 和接触端子 30 的外围之间形成密封。除了与罐 12 形成密封之外，密封件 32 还在中心毂环绕集电器 28 的周围形成密封。还通常通过往密封件 32 的一个或两个表面以及与它相靠而形成密封的表面上涂覆密封剂，在密封件 32 的任何一个密封界面上设置薄薄的密封剂涂层。密封剂填充了密封件 32 的表面和与之形成密封的部件的表面中的小凹槽、划痕和其它瑕疵。然后将正接触端子 18 布置到罐底部 14 上，将护套 20 粘在罐 12 的侧壁外表面上，由此就

完成了电池单元。

在图 1 所示的电池单元中，围绕在集电器 28 周围的密封件 32 的中心毂由盖 34 支撑，用以维持对中心毂的压力。可用于消耗碱性电池的另一类密封件设计如图 2 所示。该设计包括衬套 42 而非内盖，以支撑着密封件 32 的中心毂 38。衬套 42 可包括纵向槽，用以保证压力释放机构的正确操作。

本发明的密封件在以下这种碱性消耗电池单元中是特别有利的：位于集电器周围的密封件的中心毂不用另一部件支撑。该设计的一个例子示于图 3 中。在此没有为密封件 32 提供支撑的内盖或衬套之类的支撑部件，已发现，现有技术中的密封件材料由于因过度的拉伸蠕变导致的环境应力开裂和压力密封损耗而不适合该密封设计。

虽然本发明的优选实施例是具有含水碱性电解质的圆柱形原电池，但本发明并不限于这种电池。本发明还可用于其它电化学系统、结构和尺寸的电池单元和电池。这些电池单元可以是一次电池或可再充电的电池。它们具有注射模塑的热塑性密封件能成功适应的任何类型的电化学系统。例子包括具有电极对的含水系统，这些电极对例如是锌/锰二氧化物，锌/银氧化物，锌/汞氧化物，锌/空气，镍/铬，和镍/金属氢氧化物。含水系统可具有能与热塑性材料相适合的任何合适的电解质。例子包括氢氧化钾、氢氧化钠、氯化铵和氯化锌。圆柱形电池单元和钮扣电池是优选的电池单元设计，这是因为它们更容易适合圆柱形的开口和盖。但是，本发明还可用于其它形状的、本发明的密封件可与之相适的电池单元中。本发明可用于电极在电池单元内部有各种布置方式的电池单元中，其包括但不限于例如图 1 所示的布置，而且可以是其它的绕线筒型布置、以及带有叠置的电极片或板的电池单元和带有螺旋缠绕电极的电池单元。

图 4 表示常见的消耗钮扣电池 10，其中在罐 12 的开口端布置了密封件 32 和盖或阳极帽 34，用以密封电池单元 10，所述盖或阳极帽还用作负接触端子。

图 5 表示具有非水电解质的圆柱形电池单元 10。该电池单元具有布置在罐 12 的开口端的内盖 34 和密封件 32。密封件 32 被压在盖 34 的外围边缘和罐 12 的内表面之间，由此形成压力密封。在该电池单元中，盖 34 的中央部分有一独立的压力释放机构。该压力释放机构包括

排气球 46 和排气衬套 48。排气衬套 48 还用作密封件。排气衬套可以任选是依照本发明的密封件。

密封件的设计本身可作显著变化。例如，如图 1、2 和 3 所示，它可基本上覆盖电池单元容器的整个开口端，或者如图 4 和 5 所示，它主要局限在罐侧壁的顶部和盖或者帽侧壁之间的区域上。所形成密封的最窄截面处的横截面积越大，气体和液体透过材料的速率就越重要。理想的是，设计具有较大横截面积以利于透过存储、放电或误用过程中产生的不想要气体（例如氢气）的密封件，以便最大限度地减小电池单元内部形成的压力。在该设计中，理想的是，保持在电池单元内部或外部的气体和液体的传递速率要尽可能地低，而那些穿过密封件的气体 and 液体的传递速率要尽可能高。

密封件的设计还可以是包括例如图 1 所示的压力释放机构的设计。密封件专用的材料可部分地根据对压力释放机构的正确运行来说非常重要的特性加以选择。

本发明的密封件由包括至少一种聚烯烃和至少一种带有至少一种芳族官能团的重复单元的芳族聚合物的材料混合物制成。该混合物含有重量百分比超过 30% 的聚烯烃。优选的是，该混合物含有重量百分比至少为 40%、优选至少 50% 的聚烯烃。

聚烯烃可以是基于以下单体中的一种或它们的组合的聚合物：乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十八烯，3-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-己烯，5-甲基-1-己烯，5-甲基-1-庚烯，乙烯基环己烷和乙烯基萘。优选的聚烯烃是聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯-乙烯的共聚物，而聚丙烯（例如，来自美国 Delaware Wilmington Basell Polyolefins 的 PRO-FAX®6524）是最优选的。

借助透射电子显微镜（TEM）可以观察到，该混合物包括分散在聚烯烃基质中的芳族聚合物的离散相。

芳族聚合物是具有含有一种或多种芳族官能团的重复单元的聚合物。适合用于本发明中的芳族聚合物的例子包括聚苯醚，它们有：单体，例如 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚和 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚；芳族聚酰胺；聚酮，例如聚（醚醚酮），聚（醚酮），聚（醚酮酮）和聚（芳醚酮）；聚砜，例如聚醚砜和聚芳砜；聚苯乙烯，例

如无规聚苯乙烯和间规聚苯乙烯；聚苯并咪唑；聚酰亚胺；聚苯并噁酮；苯并噻唑；聚苯并恶唑；聚苯并咪唑；聚芳酯；聚酰胺-酰亚胺；聚醚酰亚胺（polyetheridmide）；聚苯硫醚；聚苯；聚氮杂萘；聚对二氮萘。

聚苯乙烯是优选的芳族聚合物。聚苯乙烯的例子包括：通用聚苯乙烯（GPPS），它是一种在 66psi（46.4kg/cm²）的条件下热挠曲温度约为 95-105℃的非晶聚合物；以及间规聚苯乙烯（SPS），它是一种由苯乙烯单体构成的半结晶聚合物，所述单体沿着聚合物链以高度有序的交替结构布置。SPS 的有序结构使得聚合物链结晶，从而提高了材料在接近热挠曲温度或在热挠曲温度以上时的强度和耐热性。由 USA Michigan Midland 的陶氏化学公司销售的商品名为 QUESTRA®的 SPS 是优选的聚苯乙烯。

聚（苯醚）也是优选的芳族聚合物。

芳族聚合物可通过混入冲击改性剂进行改性，以降低它的脆性，提高它的冲击强度。

当芳族聚合物包括苯乙烯聚合物时，适宜的冲击改性剂包括聚烯烃的热塑性弹性体和两个刚性的热塑性嵌段之间嵌入了弹性体嵌段的三嵌段共聚物。聚烯烃的热塑性弹性体例子包括由以下材料聚合得到的聚合物：乙烯，辛烯，和丁烯单体单元，它们例如在存在金属茂催化剂的条件下共聚，得到饱和的烃橡胶材料。三嵌段共聚物比聚烯烃的热塑性弹性体更优选。这是因为三嵌段共聚物具有非晶质聚苯乙烯嵌段，它能改善 SPS 和 GPPS 之类的苯乙烯聚合物的溶混性。优选的三嵌段共聚物的冲击改性剂包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（S-B-S）、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（S-I-S）、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯（S-EB-S）和苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯（S-EP-S）的嵌段共聚物。由于 S-EB-S 和 S-EP-S 不含任何不饱和位点，它们不容易氧化降解，所以是比较优选的。

适宜的冲击改性苯乙烯聚合物是高冲击的聚苯乙烯（HIPS），它可通过在使用传统催化剂的同时将聚丁二烯橡胶溶在苯乙烯单体中制得。所得产品就是芳族非晶相，其苯乙烯为分散在离散的聚丁二烯相周围的连续相，由聚苯乙烯封阻。

优选的冲击改性苯乙烯聚合物是 AIM®4800，一种超高冲击聚苯乙烯

烯，由 USA Michigan Midland 的陶氏化学公司出售。它是一种改善了橡胶相的结合的 HIPS-类制品。AIM®4800 与冲击改性的 GPPS、冲击改性的 SPS 和传统 HIPS 的区别在于，它的塑性形变特性得到改善。与尼龙类似，它能经历屈服、延展形变，使得材料在密封件破裂前经历较高的应变。

当芳族聚合物是聚（苯醚）（PPO）时，冲击改性剂可以是苯乙烯/聚烯烃的嵌段共聚物。该嵌段共聚物既可以是二嵌段共聚物、三嵌段共聚物，也可以是接枝（星形）共聚物，三嵌段共聚物是优选的。苯乙烯-丁二烯（S-B）、苯乙烯-乙烯/丁二烯（S-EB）和苯乙烯-乙烯/丙烯（S-EP）可以作为适宜的二嵌段共聚物的例子。适宜的星形共聚物包括（苯乙烯-丁二烯）_n 和（苯乙烯-异戊二烯）_n。优选的三嵌段共聚物包括 S-B-S，S-I-S，S-EB-S 和 S-EP-S。苯乙烯/聚烯烃嵌段共聚物可以是纯的或油改性的聚合物。该嵌段共聚物包含在 KRATON® 聚合物中，可从 Kraton Polymers Business 得到。

优选的是，使用的冲击改性剂的用量是实现密封件理想性能所必需的最少量。例如，优选的是，芳族聚合物可通过按冲击改性剂：芳族聚合物重量比为 1：99 到 10：90 的比例混入冲击改性剂来改性。

芳族聚合物可包括聚合物的混合物。优选的混合物包括 HIPS 和 PPO。该混合物的例子包括 NORYL® 聚合物，例如可从 USA Massachusetts Pittsfield 的通用电器公司获得的 NORYL®EM6101。

本发明的热塑性材料任选包括增容剂。增容剂是一种将聚烯烃和芳族聚合物相结合在一起的材料，用以在注射模塑成密封件后和在该密封件及使用其的电池单元的整个使用寿命中维持在聚烯烃中被分散的芳族聚合物的尺寸、形状和分布。嵌段共聚物是优选增容剂。嵌段的一端可溶于聚烯烃，嵌段的另一端可溶于芳族聚合物。

为了让原材料在注射模塑过程中工艺性良好，并形成高质量的密封件，模塑温度下按 ASTM D3835 测定，在 1000 秒⁻¹ 的剪切速率下，原材料混合物的总熔融粘度优选小于 5000 泊，更优选小于 2000 泊。一般而言，总熔融粘度越低就越好，只要模塑过程中不发生过度溢流即可。总熔融粘度可通过对混合物的成分和它们的相对量加以选择来调节。

与熔融粘度类似，熔体流速指示材料容易地流入模具的程度。该

流速值越高，注射模塑过程中它就越容易流动。对于电化学电池单元的密封件而言，按照 ASTM D3835 测定，模塑温度下的熔体流速应当高于 1g/10min（分钟）。优选的是，熔体流速高于 4g/10min。对于实质优于聚丙烯特性的模塑特性而言，熔体流速应当至少为 7，优选至少为 9g/10min。

虽然尼龙和聚丙烯的总熔融粘度和熔体流速对注射模塑而言非常卓越，但由它们制成的密封件的性能却不理想。HIPS 和 AIM®4800 可制造出性能得到改善的密封件，但它们的达到断裂的拉伸伸长率太低。这使得可接受的伸长率范围很窄。如果伸长率低，密封件就没有所希望水平的理想应力，较高伸长率能导致密封件产生裂缝。与 HIPS 和 AIM®相比，NORYL® PX0844 减少了龟裂和裂缝，但其熔体流速比良好加工所需的流速低。

对密封件很重要的其它热塑性材料性能包括拉伸蠕变形变、热膨胀系数、拉伸模量、屈服应力、以及热挠曲温度。

材料的模量（包括拉伸模量和弯曲模量）与电池单元中密封件所需要的百分比压缩率共同表示密封件和最终密封的电池单元尺寸可忍受多大的变化率。材料必需足够柔软，以便使其在电池单元被密封时受到充分挤压，而且还必需足够硬（即，有足够高的模量），以便在密封件和组装电池单元的尺寸公差是整个范围上获得所需的密封应力。对于大多数商用碱性电池单元设计而言，拉伸模量应当是 100000-400000psi（70300-281200kg/cm²），优选为 100000-250000psi（70300-175750kg/cm²）。

断裂伸长率也很重要，尤其对于那些被设计成能破裂以释放内部压力的密封件更是如此。因此，按照 ASTM D638 测定，该密封件的达到断裂的拉伸伸长率优选为 20-350%，更优选是 30-200%。如果断裂伸长率太高，密封件就有在理想压力下伸展太多而不确实破裂的倾向。如果断裂伸长率太低，密封件就有过早破裂的倾向。

其它有用性能包括：弯曲模量，刚度，和吸水率。

下表中总结了用于确定上述性能的检测方法及其优选范围。

表

性能	检测方法	单位	优选范围	较优选范围
热挠曲温度 (在模塑时干燥; 66psi)	ASTM D 648	° F	200-400	230-400
熔融粘度 (模塑温度下; 剪切速率为 100sec ⁻¹)	ASTM D 3835	泊	<5000	<2000
熔体流速 (模塑温度下)	ASTM D1238	g/10min.	>4	>7
热膨胀系数 (50%RH, 73° F)	ASTM E831	in/in-° F	0.000010 到 0.00020	0.000020 到 0.000060
拉伸模量 (50%RH 和 23℃)	ASTM D638	Psi	100000 到 400000	100000 到 250000
弯曲模量 (50%RH 和 23℃)	ASTM D790	Psi	120000 到 450000	120000 到 300000
屈服应力 (I 类, 2.0in./min.)	ASTM D638	Psi	1000 到 10000	3000 到 8000
达到断裂的拉伸伸长率	ASTM D638	%	20 到 350	30 到 200
恒定负载下的拉伸蠕变形变 (1 到 1000 小时; 114° F; 1500psi)	ASTM D2990	%dL/L	0 到 3	0 到 1
刚度 (带缺口的 Izod Impact 在 73° F 条件)	ASTM D256	Ft-lb/in	>2	>5
吸水率 (24 小时; 在 73° F 条件)	ASTM D570	%	<1	<0.1

可注射模塑热塑性密封件的适宜材料必需工艺性良好, 能制造出高质量的密封件。利用要评价的每种材料注射模塑密封件, 根据制造

最佳零件所必需的模塑参数作些调整。观察材料的进料以及模塑密封件的质量（例如模塑材料的均匀性，最小的尺寸偏差，以及没有孔隙、夹杂物、裂缝和炭化之类的缺陷）。

对于适合用于特定类型的电化学电池单元的注射模塑热塑性密封件而言，它必需在电池单元的内部环境中稳定。由于密封件经常直接与电池单元中的电解质接触，理想的是它可以筛掉能相容到电池单元所用电解质溶液中的可能材料。例如，对于采用含水氢氧化钾电解质的碱性电池单元而言，要进行以下试验；有经验的技工可针对任何感兴趣的任何电解质和/或电化学电池单元容易地设计出其它适合的试验。重量、分子量和化学组成的变化最小化是合乎需要的。

电解质稳定性试验在 130℃ 条件。在 130℃ 条件下，于氢氧化钾 37 重量%的水溶液中检测材料的重量损耗。对每种材料的拉伸试条（1/8 英寸（3.175mm）厚）称重，然后使其浮在含氟聚合物小瓶内的氢氧化钾溶液中，将它们置于烘箱中。周期性地取出试条，冲洗，干燥，再称重，然后重新置于溶液上，再放到烘箱中。该试验可持续任意理想的时间；发现 30 到 40 天是有效的。由于试条漂浮在氢氧化钾溶液上，检测过程中它们既与溶液接触，又与空气接触。

电解质稳定性试验在 95℃ 条件。也可在 95℃ 条件下检测材料在 37% 的氢氧化钾溶液中的重量损耗。将微型拉伸试条（厚 1/32 英寸（0.794mm），厚截面为 0.009 英寸（0.229mm））浸到含氟聚合物小瓶内的氢氧化钾溶液中，然后置于烘箱中。周期性地取出试条，冲洗，干燥，再称重，然后浸在溶液中，再放回烘箱。该试验可持续任意理想时间；人们发现 30 到 40 天是有效的。截面薄一点的目的是为了模拟带膜片排气孔的密封中的较薄的排气孔部分。

ATR-FTIR 试验。在重量损耗试验前后，采用衰减全反射比-傅里叶变换红外光谱仪（ATR-FTIR）检测试条，以评价试样表面的所有化学变化。

GPC 试验。在试样暴露到氢氧化钾溶液中之后，利用凝胶渗透色谱仪（GPC）进一步确定试样的分子量变化。为了集中在样品的暴露区域上，要从试条表面提取刮屑。将该结果与另一组未暴露到氢氧化钾溶液和高温下的试条的结果作对比。

对于用于含水碱性电池单元而言，尤其是对于包含氢氧化钾电解

质的二氧化锌/锰电池单元而言,可用于含水碱性电池单元的密封件的优选热塑性材料包括聚丙烯和聚苯乙烯的混合物。这种材料的例子是 USA Delaware Wilmington 的 Bassell Polyolefins 的 HIVALLOY® 聚合物。更优选的热塑性材料包括聚丙烯和冲击改性聚(苯醚)(PPO)的混合物。这些材料可以是通用电器公司的 NORYL® EXTEND™ PPX7110 和 PPX7125。

图 6 给出了几种现有技术材料的性能与依照本发明的几种材料的关键性能比较。

除了评价密封材料性能外,对电化学电池单元中的模塑密封件进行检测也是理想的。所用检测方法取决于对电池单元的预期和要求。在下面的例子中,采用了加速存储试验。人们发现,该试验在较迅速地评价消耗碱性电池单元在存储过程中的密封效力很有用。

比较例 1

按传统方式组装设计方案与图 2 所示类似的传统圆柱形碱性 Zn/MnO₂ 电池单元。正电极含有电解的二氧化锰作为活性材料,利用多孔石墨作为导电剂。负电极包括分散于胶质的含水氢氧化钾电解质中的锌粉。密封件是利用尼龙 6, 6 (可从 USA Delaware Wilmington 的 DuPont Engineering Polymers 得到,商品名 ZYTEL®101) 经注射模塑制得的。

在利用尼龙密封件封闭、密封了电池单元之后,在高温高湿条件下测试电池单元,以确定电解质渗过密封件和罐以及集电器之间的界面的量和速率。可通过用固定体积的去离子水冲洗电池单元的密封端,然后利用离子选择测量计(例如由 Horiba 仪器公司制造的 Cardy Ion Meter)测量去离子水中提取的钾浓度,以此确定钾的渗透量。然后将该浓度乘以去离子冲洗水的体积,以确定钾量。试验过程中要在多个时限的每个时限测量 3 组电池单元中每一组的 5 个电池单元。4 周后,每个电池单元中通过密封件渗出的钾的平均量约为 55μg。8 周后,其平均值增到约 463μg。试验结果示于图 7 中。

例 2

按照与比较例 1 中的电池单元相同的方式制造依照本发明的电池单元,但除了密封件是由 NORYL® Extend™ 7110 制成以外。按照与比较例 1 中的电池单元相同的方式对它们进行测试。如图 7 所示,试验

4 周后, 未测到从电池单元渗出的钾, 6 周后平均值约为 $8\mu\text{g}/\text{cell}$, 9 周时平均值为 $285\mu\text{g}/\text{cell}$ 。依照本发明, 密封件中尼龙 6, 6 的替代材料能大大改善电池单元密封的效用。

比较例 3

按传统方式组装设计方案与图 3 中所示电池单元类似的圆柱形碱性 Zn/MnO_2 LR6 电池单元。正电极包含电解的二氧化锰作为活性材料, 利用多孔石墨作为导电剂。负电极包含分散于胶质的含水氢氧化钾电解质中的锌粉。利用尼龙 6, 6 (可从 USA Delaware Wilmington 的 DuPont Engineering Polymers 得到, 商品名是 ZYTEL®101) 注射模塑密封件。

在利用尼龙密封件封闭、密封了电池单元后, 按比较例 1 所述的方法, 在高温高湿条件下对电池单元进行测试, 以确定电解质的渗出量和速率。在 60°C 和 90%RH 条件下存储 2 周, 密封件在榫处裂开, 从而导致大量泄漏 (不再测质量), 试验停止。

例 4

按照与比较例 3 中的电池单元相同的方式制造依照本发明的电池单元, 但除了密封件是由 NORYL® Extend™ 7110 制成以外。按照与比较例 3 中的电池单元相同的方式对它们进行测试。结果如图 8 所示。试验 4 周后, 未测到从电池单元渗出的钾, 6 周后平均值约为 $43\mu\text{g}/\text{cell}$, 10 周时平均值为 $143\mu\text{g}/\text{cell}$ 。对于消耗用途而言, 由于图 3 所示的带有无支撑的榫密封件的电池单元在密封件由尼龙 6, 6 制成时, 密封件会失效, 因此它是不可接受的, 但当密封件由依照本发明的材料制成时, 它们表现良好。应用本发明的材料可以采用可选择的密封件设计, 而这些设计在利用尼龙制造时是不实际的。

实践本发明的人和本领域的普通技术人员可以理解的是, 在不脱离所公开原理的精神的情况下, 可对本发明作出各种改进和变型。

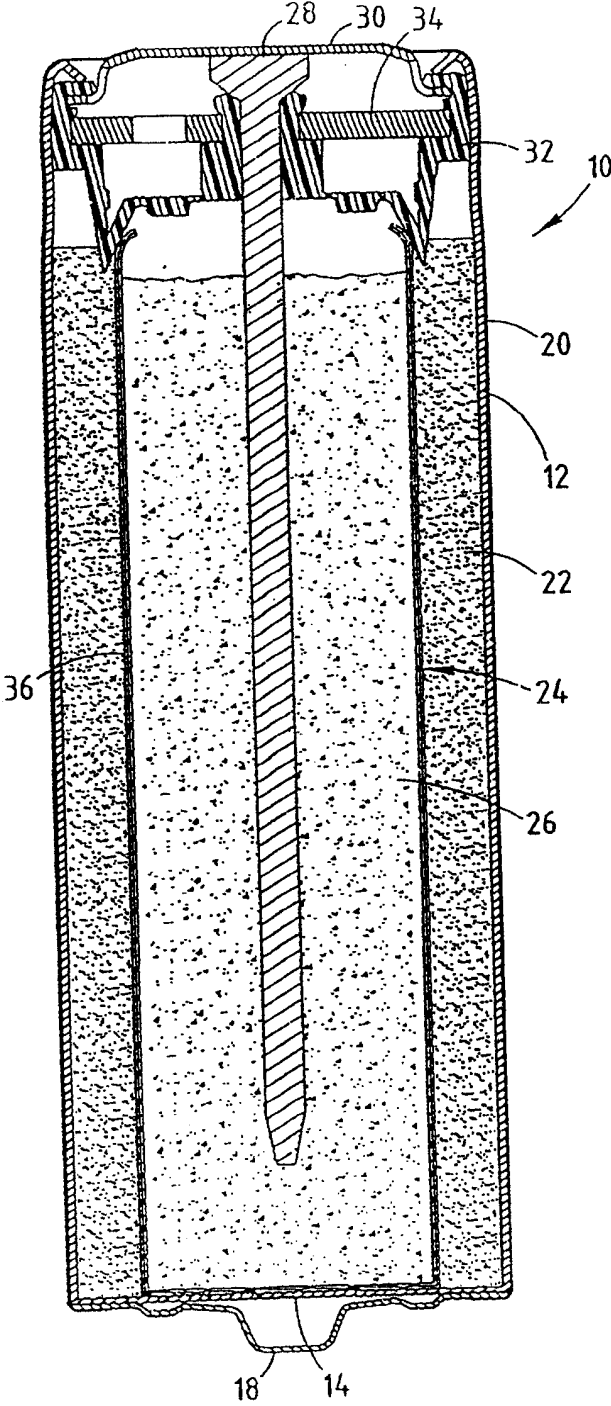


图 1

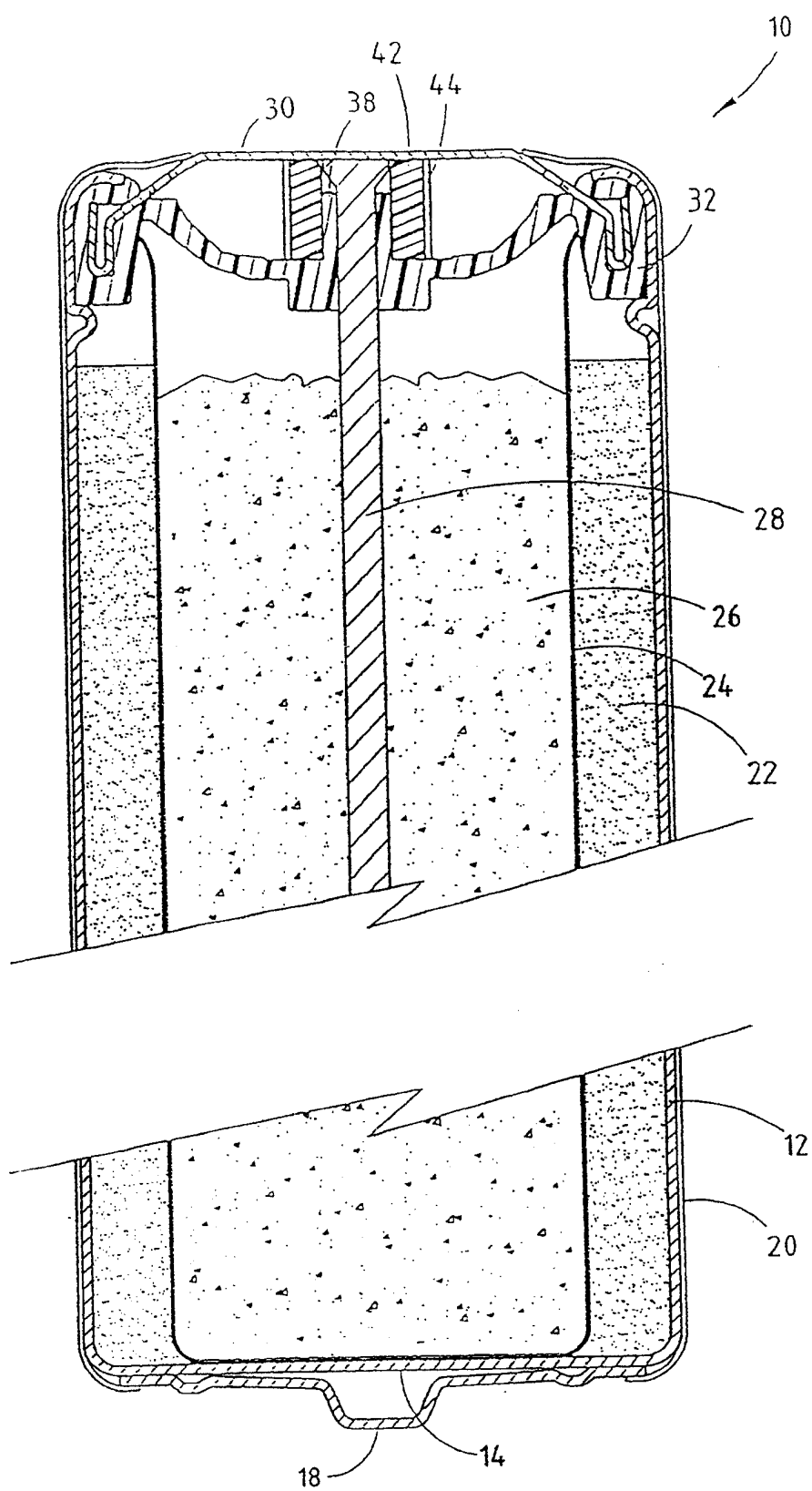


图 2

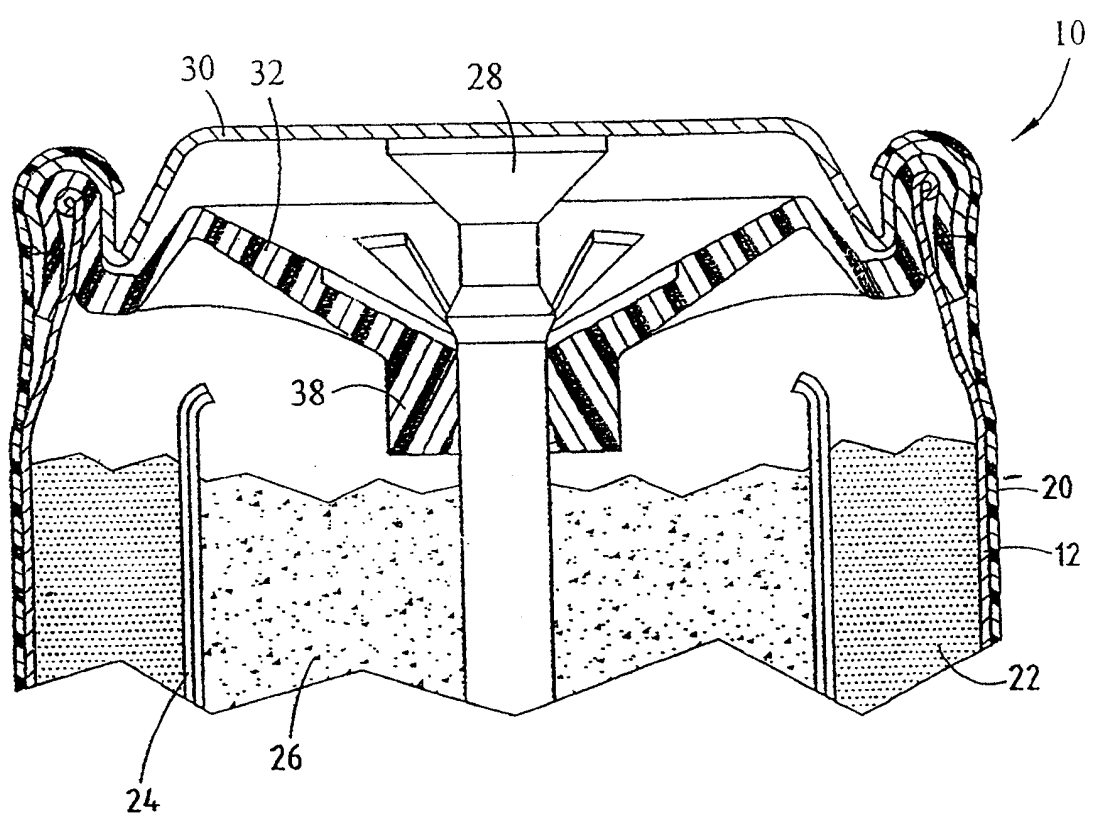


图 3

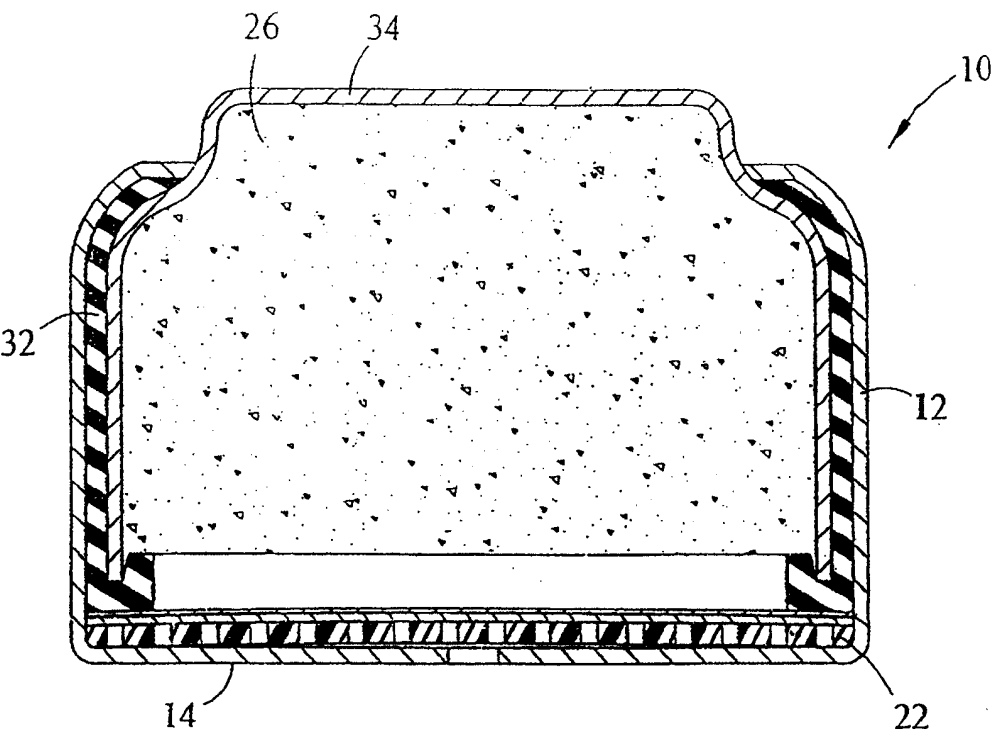


图 4

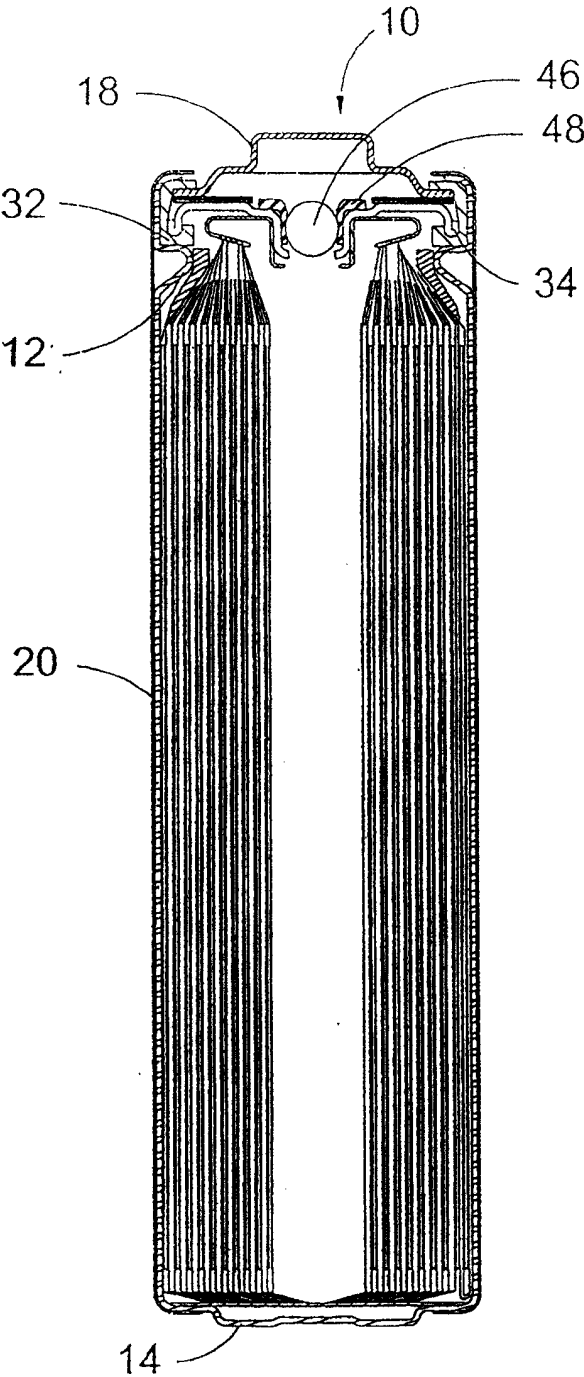


图 5

性能	单位	NORYL® Extend™ PPX7110	NORYL® Extend™ PPX7125	HIVALLOY® XPA047	NORYL® PX-0844	尼龙 ZYTEL® 101	聚丙烯 PYROFAX® 6524	AIM® 4800	HIPS
热挠曲温度 (在模塑时干燥) 66psi/264psi下的	°F	236 / 171	256 / ---	264 / ---	250 / 235	455 / 194	207 / ---	205 / 200	--- / 180
熔融粘度 (模塑温度下, 剪切速率为1000/秒)	泊	1700 (@ 500°F)	1700 (@ 500°F)			1300 (@ 550°F)			
熔体流速 (模塑温度下)	g/10 分钟	10.6 (@ 260C)		8	< 4		4 (@ 285 C)		7.5
热膨胀系数 (流动方向上) (73F, 50% RH)	in/in ° F	0.000050			0.0000410	0.000065	0.0000540	0.000045	
拉伸模量 (23C, 50% RH)	psi	195,000			325,000		125,000	260,000	260,000
弯曲模量 (23C, 50% RH)	psi	225,000		625,000	325,000	175,000	250,000	270,000	260,000
屈服应力 (I类, 2.0 in/min)	psi	5200		9500	7200	8500	5100	3500	2700
达到断裂的拉伸伸长率	%	195	150		42	300	300	50	40
恒定负载下的拉伸蠕变形变 (1到1000小时, 114° F, 1500psi)	% dL/L	2.50		0.27		2.90			
刚度 (艾氏冲击, 带缺口, 73° F)	ft-lb/in	8.2	10.6	6.5	4.4	2.1	0.8	5.5	1.6
吸水率 (24小时 @ 73F)	%	< 0.1	< 0.1	0.02	0.10	1.20	0.02		

图 6

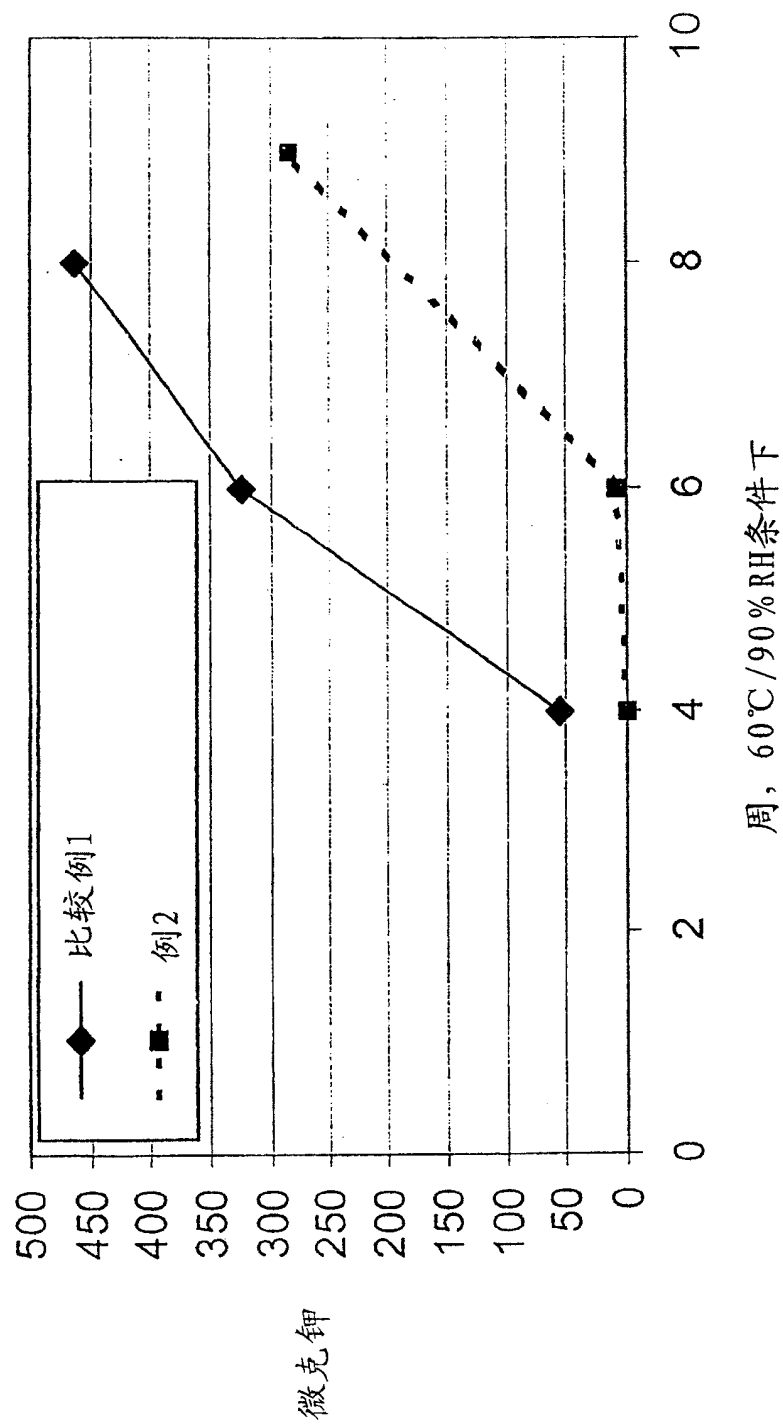


图 7

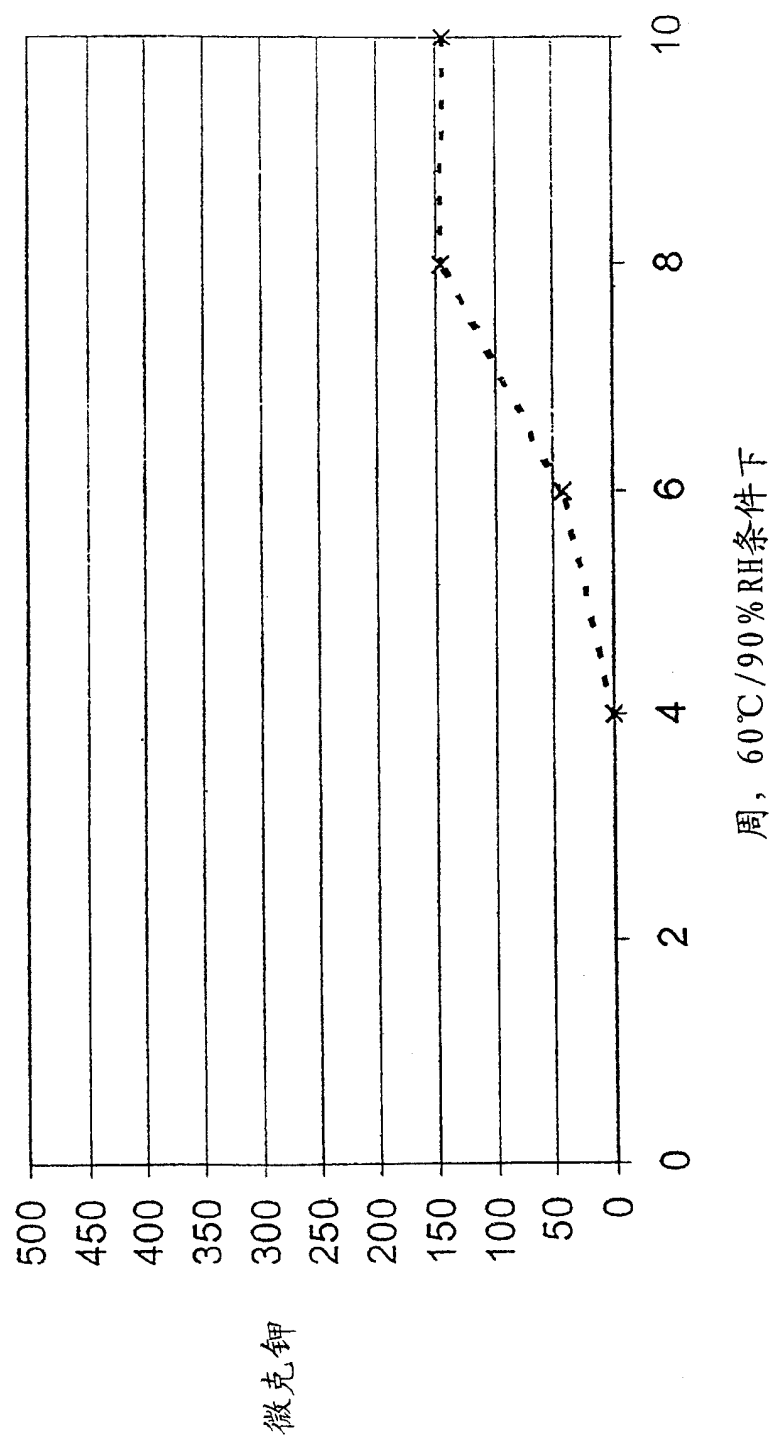


图 8