



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106947249 B

(45)授权公告日 2019.05.24

(21)申请号 201710164629.3

(22)申请日 2017.03.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106947249 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(66)本国优先权数据
201611038263.7 2016.11.23 CN

(73)专利权人 德阳九鼎智远知识产权运营有限
公司
地址 618000 四川省德阳市经济技术开发
区岷江东路136号富丽名城A栋1-16-5
号

(72)发明人 陈福彦

(74)专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理
有限公司 51214

代理人 房云

(51)Int.Cl.
C08L 77/12(2006.01)
C08K 13/06(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 3/08(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)
C08K 3/14(2006.01)
C08G 69/44(2006.01)

审查员 张旭

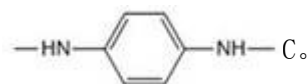
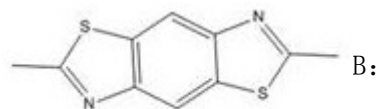
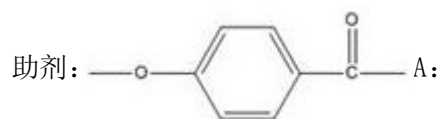
权利要求书1页 说明书5页

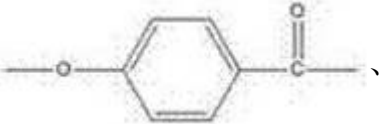
(54)发明名称

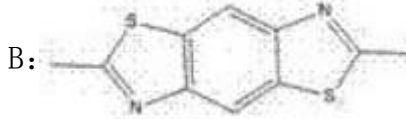

一种新能源汽车电池控温用PTC复合材料

(57)摘要

本发明公开了一种新能源汽车电池控温用PTC复合材料,属于新能源汽车领域,旨在提高电池控温性能,包括聚合物,导电材料、以及偶联剂,所述的聚合物为含有以下重复单元的树脂和



1. 一种新能源汽车电池控温用PTC复合材料,包括聚合物,导电材料、以及偶联剂,所述的聚合物为含有以下重复单元的树脂、助剂和对苯二甲酸:A: 、

B: 、C:  ;

其中所述的A、B、C三种组分在聚合物中的摩尔比为1:X:1,其中X位于1到10之间。

2. 根据权利要求1所述的新能源汽车电池控温用PTC复合材料,其特征在于,所述的X为1-3之间的任意数值。

3. 根据权利要求1所述的新能源汽车电池控温用PTC复合材料,其特征在于,所述的导电材料选自碳黑、石墨粉、铁粉、镍粉、碳化钛、碳化硅、碳化钨。

4. 根据权利要求2所述的新能源汽车电池控温用PTC复合材料,其特征在于,所述的导电材料为颗粒状,粒径为10-100nm。

5. 根据权利要求1所述的新能源汽车电池控温用PTC复合材料,其特征在于,所述的偶联剂选自 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷以及钛酸酯偶联剂。

6. 根据权利要求5所述的新能源汽车电池控温用PTC复合材料,其特征在于,所述的导电材料选自铁粉、铜粉、铝粉、镍粉。

一种新能源汽车电池控温用PTC复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及新能源车电池领域,具体来说是电池控温用的正温度系数复合材料。

背景技术

[0002] 随着我国新能源汽车销量的不断攀升,以及电池技术的不断更新。作为新能源汽车的心脏——动力电池,其使用性能也受到了越来越的关注。

[0003] 新能源车的电池一般都是由于电池组构成的,但是相对于传统的汽车,新能源车的电池温度使用有严格的限制,通常情况下最佳的充电和放电温度都在一个较窄的温度范围内,而正温度系数的加热器能够有效的控制电池温度。

[0004] 正温度系数(PTC)高分子复合材料广泛应用于计算机及其外部设备、移动电话、电池组、远程通讯和网络装备、变压器、工业控制设备、汽车及其它电子产品中,起到过电流或过温保护的作用。

[0005] PTC复合材料主要含有聚合物和导电颗粒,其特点在于该材料的电阻率在

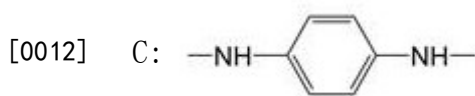
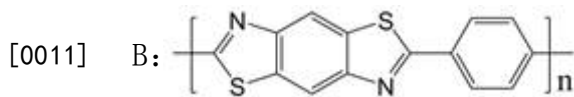
[0006] 较窄的温度范围内(聚合物玻璃化温度附近)会随着温度的升高而急剧增加,在这段较窄的温度附近可以突然增加几个甚至十几个数量级,借助于这种电阻率随温度的变化关系,该正温度系数复合材料可实现过电流或过温保护的目,NTC 现象的出现不仅使 PTC 材料的电性能发生不可逆的变化,而且在材料的使用过程中会因材料温度过高而失效,甚至起火燃烧。为克服其 NTC 效应,现有一般采用辐照交联的方式对复合材料进行处理,辐照引发材料发生交联,形成大分子网络结构,限制了导电粒子的性能的发。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于:针对上述存在的问题,提供一种性能优异的导电复合材料,能够用于新能源车的电池控温上面。

[0008] 本发明采用的技术方案如下:

[0009] 本发明公开了一种新能源汽车电池控温用PTC复合材料,包括聚合物基体、导电材料以及用于将聚合物基体和导电材料交联混合的偶联剂,所述的偶联剂,其特征在于,所述的聚合物基体包括以下结构的重复单元:



[0013] 其中所述的A、B、C三种组分在聚合物中的摩尔比为1:X:1,其中X位于1到10之间,

需要根据将A和C两种单元限制在1:1上进行单体量的选择。

[0014] 作为优选,所述的X为1-3之间的任意数值。

[0015] 其中,所述的导电材料可以选自碳黑、石墨粉、铁粉、镍粉、碳化钛、碳化硅、碳化钨,导电材料可以为片状、棒状或者颗粒状,但根据本聚合物基体的性质优选为颗粒状,粒径为10-100nm。

[0016] 做需要的偶联剂为常规的偶联剂,不需要作出额外的选择,但是实验人员在多次实验的基础上,发现 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷以及钛酸酯偶联剂相对来说具有较好的效果。

[0017] 本复合材料中聚合物的基体不同于现有的聚合物,其制备方法可以但不限于以下的方式:

[0018] 步骤1:取相应单体,和单体对苯二甲酸其中摩尔比为100:(80-120),上述两种物质的溶液,其中溶剂可以为水,也可以为其他溶剂,分别加入反应釜中,搅拌,升温至80摄氏度以上,优选为100°C-120°C,这时候停止加热,自动升温,回流,这时候加入对羟基苯甲酸和对苯二胺的单体,两者的摩尔比控制在基本相等,优选1:1,之后在100°C-120°C的温度环境下反应,每隔20分钟取一次样品进行密度测量,当密度达到1.2g/CM³的时候,反应结束,之后进行树脂的干燥、冷却、粉碎。

[0019] 步骤2:将上述树脂颗粒和填料、润滑剂、促进剂在捏合机或者混合机中混合,混合机优选,螺带式混合机,在辊压机上混炼,使得树脂进一步的缩聚,其中所述的混炼温度优选150°C-200°C之间,但是操作人员要根据实际情况进行控制,避免温度过高或者过低,混炼后冷却、碎碎,制得所需要的聚合物基体。

[0020] 用本发明公开的聚合物基本制备复合材料的方法如下:为将导电材料加入到偶联反应罐中,打开搅拌装置,搅拌使导电材料旋转,将偶联剂直接喷洒在导电材料中,控制搅拌,在90摄氏度以上,反应10分钟以上,优选15分钟,制得偶联改性过的导电材料;将上述的导电材料和聚合物基体在双螺杆挤出机中进行挤出造粒,其中进料温度设定在120摄氏度以上,优选120摄氏度,混炼时间为10分钟到50分钟,具体可以根据需要自由选择。通过本发明制备的复合材料不仅无NTC效应,而且其耐热、耐老化性能具有大幅提高。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 具体实施例1:

[0023] 复合材料的按照如下的方法制备:

[0024] 步骤1:取相应单体,和单体对苯二甲酸其中摩尔比为1:1,上述两种物质的溶液,在水溶液中,分别加入反应釜中,搅拌,升温至80摄氏度,这时候停止加热,自动升温,回流,这时候加入对羟基苯甲酸和对苯二胺的单体,两者的摩尔比为1,之后在100°C-120°C的温度环境下反应,每隔20分钟取一次样品进行密度测量,当密度达到1.2g/CM³的时候,反应结束,之后进行树脂的干燥、冷却、粉碎。

[0025] 步骤2:将上述树脂颗粒和填料、固化剂、润滑剂、促进剂在捏合机或者混合机中混合,混合机优选,螺带式混合机,在辊压机上混炼,使得树脂进一步的缩聚,其中所述的混炼温度为150℃,但是操作人员要根据实际情况进行控制,避免温度过高或者过低,混炼后冷却、破碎,制得所需要的聚合物基体。

[0026] 步骤3:为将导电材料加入到偶联反应罐中,打开搅拌装置,搅拌使导电材料旋转,将偶联剂直接喷洒在导电材料中,控制搅拌,在90摄氏度反应10分钟,制得偶联改性过的导电材料;将上述的导电材料和聚合物基体在双螺杆挤出机中进行挤出造粒,其中进料温度设定在120摄氏度,混炼时间为10分钟。

[0027] 具体实施例2:

[0028] 复合材料的按照如下的方法制备:

[0029] 步骤1:取相应单体,和单体对苯二甲酸其中摩尔比为100:120,上述两种物质的溶液,在水溶液中,分别加入反应釜中,搅拌,升温至120摄氏度,这时候停止加热,自动升温,回流,这时候加入对羟基苯甲酸和对苯二胺的单体,两者的摩尔比为1,之后在100℃-120℃的温度环境下反应,每隔20分钟取一次样品进行密度测量,当密度达到1.2g/CM³的时候,反应结束,之后进行树脂的干燥、冷却、粉碎。

[0030] 步骤2:将上述树脂颗粒和填料、润滑剂、促进剂在捏合机或者混合机中混合,混合机优选,螺带式混合机,在辊压机上混炼,使得树脂进一步的缩聚,其中所述的混炼温度为200℃,但是操作人员要根据实际情况进行控制,避免温度过高或者过低,混炼后冷却、破碎,制得所需要的聚合物基体。

[0031] 步骤3:为将导电材料加入到偶联反应罐中,打开搅拌装置,搅拌使导电材料旋转,将偶联剂直接喷洒在导电材料中,控制搅拌,在120摄氏度,反应15分钟,制得偶联改性过的导电材料;将上述的导电材料和聚合物基体在双螺杆挤出机中进行挤出造粒,其中进料温度设定在140摄氏度,混炼时间为50分钟。

[0032] 具体实施例3:

[0033] 复合材料的按照如下的方法制备:

[0034] 步骤1:取相应单体,和单体对苯二甲酸其中摩尔比为100:80,上述两种物质的溶液,在水溶液中,分别加入反应釜中,搅拌,升温至110摄氏度以上,这时候停止加热,自动升温,回流,这时候加入对羟基苯甲酸和对苯二胺的单体,两者的摩尔比为1,之后在100℃-120℃的温度环境下反应,每隔20分钟取一次样品进行密度测量,当密度达到1.2g/CM³的时候,反应结束,之后进行树脂的干燥、冷却、粉碎。

[0035] 步骤2:将上述树脂颗粒和填料、润滑剂、促进剂在捏合机或者混合机中混合,混合机优选,螺带式混合机,在辊压机上混炼,使得树脂进一步的缩聚,其中所述的混炼温度选180℃,但是操作人员要根据实际情况进行控制,避免温度过高或者过低,混炼后冷却、破碎,制得所需要的聚合物基体。

[0036] 步骤3:为将导电材料加入到偶联反应罐中,打开搅拌装置,搅拌使导电材料旋转,将偶联剂直接喷洒在导电材料中,控制搅拌,在120摄氏度,反应20分钟,制得偶联改性过的导电材料;将上述的导电材料和聚合物基体在双螺杆挤出机中进行挤出造粒,其中进料温度设定在120摄氏度以上,混炼时间为30分钟。

[0037] 具体实施例4:

[0038] 复合材料的按照如下的方法制备：

[0039] 步骤1：取相应单体，和单体对苯二甲酸其中摩尔比为100:80，上述两种物质的溶液，在水溶液中，分别加入反应釜中，搅拌，升温至110摄氏度，这时候停止加热，自动升温，回流，这时候加入对羟基苯甲酸和对苯二胺的单体，两者的摩尔比为1，之后在100℃-120℃的温度环境下反应，每隔20分钟取一次样品进行密度测量，当密度达到1.2g/CM³的时候，反应结束，之后进行树脂的干燥、冷却、粉碎。

[0040] 步骤2：将上述树脂颗粒和填料、固化剂、润滑剂、促进剂在捏合机或者混合机中混合，混合机优选，螺带式混合机，在辊压机上混炼，使得树脂进一步的缩聚，其中所述的混炼温度为150℃，但是操作人员要根据实际情况进行控制，避免温度过高或者过低，混炼后冷却、碎碎，制得所需要的聚合物基体。

[0041] 步骤3：为将导电材料加入到偶联反应罐中，打开搅拌装置，搅拌使导电材料旋转，将偶联剂直接喷洒在导电材料中，控制搅拌，在120摄氏度，反应20分钟，制得偶联改性过的导电材料；将上述的导电材料和聚合物基体在双螺杆挤出机中进行挤出造粒，其中进料温度设定在120摄氏度以上，混炼时间为40分钟。

[0042] 具体实施例5：

[0043] 复合材料的按照如下的方法制备：

[0044] 步骤1：取相应单体，和单体对苯二甲酸其中摩尔比为100:80，上述两种物质的溶液，在水溶液中，分别加入反应釜中，搅拌，升温至110摄氏度，这时候停止加热，自动升温，回流，这时候加入对羟基苯甲酸和对苯二胺的单体，两者的摩尔比为1，之后在100℃-120℃的温度环境下反应，每隔20分钟取一次样品进行密度测量，当密度达到1.2g/CM³的时候，反应结束，之后进行树脂的干燥、冷却、粉碎。

[0045] 步骤2：将上述树脂颗粒和填料、润滑剂、促进剂在捏合机或者混合机中混合，混合机优选，螺带式混合机，在辊压机上混炼，使得树脂进一步的缩聚，其中所述的混炼温度为130摄氏度，但是操作人员要根据实际情况进行控制，避免温度过高或者过低，混炼后冷却、碎碎，制得所需要的聚合物基体。

[0046] 步骤3：为将导电材料加入到偶联反应罐中，打开搅拌装置，搅拌使导电材料旋转，将偶联剂直接喷洒在导电材料中，控制搅拌，在130摄氏度，反应15分钟，制得偶联改性过的导电材料；将上述的导电材料和聚合物基体在双螺杆挤出机中进行挤出造粒，其中进料温度设定在120摄氏度以上，混炼时间为45分钟。

[0047] 具体实施例6：

[0048] 复合材料的按照如下的方法制备：

[0049] 步骤1：取相应单体，和单体对苯二甲酸其中摩尔比为100:110，上述两种物质的溶液，在水溶液中，分别加入反应釜中，搅拌，升温至80摄氏度以上，这时候停止加热，自动升温，回流，这时候加入对羟基苯甲酸和对苯二胺的单体，两者的摩尔比为1，之后在100℃-120℃的温度环境下反应，每隔20分钟取一次样品进行密度测量，当密度达到1.2g/CM³的时候，反应结束，之后进行树脂的干燥、冷却、粉碎。

[0050] 步骤2：将上述树脂颗粒和填料、润滑剂、促进剂在捏合机或者混合机中混合，混合机优选，螺带式混合机，在辊压机上混炼，使得树脂进一步的缩聚，其中所述的混炼温度为150℃，但是操作人员要根据实际情况进行控制，避免温度过高或者过低，混炼后冷却、碎

碎,制得所需要的聚合物基体。

[0051] 步骤3:为将导电材料加入到偶联反应罐中,打开搅拌装置,搅拌使导电材料旋转,将偶联剂直接喷洒在导电材料中,控制搅拌,在90摄氏度,反应10分钟,制得偶联改性过的导电材料;将上述的导电材料和聚合物基体在双螺杆挤出机中进行挤出造粒,其中进料温度设定在120摄氏度,混炼时间为10分钟。

[0052] 测量发现,实施1-6均没有NTC效应。

[0053] 实施例1-6的配方和PTC强度如下:

	偶联剂	导电材料	PTC强度
实施例1	γ -氨丙基三乙氧基硅烷	碳黑	10.1
实施例2	γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷	石墨粉	10.3
[0054] 实施例3	γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	铁粉	9.8
实施例4	N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷	镍粉	9.9
实施例5	N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷	碳化钛	10
实施例6	钛酸酯	碳化钨	11.1

[0055] 具体实施例7:

[0056] 室温内阻测试方法:室温内阻采用四探针法测定,按 GB7153 进行试验,其结果应符合规定。

[0057] PTC 强度测试方法:首先进行阻温曲线测试,将待测样品置于烘箱中,温度以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从0 $^{\circ}\text{C}$ 升至测量温度,测定电阻并转化为电阻率对数,将不同温度下与其对应电阻率 ρ 的对数值作图,采用人工描点法,得到样品的阻温曲线,阻温曲线上找到内阻最高的点 R_{max} 与室温内阻的比值即为 PTC 强度。