[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01M 2/08

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99816386.4

[43]公开日 2002年2月27日

[11]公开号 CN 1338123A

[22]申请日 1999.12.21 [21]申请号 99816386.4
[30]优先权
[32]1998.12.29 [33]US [31]09/222,144
[86]国际申请 PCT/US99/30522 1999.12.21
[87]国际公布 WO00/39863 英 2000.7.6
[85]进入国家阶段日期 2001.8.29
[71]申请人 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

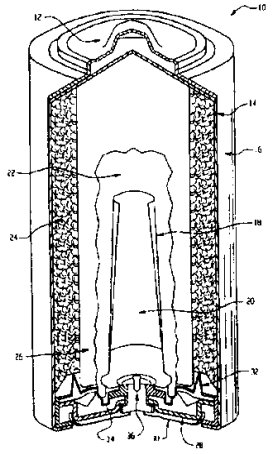
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建 罗才希

权利要求书2页 说明书19页 附图页数8页

[54]发明名称 用于电化学电池的冲击改性聚苯乙烯密封件

[57]摘要

一种由高冲击改性苯乙烯聚合物共混物形成的用于电化学电池 的密封元件,所述共混物可以包括苯乙烯聚合物和提高该苯乙烯聚合 物韧性的冲击改性剂。这种苯乙烯聚合物基密封元件有几项超过传统 电池密封件和密封垫圈的优点,包括成本较低、可加工性更好以及对碱性介质的耐化学性更好。本发明还提供包括这种密封元件的伽伐尼 电池,特别是包括这种密封元件作垫圈的小型碱性空气电池。



ISSN1008-4274

01.08.29

权 利 要 求 书

1. 一种由高抗冲苯乙烯聚合物共混物形成的伽伐尼电池密封元件.

2. 一种按照权利要求 1 的密封元件，其中所述苯乙烯聚合物共混物包含苯乙烯聚合物与冲击改性剂的共混物.

3. 一种按照权利要求 2 的密封元件，其中，所述苯乙烯聚合物共混物包含占苯乙烯聚合物与冲击改性剂总重量的约 50-约 95 重量%的苯乙烯聚合物和约 5-约 50 重量%的增加苯乙烯聚合物韧性的冲击改性剂.

4. 一种按照任一前述权利要求的密封元件，其中，所述苯乙烯聚合物共混物包含无规立构聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯或同时包含两者.

5. 一种按照任一前述权利要求的密封元件，其中所述苯乙烯聚合物是间同立构聚苯乙烯.

6. 一种按照权利要求 2-5 中任何一项的密封元件，其中所述冲击改性剂是一种聚烯烃热塑性弹性体.

7. 一种按照权利要求 6 的密封元件，其中所述苯乙烯聚合物共混物包含占苯乙烯聚合物与冲击改性剂总重量约 60-约 95 重量%的苯乙烯聚合物和约 5-约 40 重量%的冲击改性剂.

8. 一种按照权利要求 2-5 中任何一项的密封元件，其中，所述冲击改性剂是一种三嵌段共聚物.

9. 一种按照权利要求 8 的密封元件，其中所述三嵌段共聚物选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯，苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯以及苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯.

10. 一种按照权利要求 2-9 中任何一项的密封元件，其中，所述苯乙烯聚合物共混物包含占苯乙烯聚合物与冲击改性剂总重量约 70-约 95 重量%的苯乙烯聚合物和约 5-约 30 重量%的冲击改性剂，优选约 80-约 90 重量%的苯乙烯聚合物和约 10-约 20 重量%的冲击改性剂.

11. 一种按照权利要求 1-5 中任何一项的密封元件，其中所述苯乙烯聚合物共混物由高抗冲击聚苯乙烯与聚丁二烯橡胶的共混物形成，并包含苯乙烯相和橡胶分散相.

12. 一种按照权利要求 11 的密封元件，其中所述苯乙烯相占苯乙烯相与橡胶相总重量的约 60-约 95 重量%，以及橡胶相占约 5-约 40 重量%。

13. 一种按照任一前述权利要求的密封元件，其中所述苯乙烯聚合物共混物包括一种抗应力松弛剂。

14. 一种按照权利要求 13 的密封元件，其中所述抗应力松弛剂是聚苯醚。

15. 一种按照权利要求 13 的密封元件，其中所述抗应力松弛剂是一种无机填料，优选选自滑石、碳酸钙、炭黑和二氧化硅。

16. 一种按照任一前述权利要求的密封元件，其成形为用于小型电池的垫圈。

17. 一种包括任一前述权利要求中所定义的密封元件的伽伐尼电池。

18. 一种按照权利要求 17 的电池，其中所述电池是一种小型碱性空气电池以及所述密封元件是用于该小型碱性空气电池的垫圈。

01.08.29

说　明　书

用于电化学电池的冲击改性聚苯乙烯密封件

本发明涉及用于电化学电池的改进密封元件，如用于碱性伽伐尼电池的密封件和用于小型电池的密封垫圈，尤其涉及用于小型空气电池的不可放气的垫圈。

电化学电池，如小型碱性空气电池，是助听器之类的电气设备中所用的稳定的高能量电源。一种碱性电解质必须密封在电池封壳内，以免腐蚀损坏电池的外部并可能腐蚀安装了这种电池的电气设备。

在小型空气电池的情况下，必须不断向空气电极表面供给空气。一般地说，一个小型碱性空气电池包含一个金属外容器、一层疏水薄膜、一个空气电极、一个隔离层、一个阳极罩和一种电解质，其中所述金属外容器在其底部有至少一个气孔以通入空气来活化空气电极。这种电池组装件用一个垫圈和金属电池盖封口，封住电池容器的开口端，从而密封住其内的碱性电解质。本文所用的术语“垫圈”，是指一种在电池部件之间提供液封联接的不可放气密封元件。

用于伽伐尼电池的密封件，包括用于碱性空气电池的垫圈，一般都用尼龙、聚丙烯或聚砜制造，优选尼龙，特别是尼龙66。但是，用于碱性伽伐尼电池的尼龙密封件，包括用于小型碱性空气电池的尼龙垫圈，有几个主要缺点。

首先，尼龙吸湿，使它在腐蚀性电解质中容易发生水解降解。由于尼龙有吸湿倾向，模塑成型前必须将它干燥。模塑成型后，所形成的密封件或垫圈的尺寸或特性会因尼龙的吸湿倾向而受影响。尼龙的水解降解通过酰胺键的断链而发生。断链会脆化材料，使密封失效并使电池渗漏。因此，在用尼龙垫圈时，脆化可能会使垫圈易发生应力开裂，后者又使垫圈失效且使电解质从电池中渗漏出来。

为克服碱性伽伐尼电池中的这个问题，有时在密封件内侧采用保护涂层。特别是，用于碱性伽伐尼电池的尼龙密封件一般都涂有沥青涂层。涂布沥青涂层包括了额外步骤与材料，这就提高了密封件的总成本。

将尼龙密封件用于碱性伽伐尼电池的另一个问题，是它们有较高的极限裂伸长率。为安全起见，将用于伽伐尼电池的密封件设计成当

伽伐尼电池的内压万一增加到超过允许极限时具有控制卸压的功能。实现这一点的方法是将密封件成型为其中有一个较薄的区域，这个薄区被设计成，如果伽伐尼电池内的内压增加到超过了允许极限值，它就会破裂。为允许该薄区伸长并断裂，电池内必须有足够的空间。在一般湿度条件下，尼龙的伸长能超过其起始长度的 300%。这么高的伸长率要求电池内有大量空间，这就限制了密封件与电池的设计。因此，希望用一种作密封结构的材料，它既能满足用作碱性电池中密封材料所必要的物理和化学要求，又有较低的极限伸长率。

伽伐尼电池尼龙密封件的另一个缺点是，密封件的物理性能取决于尼龙的湿含量。特别是，尼龙的强度取决于它的湿含量，湿含量又取决于相对湿度。因此，伽伐尼电池尼龙密封件的放气压力，即密封件上薄区断裂的压力，不如人意地取决于相对湿度。

由聚丙烯制成的伽伐尼电池密封件的问题，是在可能的使用温度上限，即 75-85℃，会明显软化。软化的结果使密封件上压缩密封区在载荷下有较低的热变形温度和过量的应力松弛，从而导致电解质的渗漏和不可靠的电池性能。

用聚砜作为制造伽伐尼电池密封件的材料，因其较高的成本(约为尼龙 66 成本的 2.5 倍)而受到限制。除了其成本较高外，聚砜也有吸湿倾向，因此必须将它干燥到湿含量低于或约为 0.02% 后才能模塑成型为密封件。这个在聚砜能模塑成型前必须干燥的额外步骤，进一步提高了从聚砜成型伽伐尼电池密封件的总成本。

我们已惊奇地发现，如果用一种冲击改性苯乙烯聚合物或包括这种聚合物的材料制造伽伐尼电池密封件，则与已知的密封件相比，它们将具有提高的性能特点和其它优点。尤其是，与传统密封件特别是与尼龙密封件相比，由冲击改性苯乙烯聚合物制成的密封件表现出对碱性介质有优良的耐化学性、吸水率很低、线性热膨胀系数低、较高压下有良好的耐热性、模塑成型后冷却快、熔体粘度低、拉伸强度较低、冲击韧性高、玻璃化转变温度较高、断裂伸长率较低和氢渗透率较高等优点。这些性能使伽伐尼电池密封件可以用低得多的成本制造且具有优良的特性，这些特性在电池使用期间所遇到的温度与相对湿度范围内不会明显变化。

我们还发现，用一种苯乙烯聚合物共混物成型垫圈，可以使小型

碱性空气电池用的垫圈较不易吸湿和水解降解．因此，在小型碱性空气电池中使用一个由苯乙烯聚合物共混物制成的垫圈，能使该小型碱性空气电池基本上不会出现因垫圈失效而渗漏的现象。

因此，在第一个方面中，本发明提供一种由高抗冲苯乙烯聚合物共混物制成的伽伐尼电池密封元件．更具体地说，这种苯乙烯聚合物共混物可以包含一种苯乙烯聚合物与一种冲击改性剂的共混物，或者也可以由一种高抗冲聚苯乙烯与聚丁二烯橡胶的共混物形成，以形成一个苯乙烯相和橡胶分散相．在一个具体实施方案中，所述密封元件是一种用于小型电池，特别是小型碱性空气电池中的垫圈．

在第二个方面中，本发明提供一种包括了一个如上定义的密封元件的伽伐尼电池．在一个具体实施方案中，所述电池是一种小型碱性空气电池以及所述密封元件是一种用于小型碱性空气电池的垫圈．

在第二个方面的一个优选实施方案中，提供一种小型空气电池，它包含:

一个容器，它有一个底、一个直立侧壁和一个开口顶端，而且在底上有至少一个空气开孔;

一个装在上述容器内的电池组装件，它包括一个与容器电接触的空气电极，一种位于空气电极之上的阳极材料，一个位于空气电极与阳极材料之间的隔离层以及一种与空气电极和阳极材料离子接触的电解质;

一个与所述阳极材料电接触的电池盖；以及

一个压夹在电池容器与盖之间的电绝缘垫圈，该垫圈由一种苯乙烯聚合物共混物形成。

优选所述苯乙烯聚合物共混物包括一种抗应力松弛剂，优选聚苯醚或一种无机填料。

参考附图将会进一步理解本发明，其中

图 1 是一幅典型的圆柱状碱性电池的透视图，为显示其结构，有些部分已切去;

图 2 比较了尼龙拉伸试片和通用聚苯乙烯拉伸试片在相同条件下的失重百分数，所述条件是试片浮在含氟聚合物小瓶内的 37％氢氧化钾溶液上，并置于 130℃烘箱内．

图 3 比较了截面厚度为 0.23mm(0.009 英寸)的尼龙小型拉伸试片

与尺寸和形状相同的多种不同聚苯乙烯基的小型拉伸试片，在相同条件下的失重百分数，所述条件是试片浸泡在密封含氟聚合物瓶中的37%氢氧化钾溶液中，并置于95℃烘箱内。

图4是未处理通用聚苯乙烯试样表面与在130℃的37%氢氧化钾溶液中处理了39天的通用聚苯乙烯试样表面的衰减全反射富利叶变换红外光谱（ATR－FTIR）的比较；

图5是未处理尼龙试样表面与在130℃的37%氢氧化钾溶液中于暴露处理了39天的尼龙试样表面的衰减全反射富利叶变换红外光谱（ATR－FTIR）的比较；

图6是Noryl®EM6100、HIPS和Zytel®101F的室温下应力松弛-时间图.

图7是Noryl®EM6100、HIPS和Zytel®101F的应力松弛速率-时间图.

图8是穿过组装小型碱性空气电池的纵向剖面图；以及

图9是图8组装件的部分剖面图。

图1中所示的是一个典型的圆柱状碱性伽伐尼电池或电池10.电池10包括一个电镀正极钢盖12、一个钢罐14、一层镀金属塑料膜16、粉末状锌阳极18、黄铜集电器20、氢氧化钾电解质22、一个二氧化锰与碳阴极24、一层无纺织物隔离层26、一个钢质内电池盖28以及一个电镀负极钢盖30.夹在碱性氢氧化钾电解质22与钢质内电池盖28之间的是一个密封件32.

密封件32有四项重要功能.第一，它起电绝缘体作用，将钢罐14与阳极电绝缘开来.第二，密封件32阻止电解质从电池中渗漏出来.第三，密封件32包括一个薄区34，它被设计成当电池的内压万一超过预定值时就会断裂.第四，密封件32调节氢气从电池渗透出来的速率.

参考图8和9，其中示意了一个小型碱性空气电池10的纵剖面图.电池内部元件包含一个是层压电极的空气电极17，它所包含的第一层16可包含一种活性材料如活性碳与粘结剂的混合物，第二层18是一个集电器以及第三层12是一层疏水膜.所述内部元件还包含一个阳极罩13和一层介于空气电极与阳极罩之间的隔离层14.隔离层14允许电解质离子通过但阻止空气电极中的离子迁移到阳极罩上.电

池内部元件 10，12，13，14，16，17 和 18 纳入容器 21 内，容器 21 与集电器 18 紧密电接触并在其开口端用一个电绝缘密封垫圈 22 以及与阳极 3 电接触的电池盖 23 进行密封．密封垫圈 22 径向地挤在电池容器 21 与盖 23 之间，这样就形成一道阻止电解质渗漏的主要屏障．容器 21 的底部包括至少一个空气通孔 30，它为空气扩散室 34 中的空气出入到空气电极 17 提供通道．该容器底部可以用一薄层弹性可变形环 35 与空气电极隔开．

密封垫圈 22 可以用注塑成型之类的方法成型，并在组装电池 10 时插入容器 21 与电池盖 23 之间．或者，密封垫圈 22 也可成型如下：将密封垫圈 22 以插件模塑法成型到容器 21 或盖 23 上．

虽然图 8 与 9 中所示的本发明的实施方案是一个小型空气电池，但应理解，本发明普遍适用于电化学电池，包括 AA，AAA，AAAA，C 和 D 电池之类的碱性电池在内．

密封元件，如图 1 中密封件 32 或图 8 与 9 中密封垫圈 22 所示，是采用一种冲击改性聚苯乙烯材料制成的或包含该材料．优选的改性聚苯乙烯材料可以包含一种含冲击改性剂的苯乙烯聚合物共混物，其能降低聚苯乙烯的脆性并提高其韧性．

合适的苯乙烯聚合物的实例包括通用聚苯乙烯(GPPS)和间同立构聚苯乙烯(SPS)．通用聚苯乙烯是一种广泛用于日用品的无定形聚合物，它在伽伐尼电池的使用温度下特别脆，因为其玻璃化转变温度为 100℃．Dow 化学公司以商品名 Questra®出售的间同立构聚苯乙烯是一种半结晶热塑性聚合物．但是，与无序的无规立构无定形通用聚苯乙烯相反，间同立构聚苯乙烯由苯乙烯单体单元沿聚合物链高度有序的交替构型排列而成．这种有序结构允许聚合物链结晶．结晶度增加了材料在接近或高于其玻璃化转变温度下的强度与耐热性．所以，基于提高的耐热性和强度性能，间同立构聚苯乙烯是优选的．适合于制备本发明伽伐尼电池密封元件的其它苯乙烯聚合物包括苯乙烯共聚物和卤代苯乙烯聚合物．

适用于降低苯乙烯聚合物的脆性并提高其韧性的冲击改性剂的实例，包括聚烯烃热塑弹性体和在两个刚性热塑性嵌段间有一段弹性体嵌段的三嵌段共聚物．聚烯烃热塑弹性体的实例包括，从乙烯、辛烷和丁烯单体单元聚合起来的热塑性弹性体，这些单体可以在茂金属

催化剂之类存在下共聚成饱和烃橡胶材料。可用来制备冲击改性苯乙烯聚合物共混物并由这种共混物制备伽伐尼电池密封元件的优选三嵌段共聚物冲击改性剂，包括那些含有热塑性嵌段的无定形聚苯乙烯。与聚烯烃弹性体相比，无定形聚苯乙烯嵌段在苯乙烯聚合物如 SPS 和 GPPS 中提供更好的混溶性。优选的三嵌段共聚物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)嵌段共聚物。更优选 S-EB-S 和 S-EP-S 共聚物，因为它们不含任何不饱和键，因此不易氧化降解。

另一个能用来实施本发明的合适的冲击改性苯乙烯聚合物是高抗冲聚苯乙烯(HIPS)。高抗冲聚苯乙烯是通过将聚丁二烯橡胶溶于苯乙烯单体所生成的。随苯乙烯的聚合，它围绕在分散的聚丁二烯相周围形成一个连续相，聚丁二烯内又含有包裹在其内的聚苯乙烯。苯乙烯单体用常用催化剂进行聚合，因而是无规立构无定形相。部分橡胶化学接枝在聚苯乙烯相上。因此，HIPS 因为与聚丁二烯橡胶紧密相连而具有优良的韧性。

另一个优选的冲击改性苯乙烯聚合物，是 Dow 化学公司以商品名 AIM®出售的超高抗冲聚苯乙烯。AIM®是一种类似于 HIPS 且与橡胶相结合更好的产品。因此 AIM®是一种非常韧性的材料，也是一种用来制备本发明密封元件的优良材料。AIM®与冲击改性通用聚苯乙烯、冲击改性间同立构聚苯乙烯和传统的高抗冲聚苯乙烯的区别，在于它具有更高的塑性变形特性。特别是，AIM®能经受类似于尼龙的屈服和延性变形。这就使这种材料要比冲击改性通用聚苯乙烯、冲击改性间同立构聚苯乙烯和传统的高抗冲聚苯乙烯经历更大的应变，才会出现密封元件开裂和伽伐尼电池渗漏。

用来制备伽伐尼电池密封元件的冲击改性苯乙烯聚合物共混物，优选含有满足下列要求所必要的最低量改性剂：允许将密封元件装进伽伐尼电池而不发生开裂或断裂，例如穿过密封元件安装一个钉子或将电池罐卷起来以密封电池时。未改性苯乙烯材料如通用聚苯乙烯和间同立构聚苯乙烯是用来制备含有碱性电解质的伽伐尼电池的密封元件的理想材料，因为它们的成本较低，加工性能好，物理性能与湿气无关且耐碱性介质。但是，未改性苯乙烯材料特别脆，必须与

一种冲击改性剂共混后才能模塑成电池密封件。

在聚烯烃弹性体冲击改性剂的情况下，适用的共混物包含占苯乙烯聚合物与聚烯烃弹性体冲击改性剂总重量60-95重量%的苯乙烯聚合物和5-40重量%的聚烯烃弹性体，优选包含约80-约90重量%的苯乙烯聚合物与约10-约20重量%的聚烯烃弹性体。在三嵌段共聚物冲击改性剂的情况下，冲击改性苯乙烯聚合物可以含有占苯乙烯聚合物与冲击改性剂总重量的约50-约95重量%的苯乙烯聚合物和约5-约50重量%的三嵌段共聚物冲击改性剂，更优选约80-约90重量%的苯乙烯聚合物和约10-约20重量%的三嵌段共聚物。在高冲击聚苯乙烯和超高冲击聚苯乙烯的情况下，苯乙烯聚合物相可占苯乙烯相与橡胶相总重量的约60-约95重量%以及橡胶相可占约5-约40重量%。

我们还发现，虽然用上述冲击改性苯乙烯聚合物制备的密封元件，与传统的尼龙电池密封元件相比，具有出色的性能特征，但苯乙烯聚合物密封元件有时会表现出不合格的渗漏，特别在较高温度下。这个问题是由于苯乙烯聚合物共混物的应力松弛速率较高。这个问题可以用下述方法克服：改变密封元件的设计以对消应力松弛效应，例如，采用一种弹性或弹簧定位器或垫片，它作用在密封元件上以补偿应力松弛。但是，作为一种不必改变设计的选择，也可以通过加入抗应力松弛剂的办法来改性苯乙烯聚合物共混物。

例如，可以在苯乙烯聚合物共混物中加入聚苯醚来减少应力松弛。能有效地实现所要求的应力松弛减少的抗应力松弛剂用量，很容易由本领域内一般技术人员通过常规试验来确定。一个表现出应力松弛减少的商品苯乙烯聚合物共混物的实例是GE塑料公司以商品名Noryl®出售的产品。这种Noryl®产品是一种HIPS与PPO的共混物。Noryl®EM6101具有用作电池密封材料的合适综合性能并且将降低碱性电池的总成本，同时还能作比尼龙截面更扁的密封元件。根据标准化的长操作台面试验，Noryl®共混物比尼龙和其它传统材料有更好的耐热性、耐蠕变与应力松弛性。在苯乙烯密封材料中加入PPO不会降低它们在电池内环境中的化学稳定性。

其它抗应力松弛剂包括无机填料如滑石、碳酸钙、炭黑和二氧化硅。

业已进行了多种试验，证明冲击改性苯乙烯聚合物材料具有某些特性，能使伽伐尼电池密封元件具有更好的性能。

氢氧化钾相容性试验

对冲击改性苯乙烯聚合物组合物进行氢氧化钾相容性试验并与对尼龙进行的类似相容性试验进行比较。该试验在高温下进行以加速降解。材料不受应力作用。然而，我们希望应力不会明显影响该比较实验。

尼龙与未改性通用聚苯乙烯的耐氢氧化钾性用下述方法进行比较：将尼龙与通用聚苯乙烯拉伸试片(3.2mm(1/8 英寸)厚)浮在含氟聚合物小瓶内的 37% 氢氧化钾溶液上，并置于 130℃烘箱内，处理 35 天。周期性地取出这些试片，称重，再放进溶液。结果(示于图 2)表明，在 130℃的 37% 氢氧化钾中暴露 35 天后，未改性通用聚苯乙烯拉伸试片没有明显失重，而尼龙 66 拉伸试片的失重达约 14%。

用尼龙(Zytel 101F)、未改性通用聚苯乙烯、未改性间同立构聚苯乙烯和冲击改性间同立构聚苯乙烯模塑成有一段厚 0.23mm(0.009 英寸)部分的微型拉伸试片(0.8mm(1/32 英寸)厚)。将各微型拉伸试片浸在密封的含氟聚合物瓶内的 37% 氢氧化钾溶液中，并放在 95℃烘箱内，处理 39 天。周期性地取出这些试片，称重，然后重新放进溶液。结果(示于图 3)表明，在 95℃的 37% 氢氧化钾溶液中暴露 39 天后，没有一种苯乙烯聚合物在试验期间有明显失重，而尼龙微型拉伸试片的失重达约 4.5%。图 2 与 3 中所示的结果清楚地表明，苯乙烯聚合物材料，不论是改性的还是未改性的，当暴露在氢氧化钾中时，比尼龙更耐降解。

为了证实苯乙烯材料暴露在氢氧化钾中时不降解，用衰减全反射富利叶变换红外(ATR-FTIR)光谱法来评价试样表面的任何化学变化。图 4 说明，对于未处理通用聚苯乙烯试样以及在 130℃的 37% 氢氧化钾溶液中暴露了 39 天的通用聚苯乙烯试样，吸收峰的位置和相对高度基本相同。对于未改性间同立构聚苯乙烯、冲击改性通用聚苯乙烯和冲击改性间同立构聚苯乙烯也观察到类似结果。这些结果证实在苯乙烯聚合物材料表面没有出现明显的氢氧化钾引起的降解。

相反，图 5 表明，未处理尼龙与在 130℃的 37% 氢氧化钾溶液中处理 39 天后，试样的 ATR-FTIR 光谱发生了许多变化。尼龙试样光谱

上的这些变化是因为尼龙的降解产物产生了新峰的缘故。两个大的变化出现在伯胺基团吸收的 3000-3500cm^{-1} 范围内和羧酸盐吸收的 1500-1600cm^{-1} 范围内。胺峰掩盖了 3100cm^{-1} 峰，而羧酸基团表现为 1550cm^{-1} 峰上的一个明确的肩峰。胺端基的存在与预料的基于尼龙在水中水解机理的降解产物相吻合。

用凝胶渗透色谱法(GPC)来进一步表征暴露在氢氧化钾溶液中的试样的变化。为集中于试样上的暴露区域，用从表面上刮下来的碎屑测定分子量。GPC 分析的结果示于表 1。氢氧化钾处理把尼龙(Zytel)的分子量降低到 1/25，而在最坏的情况下，聚苯乙烯的分子量至多下降 15%。但是，这个特定的条件是一个 130℃下的试验，期间，试样是浮在 37% 氢氧化钾溶液的表面上，因而是暴露在空气中的。在 130℃处理 39 天，可能聚苯乙烯会经历某种热氧降解。即使如此，它对分子量的影响也不大。该结果证明，在氢氧化钾中，苯乙烯聚合物材料比尼龙稳定得多。这些结果表明，尼龙的失重是由于产生了很低分子量的能溶于含水环境的降解产物，而相比之下，苯乙烯聚合物试样的分子量变化较小。

表 1

重均分子量(Mw,单位：道尔顿)，平均值±标准偏差，n=2				
	GPPS	GPPS	GPPS-冲击改性	Zytel 101F 80% 重磨
对照(未处理)	318,000±83	303,200±2500	316,800±2500	65,700±4200
在 37% KOH 中于 95℃处理了 35 天	312,200±1600		320,200±200	2500(n=1)
在 37% KOH 中于 130℃处理了 39 天		257,300±30		2700±300

起始模塑试验

从 9 个不同批次的聚苯乙烯，包括含有 10% 和 20% 三嵌段冲击改性剂的三嵌段改性通用聚苯乙烯、含有 10% 和 20% 三嵌段冲击改性剂的三嵌段改性间同立构聚苯乙烯、含有 10% 和 20% 冲击改性剂的聚烯烃冲击改性通用聚苯乙烯、含有 10% 和 20% 烯烃冲击改性剂

的聚烯烃冲击改性间同立构聚苯乙烯以及含有 7.5% 丁二烯橡胶的高抗冲聚苯乙烯，模塑成型伽伐尼电池密封元件。用最少的工艺调节将这些密封元件装进 AA 型电池。

所有的密封元件性能都不错，只是在铆接装配时有些开裂。但必须理解，所用的模具是为制造尼龙密封元件设计的。这些模具的尺寸与专为模塑成型冲击改性苯乙烯聚合物共混物的密封元件所设计的模具尺寸是不同的。这种差别归因于下述事实：尼龙的吸湿量在模塑期间比在使用期间低，这使尼龙密封元件在使用中的尺寸与刚刚模塑后的尺寸有所不同。相反，冲击改性苯乙烯聚合物共混物不吸收大量水份，与刚模塑后的尺寸相比，使用中不发生明显的尺寸变化。可以预料，当使用专为模塑成型苯乙烯聚合物基密封元件所设计的模具时，在冲击改性苯乙烯聚合物密封元件装配期间某些情况下所观察到的开裂将会减少或消除。

氧化试验

HIPS 和 AIM®产品都含有聚丁二烯橡胶。聚丁二烯橡胶含有容易受氧化攻击的不饱和键。橡胶组分的氧化将脆化材料并改变其性能。用 HIPS 模塑成型的碱性伽伐尼电池密封元件上带一部分为释放高电池内压而能断裂的薄区。薄区发生断裂的压力取决于密封元件的设计与材料的性能。数据(示于表 2)表明，经热氧化老化后，放气压力没改变。此外，凝胶渗透色谱分析结果(示于表 3)表明，在 71℃经历 10 周后，HIPS 产品的分子量增加最少。因此，在该应用中，HIPS 和 AIM® 的氧化不应该是一个突出问题。

表 2

材料	放气压力(磅/英寸^2)*
HIPS	769±27
HIPS-在 71℃空气中老化 10 周	804±50

*本申请文件中给出的所有数据均有±标准偏差

表 3

材料	数均分子量，Mn	重均分子量，Mw	多分散性 (Mn/Mw)
HIPS	127,000±200	227,000±1000	1.79±0.01
HIPS-在 71℃空气中老化 10 周	129,000±100	241,000±500	1.88±0.00

玻璃化转变温度

塑料的玻璃化转变温度是材料中无定形相经历从玻璃态到柔软态的转变温度，与聚合物链中长链段的活动有关。接近和高于玻璃化转变温度时，材料的应力松弛与蠕变加快。各种材料的玻璃化转变温度如表 4 所示。这些数据表明，当将苯乙烯材料用作含有碱性电解质的伽伐尼电池的密封元件时，具有两个优点。第一，由于苯乙烯材料不吸水，其玻璃化转变温度与湿气无关。第二，对聚苯乙烯基体应力松弛行为起决定性作用的玻璃化转变温度高于聚丙烯与尼龙在任何含湿量下的玻璃化转变温度。电池的使用温度上限能高达 85℃。因此，苯乙烯基材料经受的应力松弛和蠕变比尼龙 66 小。

表 4

材料	玻璃化转变温度，℃
尼龙 66-象模塑时一样干燥	80℃[1]
尼龙 66-2.5% H_2O	40℃[1]
尼龙 66-8.5% H_2O	-15℃[1]
滑石填充聚丙烯均聚物	11℃
冲击改性 SPS	100℃
冲击改性 GPS	100℃
HIPS	100℃
AIM	100℃

线性热膨胀

电池在它们的使用寿命期间会出现热循环。因此，优选密封材料的热膨胀应尽量小，即具有较低的线性热膨胀系数。表 5 所示的数据

表明，除通用聚苯乙烯塑料外，苯乙烯材料的线性热膨胀系数象尼龙一样低，甚至更低。

表 5

材料	25℃的线性热膨胀系数，$\times 10^{-5}$(cm/cm/K)
尼龙 66	8.1
滑石填充聚丙烯均聚物	9.8
冲击改性 SPS	6.8
冲击改性 GPPS	9.0
HIPS	6.8
AIM	8.1

载荷下的热变形温度-ASTM D648

伽伐尼电池密封元件的耐热性对维持密封和防止电解质的渗漏是至关重要的。载荷下的热变形温度(DTUL)是确定材料在特定载荷量下变形的标准化方法。一个较高的 DTUL 值表示材料具有更好的耐热性。表 6 所示的数据表明，在最低的应力下，尼龙具有最好的耐热性。但是在载荷接近于伽伐尼电池中密封元件一般经受的载荷下，具有低模塑内应力的 AIM®和冲击改性间同立构聚苯乙烯表现出最好的耐热性。尼龙 66 因吸湿而具有较低的耐热性。苯乙烯基材料没有这种缺点，因为它们不吸水。根据这一分析，预料苯乙烯基材料，就它们作伽伐尼电池的密封件而论，比尼龙和填充聚丙烯有更好的耐热性。

表 6

材料	在 66 Psi 下 (℃)	在 264 Psi 下 (℃)
尼龙 66 - 如模塑时那样干燥	210-243[3]	65-90
滑石粉填充聚丙烯均聚物	-	82
冲击改性 SPS	100	104
冲击改性 GPPS	-	78
HIPS	-	78-82
AIM-低模塑内应力	96	93
AIM-高模塑内应力	85	74

物理性能

各种材料的极限拉伸强度、极限伸长率和韧性(缺口 Izod 冲击强度)的比较分别如表 7，8 和 9 所示。表 7 说明苯乙烯聚合物基材料的极限拉伸强度低于尼龙 66 极限拉伸强度的 50%，约等于或低于滑石粉填充聚丙烯均聚物的极限拉伸强度。苯乙烯基聚合物材料较低的极限拉伸强度对伽伐尼电池密封元件的模塑成型是一个优点。特别是，由于苯乙烯聚合物基材料有较低的极限拉伸强度，它们能以较厚的截面模塑，这使模塑工艺变得更容易。

表 7

材料	极限拉伸强度(Psi)	
尼龙 66	如模塑时那样干燥	2.5% H_2O
	12,000	11,200
滑石填充聚丙烯均聚物	5,300	
冲击改性 SPS	6,100	
冲击改性 GPPS	5,400	
HIPS	3,700	
AIM	3,200	

如表 8 所示，苯乙烯聚合物基材料，特别是冲击改性苯乙烯材料，更尤其是冲击改性间同立构聚苯乙烯，都具有比尼龙 66 更低的断裂伸长率。苯乙烯聚合物基材料较低的断裂伸长率能有利地用于伽伐尼电池的制造。尤其是，在万一内压过大允许密封元件膨胀与断裂所需的伽伐尼电池内部体积可以大大减小。为密封件在万一压力过大时膨胀与断裂所需空间的减小可有利地应用于其它目的，例如设计使用寿命或放电能力更好的电池。

表 8

材料	断裂伸长率，%	
尼龙	如模塑时那样干燥	2.5% H_2O
	52	≥300
冲击改性 SPS	4	
冲击改性 GPPS	25	
HIPS	35	
AIM	50	

示于表 9 的结果表明，苯乙烯基聚合物材料一般都象尼龙一样韧甚至更韧。韧性提高会减少因密封元件在安装进伽伐尼电池期间的开裂或断裂而引起的渗漏。

表 9

材料	(英尺·磅/英寸)	
尼龙 66	如模塑时那样干燥	2.5% H_2O
	1.0	2.1
冲击改性 SPS	1.0	
冲击改性 GPPS	4.8	
HIPS	2.5	
AIM	5.5	

表面能

当含水溶液在压缩密封区的塑料与金属界面间迁移时，含水伽伐尼电池会发生渗漏。与高表面能的塑料相比，表面能较低的塑料将阻止这种迁移。示于表 10 与 11 中的数据表明，苯乙烯聚合物基材料比尼龙 66 有较低的表面能和较大的水接触角。因此，由苯乙烯聚合物基材料制成的密封元件比尼龙密封元件固有地具有更好的渗漏性能。

表 10

材料	浸润的临界表面张力 (dynes/cm)
尼龙 66	46
聚苯乙烯	33
冲击改性剂	接近 30

表 11

材料	水接触角 (°)
尼龙 66	45-50*
所有苯乙烯基材料	90-100

*随尼龙材料湿含量和与表面接触时间的增加而减小。

吸湿性

吸湿有三方面的负效应：(1)材料在模塑前需干燥，(2)模塑部件的尺寸将随湿含量从而随相对湿度而变化，以及(3)模塑部件的性能随湿含量从而随相对湿度而变化。如表 12 所示，苯乙烯聚合物基材料不吸收可测量的水份，因此没有这类有害的副作用。

表 12

材料	在 50% RH 的 平衡湿含量	在 100% RH 的 平衡湿含量
尼龙 66	2.5	8.5
聚砜	-	0.85
冲击改性 SPS	< 0.1	< 0.1
冲击改性 GPPS	< 0.1	< 0.1
HIPS	< 0.1	< 0.1
AIM	< 0.1	< 0.1

渗氢率

在许多伽伐尼电池中会产生氢气。伽伐尼电池的内压力会变得高到危险的程度。因此，能渗氢的密封材料将会提高电池的安全性。如表 13 所示，苯乙烯聚合物基材料的渗氢率比传统的伽伐尼电池密封材料(如尼龙 66、聚丙烯和聚砜)的高得多。

表 13

材料	cm^3·mil/100 英寸 ^{2}·天·大气压
尼龙 66	33
滑石填充聚丙烯均聚物	480
聚砜	1800
所有苯乙烯基材料	3000

注塑成型

如表 14 所示，无定形聚苯乙烯倾向于比聚丙烯或尼龙 66 冷却得更快. 表 14 中给出的冷却时间表示注塑成型后模制部件冷却和固化到能从模具中取出所需要的时间. 对于给定的模塑设备，冷却时间越短，则模塑周期就越短，产率就越高。

表 14

壁厚 (mm)	冷却时间(秒)[4]		
	无定形聚苯乙烯	聚丙烯	尼龙 66
0.5	1.0	1.8	–
1.0	2.9	4.5	3.8
1.5	5.7	8.0	7.0

由于苯乙烯聚合物基材料不吸收可测的水份，模塑前苯乙烯基材料不需要干燥．所有的尼龙都需要将树脂的含湿量严格控制在 0.10–0.25 重量%之间．低于 0.10 重量%时，在尼龙中可能发生固相聚合，从而提高熔体的粘度并使之难以充模．高于 0.25 重量%时，会出现模塑进的气泡和溢料．

初始密封性能

如上所述，苯乙烯聚合物基材料的拉伸强度比尼龙低．这种较低的拉伸强度表现如下：当密封件上设计成断裂的区域的厚度一定时，使之断裂的压力较低，或对于给定的压力，密封件上设计成断裂区域的苯乙烯基聚合物材料较厚．测定由各种不同材料制成的构型相同的密封件来确定使密封件放气区断裂所需的压力．结果示于表 15．由于苯乙烯聚合物基材料的拉伸强度较低，密封件上的断裂区可以制得较厚．这就使密封的注塑成型更容易．

表 15

材料	放气压力(磅/英寸[2])
尼龙 66	接近 1200
SPS + 10% 苯乙烯冲击改性剂	752±102
SPS + 20% 苯乙烯冲击改性剂	567±99
SPS + 10% 烯烃冲击改性剂	457±91
GPPS + 10% 苯乙烯冲击改性剂	994±48
HIPS	769±27

实验结果总结

以上给出的数据表明，用冲击改性苯乙烯聚合物基共混物，对成型用于伽伐尼电池的密封元件，特别是用于含有碱性电解质的电池的

密封元件，具有很大的优越性。数据表明，聚酰胺(例如尼龙)容易受电池化学环境的化学进攻。聚酰胺还从环境中吸湿，这会改变它们的尺寸与力学性能。聚丙烯(矿物填充和未填充)在电池经受的温度下(例如，70-80℃)明显软化，这会造成渗漏和不可靠的性能。聚砜成本高，要求高温和低湿含量才能通过注塑成型适当制造密封件。

各种等规度和冲击改性剂含量(通过与弹性体混合)的聚苯乙烯都不容易受碱性伽伐尼电池的化学进攻，不吸收可测的水份，在达到聚丙烯(矿物填充和未填充)将会软化的温度前不会软化并容易用注塑成型法制造，因为它们不需要干燥且能在比聚砜低得多的温度下进行加工。

为用作伽伐尼电池的密封元件，聚苯乙烯需要通过与弹性体聚合物(冲击改性剂)的共混来增韧。但是，不宜用太多的冲击改性剂，否则会导致聚苯乙烯在高温(70-80℃)下软化。实验已证明，聚烯烃或氢化橡胶/苯乙烯是两类能用于冲击改性的弹性体。但是，任何橡胶聚合物材料都能在这类应用中起作用。

无规立构或间同立构聚苯乙烯都可用在碱性伽伐尼电池中。间同立构聚苯乙烯形成结晶微观结构，而无规立构聚苯乙烯是无定形的。无规立构与间同立构聚苯乙烯都有一个 100℃的玻璃化转变温度。接近或高于该温度时，优选间同立构聚苯乙烯，因为结晶结构将会保持材料的机械强度，而无规立构聚苯乙烯将因缺乏晶粒而软化，后者在270℃以下不会熔化。因此，在接近或高于 100℃的应用中，特别优选间同立构聚苯乙烯。

实验

电池试验

用 Noryl®EM 6101 模塑成工厂 AA 电池产品的密封元件。这类密封件用 200°F 的模具温度和 560°F 的熔体温度进行模塑。在集电器中安装 200 只这样的密封件并将它们组装进 AA 电池。

Noryl®的化学稳定性

模塑成型 1/8 英寸厚的 Noryl®EM6101 板。将这些板块放在 37% KOH 中或一种 EMD 与 KOH 的浆料中于 71℃处理 16 周。然后通过用凝胶渗透色谱法(GPC)测量它们的分子量，分析这些样品的化学降解。如有降解，则会集中在 Noryl®与腐蚀性环境接触的表面。因此用薄切

片刀刮下并收集试样表面上 10 μm厚的材料。然后就溶解该 10 μm厚的刮屑来进行 GPC 分析。

作 GPC 分析。用下述定义计算分子量统计值。

$$\text{数均分子量，Mn}=\sum N_i M_i / \sum N_i$$

$$\text{重均分子量，Mw}=\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

其中，N_i是分子量为M_i的聚合物链的数目。

数均分子量只不过是样品中所有聚合物链的平均重量。重均分子量是分布的二阶矩，其中分子量较高的链对平均值的贡献更大。如果样品中聚合物链的长度全都相同，则数均分子量和重均分子量相等(多分散性(Mw/Mn)为 1)。

结果与讨论:

Noryl 的化学相容性

表 16 给出了从 Noryl®EM6101 加速老化得到的 GPC 结果。该数据揭示，Noryl®EM6101 表面的分子量没有因在苛性 KOH 和 EMD 环境中的处理而改变。如前所述，对这类苛性环境，HIPS 比 Zytel®101F 稳定得多。图 1 表明，在 HIPS 中加入 PPO 不会降低 HIPS 的稳定性，因为在 Noryl 的处理期间不发生水解或氧化断链。

表 16

	对比	71℃KOH	71℃MnO_2
Mn	8,000	9,000	8,000
Mw	36,000	35,000	32,000
PDI5000	22,000	19,000	18,000

改进的热性能和蠕变性能

表 17 给出了 Zytel®101F 和 Noryl®EM6101 的热变形温度(HDT)。热变形温度是通过在试样上施加一个固定载荷并升高试样的温度直到试样软化到足以弯曲一定的距离而获得的。所以，HDT 量度材料随温度升高时的蠕变性。HDT 越高，则材料的耐热性和抗蠕变性越高。数据清楚地表明 Noryl®EM6101 的耐热性和抗蠕变性最好。这种提高耐力源自 Noryl 中的 PPO。

表 17

材料	热变形温度，℃
尼龙 66-干燥	90
HIPS	78
冲击改性 SPS	80
Noryl®EM6101	121

改进的应力松弛性能

导致聚苯乙烯密封材料不良渗漏性的原因是它们固有地具有高的应力松弛速率。Noryl 改进的 HDT 意味着这类材料的应力松弛速率也应降低，从而提高了抗渗漏性能。下面的图 6 给出了 Zytel®101F、HIPS 和 Noryl®6100 的应力松弛。图 7 用曲线示意了应力松弛速率。这些图表明，Noryl 中的应力以最低的速率下降。因此，可以预料，它在碱性密封元件的密封区中的压缩应力维持得最久，所以给出最好的抗渗漏性。

应该理解，附图中和上述文中所示的具体实施方案仅仅是为了说明目的，而无意限制本发明的范围。

说 明 书 附 图

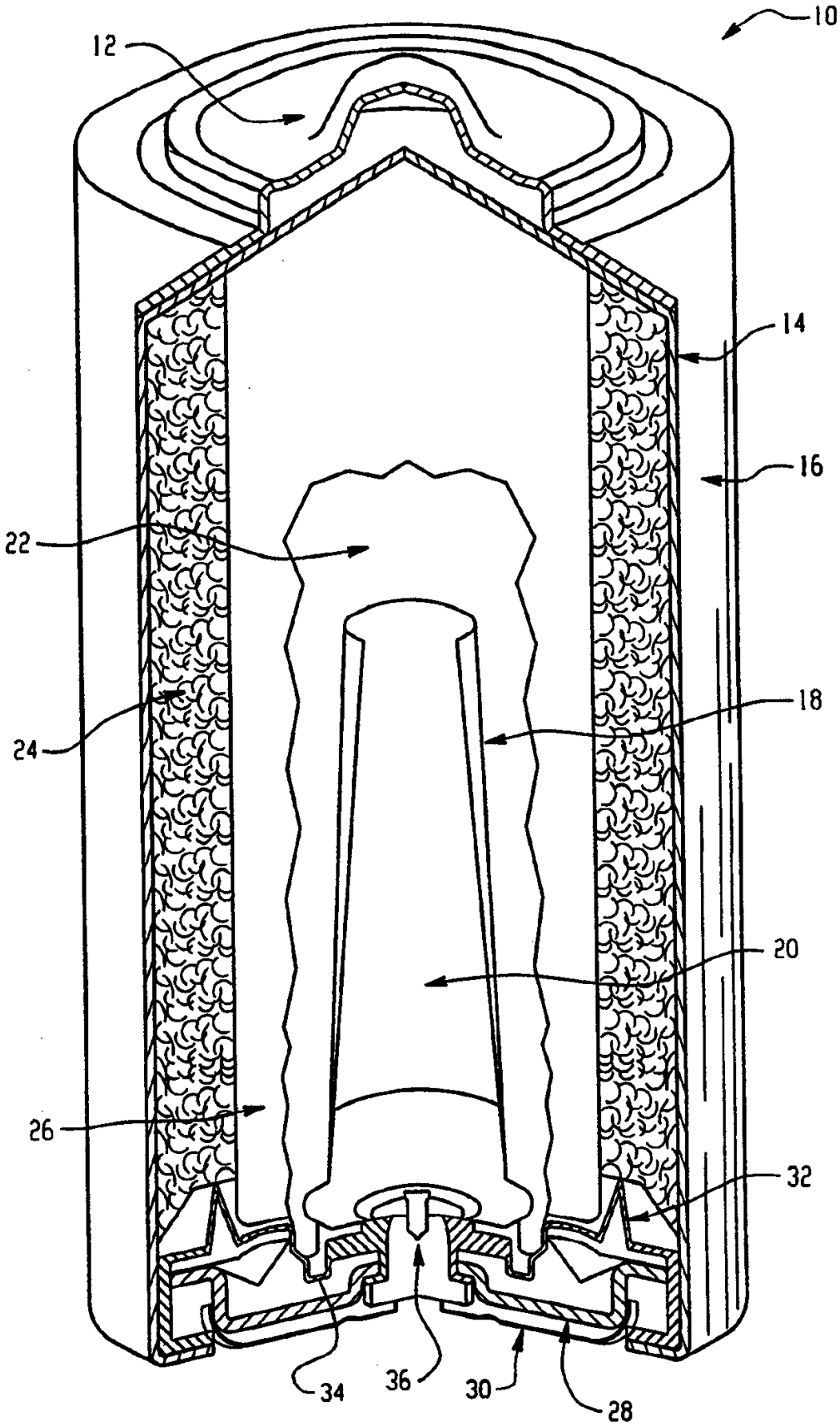


图 1

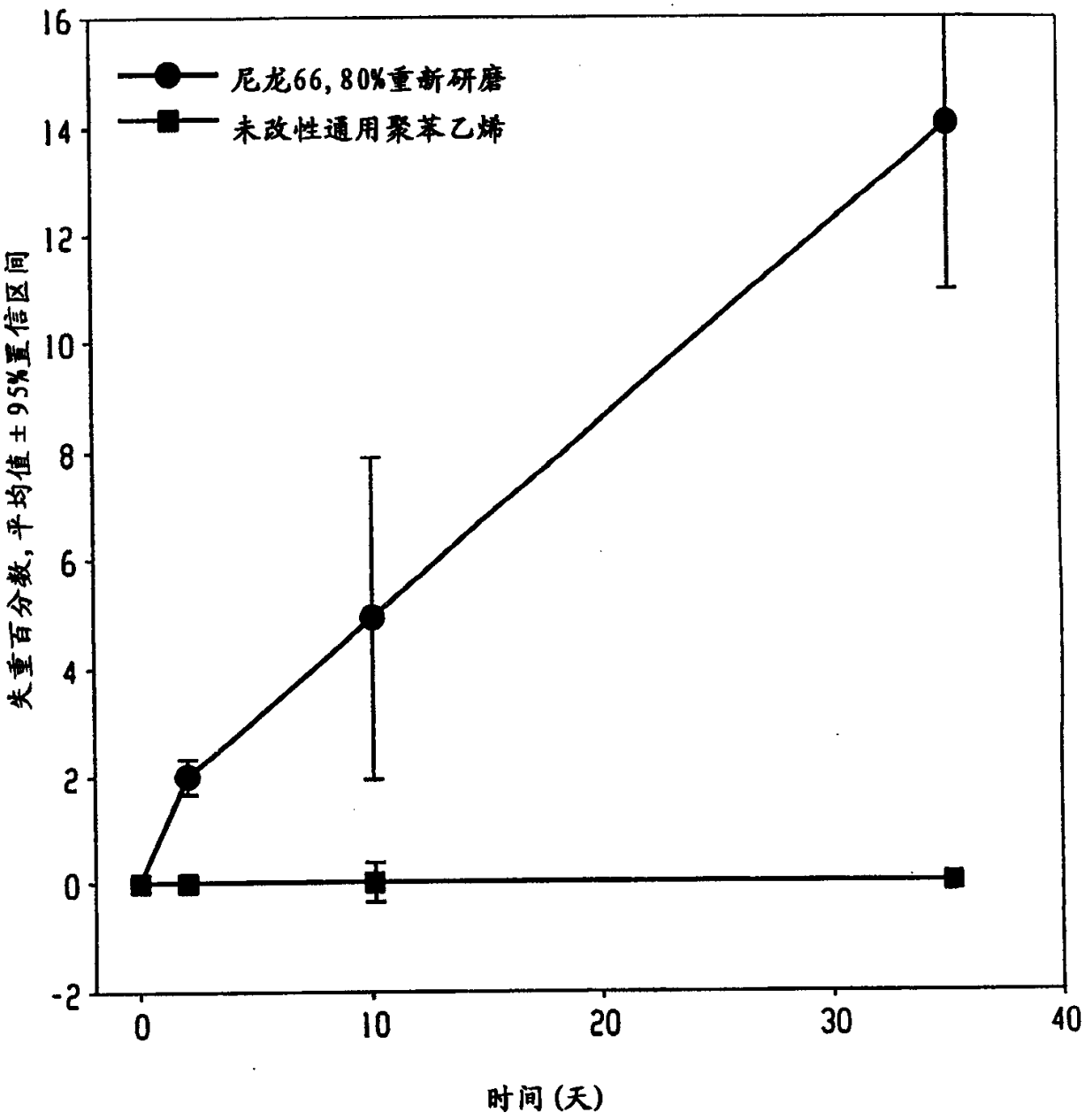

尼龙66, 80%重新研磨
未改性通用聚苯乙烯
失重百分数, 平均值±95%置信区间
时间(天)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
0
10
20
30
40

图 2

01.08.29

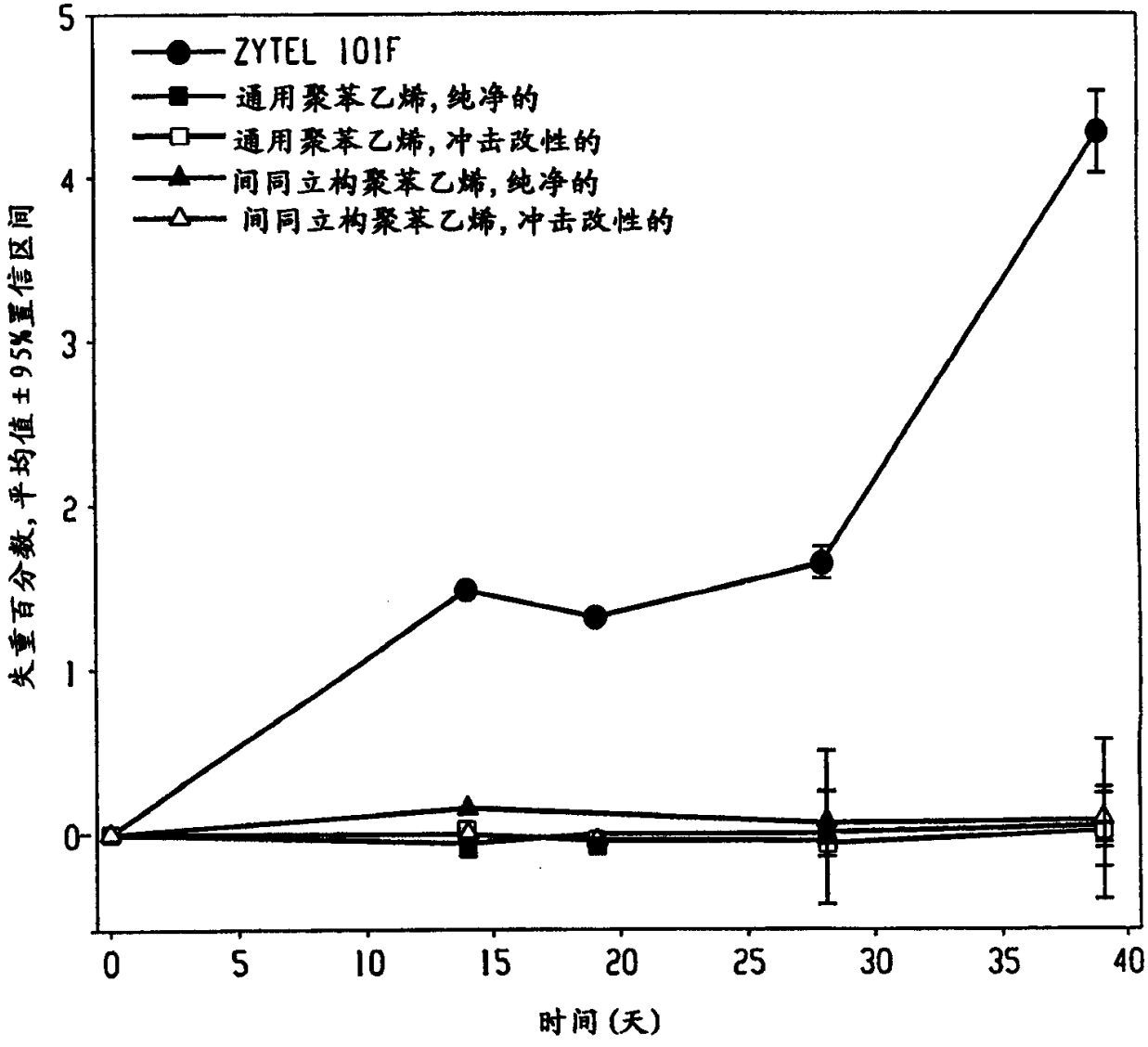

ZYTEL 101F
通用聚苯乙烯，纯净的
通用聚苯乙烯，冲击改性的
间同立构聚苯乙烯，纯净的
间同立构聚苯乙烯，冲击改性的
失重百分数，平均值±95%置信区间
时间(天)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40

图 3

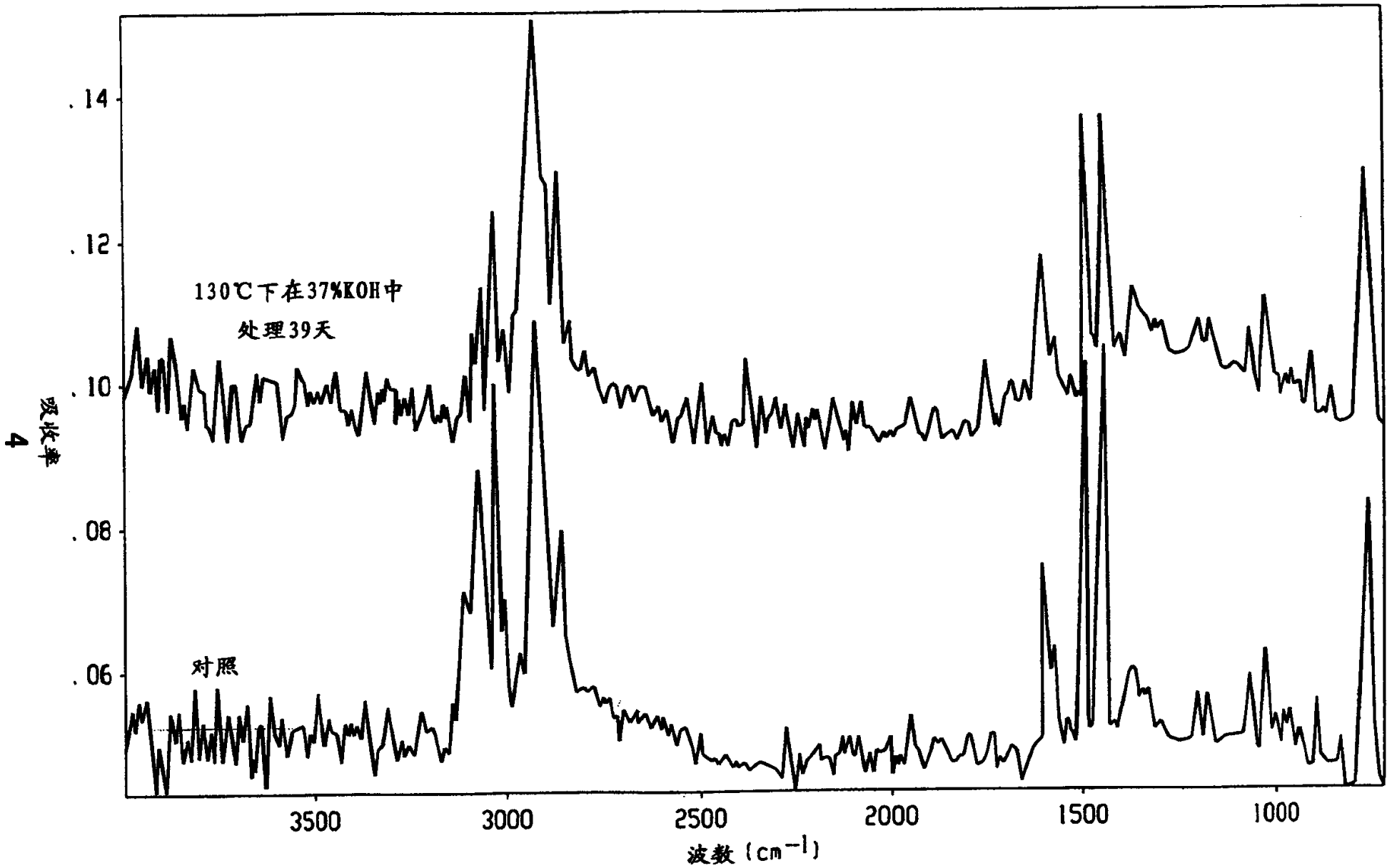

.14
.12
.10
.08
.06
吸收率
130℃下在37%KOH中
处理39天
对照
3500
3000
2500
2000
1500
1000
波数 (cm⁻¹)

图 4

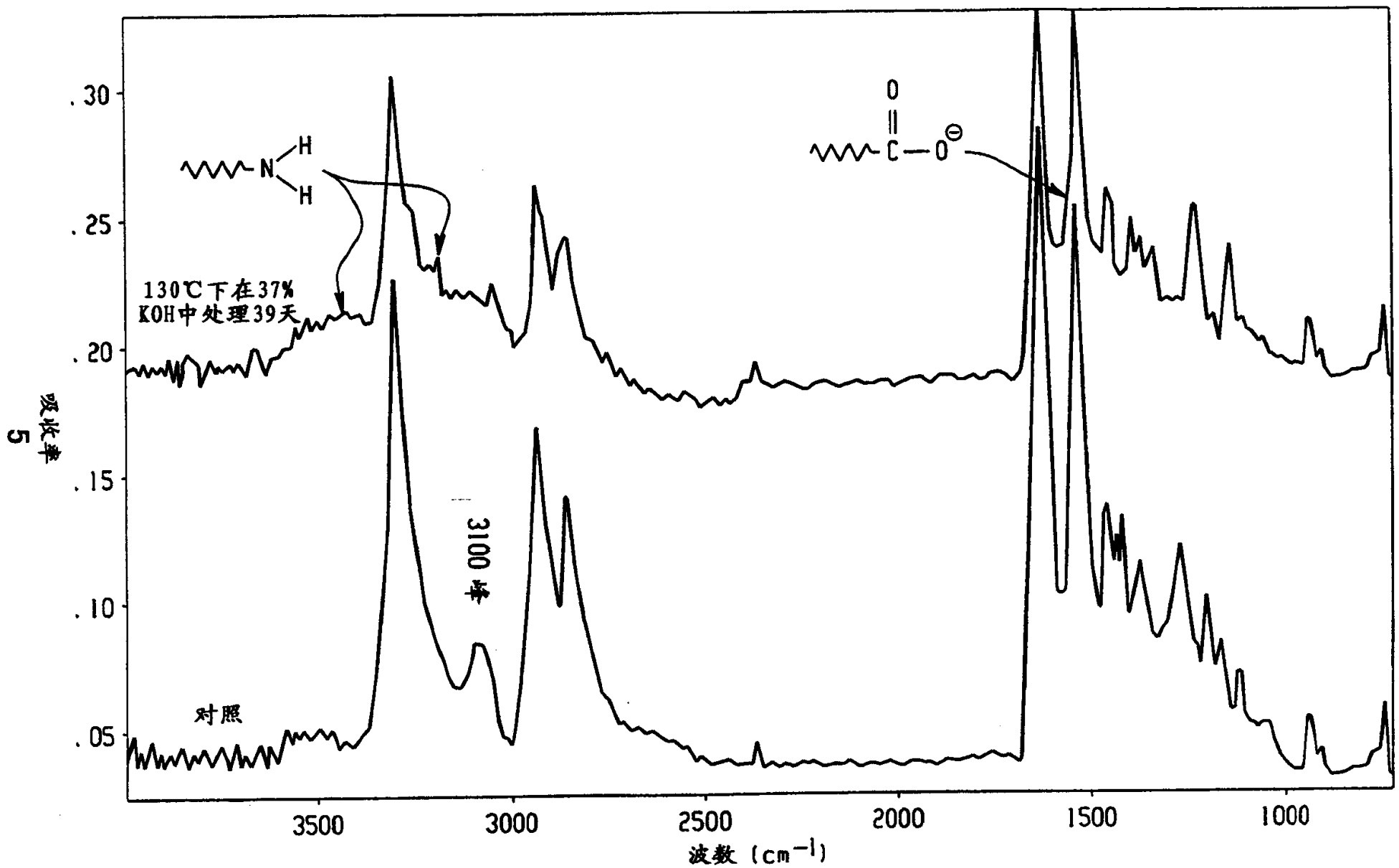

.30
.25
.20
.15
.10
.05
吸收率
5
130℃下在37%
KOH中处理39天
对照
3100 厘
3500
3000
2500
2000
1500
1000
波数 (cm⁻¹)

图 5

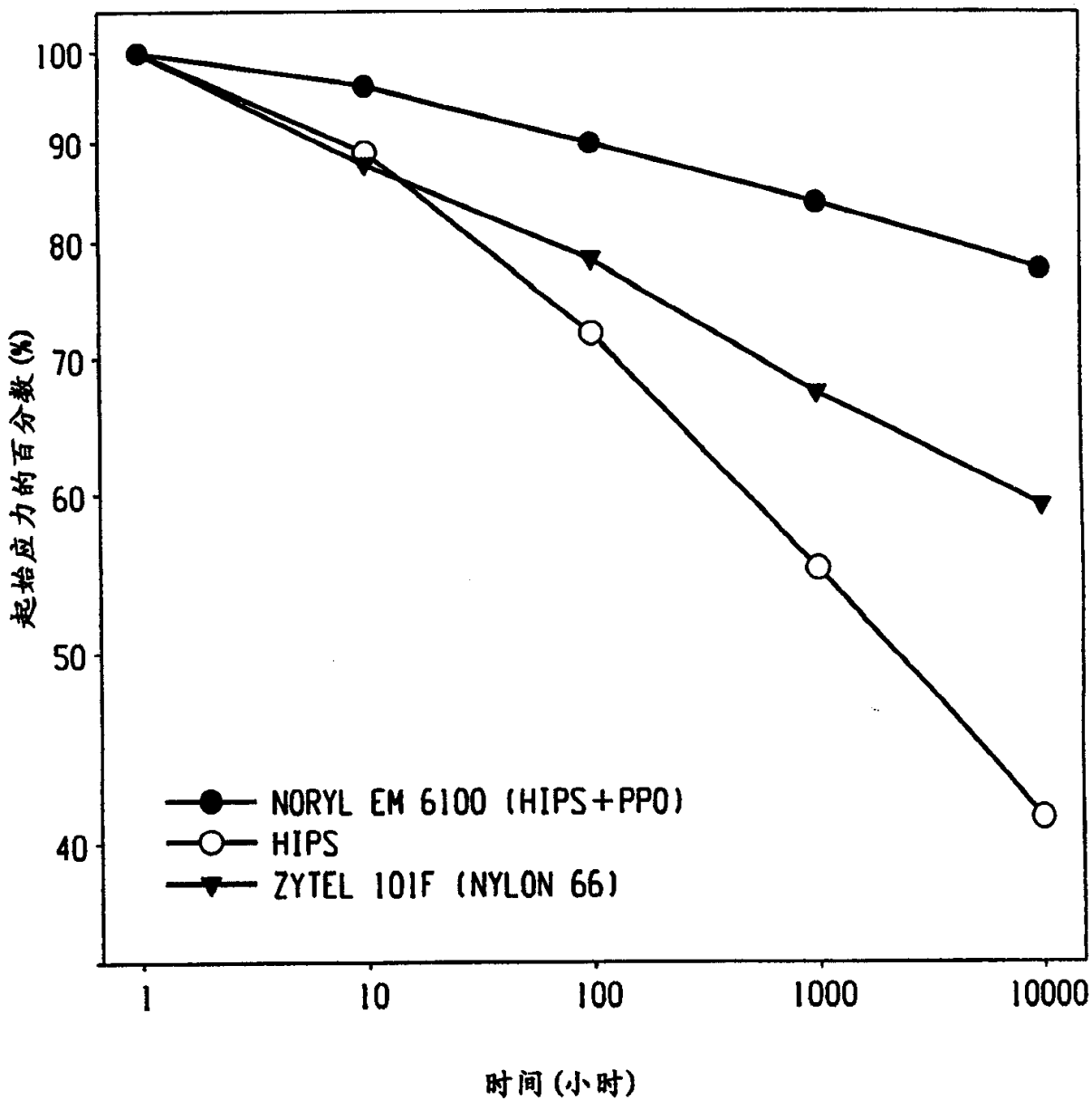

100
90
80
70
60
50
40
起始应力的百分数(%)
NORYL EM 6100 (HIPS+PPO)
HIPS
ZYTEL 101F (NYLON 66)
1
10
100
1000
10000
时间(小时)

图 6

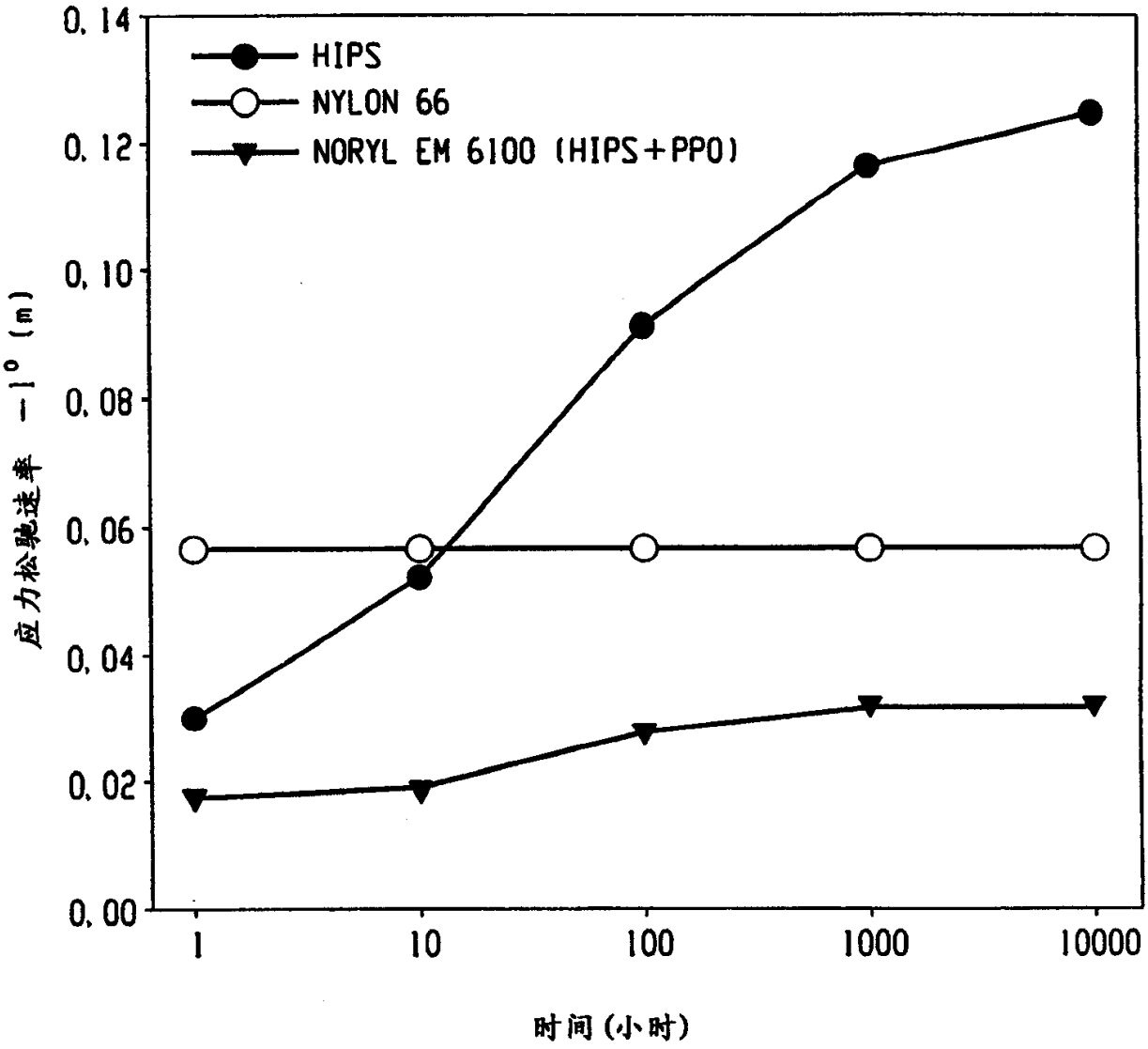

0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
HIPS
NYLON 66
NORYL EM 6100 (HIPS+PPO)
应力松弛速率 -1° (m)
1
10
100
1000
10000
时间(小时)

图 7

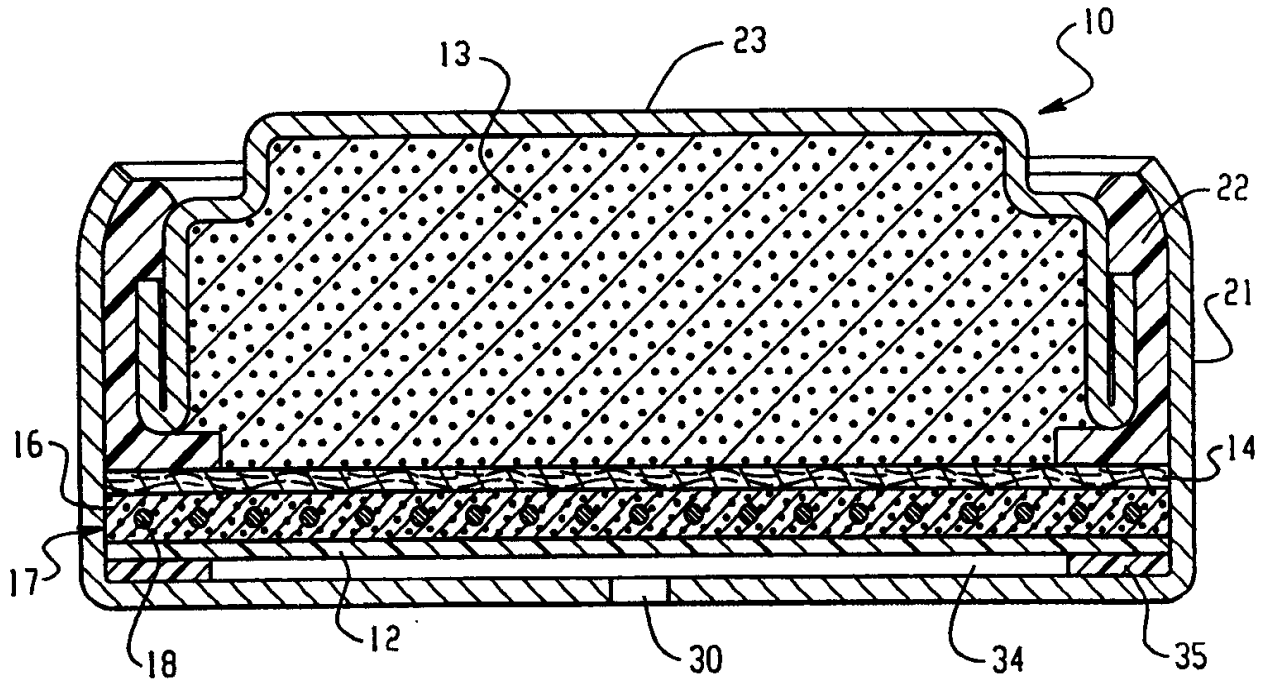


图 8

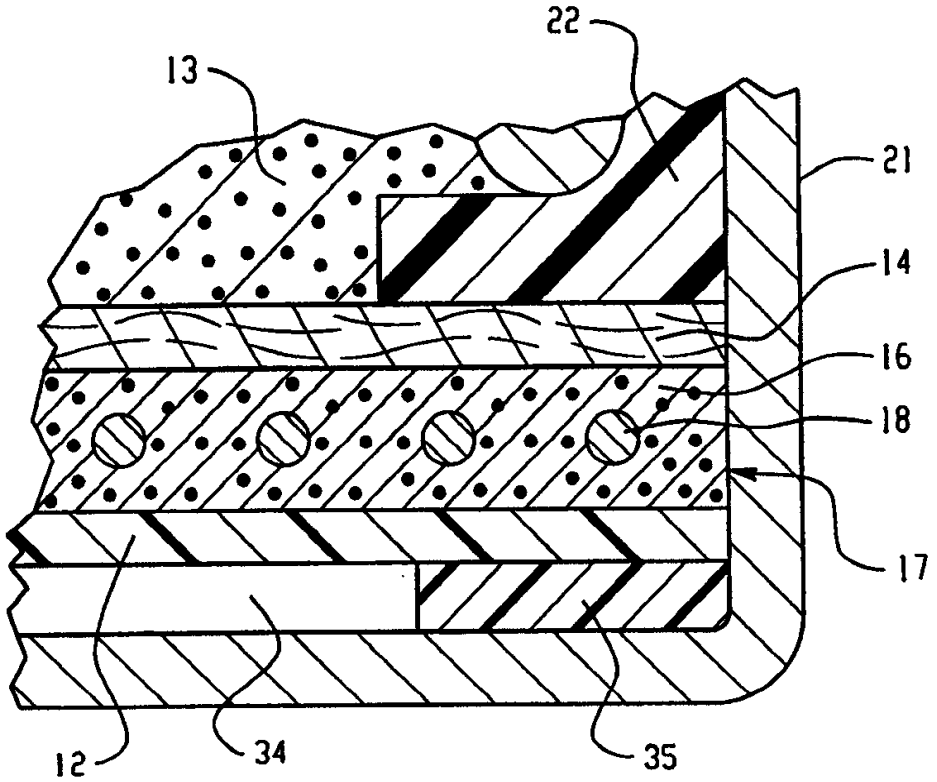


图 9