



(10) 授权公告号 CN 115073782 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 11

(21) 申请号 202210787641.0

C08K 3/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.05

C08K 7/24 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 王雪艳

申请公布号 CN 115073782 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 无锡桑普电器科技发展有限公司

地址 214000 江苏省无锡市无锡滨湖经济技术
开发区大通路507号

(72) 发明人 邵茗 黄晋辉 李均华

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

一种自限温电热膜的制备方法

(57) 摘要

本申请涉及电热膜制备技术领域,尤其是一种自限温电热膜的制备方法。一种自限温电热膜的制备方法,包括以下步骤:原材料预处理;将完成预处理的原材料混合均匀后进行密炼至物料呈流动态,备用;将所得的流动态物料进行挤出造粒,得粒径在1.5-2.5mm的制膜母粒,烘干,备用;所得的制膜母粒在125-160℃熔融环境下挤出得熔融料,挤出模头流出的熔融物料采用制膜工艺制得半成品膜材;所得半成品膜材采用辐照交联工艺处理后得成品电热膜。当本申请电热膜温度到达85℃,电热膜的电阻变大,加热功率急速变小,进而本申请中电热膜的加热温度限制在85℃,且具有较为持久的自限温效果、自限温稳定性好的优点。

1. 一种自限温电热膜,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一,原材料预处理;所述原材料包括PP、EVA、HDPE树脂粒料、导电填料、抗氧化剂、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌;

步骤二,将完成预处理的PP、EVA、HDPE树脂粒料与导电填料、抗氧化剂、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌混合均匀后进行密炼至物料呈流动态,备用;

步骤三,将步骤二中所得的流动态物料进行挤出造粒,得粒径在1.5-2.5mm的制膜母粒,烘干,备用;

步骤四,步骤三中所得的制膜母粒在125-160℃熔融环境下挤出得熔融料,挤出模头流出的熔融物料采用制膜工艺制得半成品膜材;

步骤五,半成品膜材采用辐照交联工艺处理后得成品电热膜;

所述步骤一中的原材料是由以下质量百分比的原料制成:35-40%的HDPE、12-18%的EVA、10-30%的导电填料、5-10%的抗氧化剂、1-5%的纳米氧化锌、0.01-0.1%的PE蜡、0.01-0.1%的硬脂酸锌、余量为PP;所述导电填料包括炭黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种;所述抗氧化剂为抗氧剂1010、抗氧剂1024、抗氧化剂626、抗氧化剂2246A。

2. 根据权利要求1所述的一种自限温电热膜的制备方法,其特征在于:所述步骤二中密炼温度控制在158-161℃,密炼时间控制在290-315s。

3. 根据权利要求2所述的一种自限温电热膜的制备方法,其特征在于:所述步骤二中密炼温度控制在160℃,密炼时间控制在300s。

4. 根据权利要求1所述的一种自限温电热膜的制备方法,其特征在于:所述步骤五中的辐照交联工艺的具体操作方法为:将半成品膜材置于电子辐照交联设备中,以钴为放射源,电子枪发射低能电子束,经加速器将能量提高到8-12MeV后输出,直接照射在加速器下的半成品膜材表面,辐照剂量控制在10-15Mrad,交联处理时间控制在10-20s。

5. 根据权利要求4所述的一种自限温电热膜的制备方法,其特征在于:所述步骤五中的辐照交联工艺的具体操作方法为:将半成品膜材置于电子辐照交联设备中,以钴为放射源,电子枪发射低能电子束,经加速器将能量提高到10MeV后输出,直接照射在加速器下的半成品膜材表面,辐照剂量控制在12Mrad,交联处理时间控制在12-15s。

6. 根据权利要求1所述的一种自限温电热膜的制备方法,其特征在于:所述步骤四具体操作如下,将步骤三中所得的制膜母粒加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的四个温度区间如下:第一温区加热温度125-136℃、第二温区加热温度136-148℃、第三温区加热温度148-160℃、第四温区加热温度160℃,挤出模头温度160℃,使得制膜母粒在125-160℃熔融环境下挤出得熔融料,双螺杆挤出机的挤出模头中流出的熔融物料采用制膜工艺制得半成品膜材。

7. 根据权利要求6所述的一种自限温电热膜的制备方法,其特征在于:所述制膜工艺为压延制膜工艺、流延制膜工艺、吹塑制膜工艺中的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种自限温电热膜的制备方法,其特征在于:所述步骤一中的原材料是由以下质量百分比的原料制成:35-40%的HDPE、12-18%的EVA、10-30%的导电填料、5-10%的抗氧化剂、1-5%的纳米氧化锌、0.01-0.1%的PE蜡、0.01-0.1%的硬脂酸锌、0.05-0.2%的硅油、余量为PP;所述导电填料包括炭黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。

一种自限温电热膜的制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及电热膜制备技术领域,尤其是涉及一种自限温电热膜的制备方法。

背景技术

[0002] 电热膜相较于常规的电热器件具有环保、节能、安全、轻量化的优点,因此,电热膜的发展潜力巨大,逐渐成为了现代先进电热器件的发展新趋势。电热膜其环保、节能、安全、轻量化的优点,使得其在电子电器、军事、汽车动力电池、取暖设备等领域有着巨大的应用潜力。

[0003] 相关技术中的一种电热膜,如专利CN114051290A-一种自限温加热膜的制作方法,包括以下步骤:

[0004] 1) 将金属箔贴附在所述第一绝缘膜上,采用蚀刻工艺将金属箔蚀刻成带有孔洞的插指电极,对蚀刻后的电极进行粗化处理;

[0005] 2) 采用油墨涂覆或吹膜热压合的方式将PTC膜层带有电极的第一绝缘膜上;

[0006] 3) 在插指电极上焊接导线;

[0007] 4) 在PTC膜层一侧贴附第二绝缘膜层,得到用于锂电池组的加热膜。所述PTC膜层为导电阻燃膜层,TC膜层包括高分子基材、导电填料;所述聚合物基材包括聚六氟丙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、氯醋树脂、聚氧乙烯、苯氧树脂中的一种或其混合物,所述导电填料为氟掺杂石墨烯、聚氟苯胺修饰石墨烯、金属碳化物颗粒、金属硼化物颗粒中的一种。

[0008] 针对相关技术中的电热膜,申请人发现存以下问题:虽然有一定的自限温的效果,但是随着PTC膜使用时间的延长,PTC膜自限温的效果会持续衰减,直到失去自限温的效果,成为恒功率加热膜。综上所述,相关技术中的电热膜存在自限温稳定性偏差,市场推广应用潜力较低的问题。

发明内容

[0009] 为了解决相关技术中的电热膜存在自限温稳定性偏差,市场推广应用潜力较低的问题,本申请提供了一种自限温电热膜的制备方法。

[0010] 本申请提供的一种自限温电热膜的制备方法,是通过以下技术方案得以实现的:

[0011] 一种自限温电热膜的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤一,原材料预处理;所述原材料包括PP、EVA、HDPE树脂粒料、导电填料、抗氧化剂、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌;

[0013] 步骤二,将完成预处理的PP、EVA、HDPE树脂粒料与导电填料、抗氧化剂、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌混合均匀后进行密炼至物料呈流动态,备用;

[0014] 步骤三,将步骤二所得的流动态物料进行挤出造粒,得粒径在1.5-2.5mm的制膜母粒,烘干,备用;

[0015] 步骤四,步骤三所得的制膜母粒在125-160℃熔融环境下挤出得熔融料,挤出模头流出的熔融物料采用制膜工艺制得半成品膜材;

[0016] 步骤五,半成品膜材采用辐照交联工艺处理后得成品电热膜。

[0017] 本申请的工艺稳定性好,生产工艺可控性强,生产操作难度低,可实现现代化工艺批量生产,同批次下所制备的自限温电热膜的质量稳定性好,推动市场技术迭代革新,且可国产替代日本进口,打破国外技术的垄断。

[0018] 本申请采用PP树脂、EVA树脂、HDPE树脂控制所得薄膜的膨胀系数且结合本申请中导电填料、抗氧化剂、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌赋予了所得自限温电热膜较好的耐候性、导电性、抗老化、抗紫外性能,且采用了辐照交联工艺处理,使得所得制备的成品自限温电热膜不仅改善整体的力学性能、耐候性、导电性、阻燃性能,而且对自限温持久效果和自限温稳定性较好有改善作用。当本申请电热膜温度到达85℃,电热膜的电阻变大,加热功率急速变小,进而本申请中电热膜的加热温度限制在85℃,赋予了本申请较为持久的自限温效果、自限温稳定性好的优点。

[0019] 优选的,所述步骤二中密炼温度控制在158-161℃,密炼时间控制在290-315s。

[0020] 本申请中的密炼是关键步骤,密炼所得物料的好坏直接影响后续是否能造粒。本申请中通过无数次的试验调整结合调整氧化剂种类和组成,最终寻找到了较佳的密炼工艺参数,使得原材料可充分混合均匀且后续造粒工段中挤出的条状物料表面光滑,不易出现“卡粉”、“粉料聚团”的现象,保证了本申请所得制膜母粒的质量,进而保证本申请整体的质量。

[0021] 优选的,所述步骤二中密炼温度控制在160℃,密炼时间控制在300s。

[0022] 本申请中的密炼是关键步骤,密炼所得物料的好坏直接影响后续是否能造粒。申请中通过无数次的试验调整结合调整氧化剂种类和组成,最终寻找到了最佳的密炼工艺参数。在密炼温度控制在160℃,密炼时间控制在300s下,原材料可充分混合均匀且后续造粒工段中挤出的条状物料表面光滑,所得制膜母粒的质量优良,有效保证同批次下制膜母粒的质量,本申请的工艺稳定性好,生产工艺可控性强,进而保证同批次下所制备的自限温电热膜的质量。

[0023] 优选的,所述步骤五中的辐照交联工艺的具体操作方法为:将半成品膜材置于电子辐照交联设备中,以钴为放射源,电子枪发射低能电子束,经加速器将能量提高到8-12MeV后输出,直接照射在加速器下的半成品膜材表面,辐照剂量控制在10-15Mrad,交联处理时间控制在10-20s。

[0024] 通过辐照交联工艺处理半成品膜材,使得最终所得制备的成品自限温电热膜不仅在力学性能、耐候性、导电性、阻燃性能上有了较为明显的改善,而且对成品自限温电热膜的自限温持久效果和自限温稳定性较好有改进作用。

[0025] 优选的,所述步骤五中的辐照交联工艺的具体操作方法为:将半成品膜材置于电子辐照交联设备中,以钴为放射源,电子枪发射低能电子束,经加速器将能量提高到10MeV后输出,直接照射在加速器下的半成品膜材表面,辐照剂量控制在12Mrad,交联处理时间控制在12-15s。

[0026] 通过辐照交联工艺参数进一步保证所制备的成品自限温电热膜质量。本申请采用辐照交联技术,辐照交联过程中电子加速器生产的高能电子束,作用在聚合物内部,使聚合物的分子结构发生变化,由原来的线性大分子变成不溶不熔的三维网状结构,从而使材料具有特殊的耐热性、耐化学性、耐辐射性、高阻燃性和高强度性。

[0027] 优选的,所述步骤四具体操作如下,将步骤三中所得的制膜母粒加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的四个温度区间如下:第一温区加热温度125-136℃、第二温区加热温度136-148℃、第三温区加热温度148-160℃、第四温区加热温度160℃,挤出模头温度160℃,使得制膜母粒在125-160℃熔融环境下挤出得熔融料,双螺杆挤出机的挤出模头中流出的熔融物料采用制膜工艺制得半成品膜材。

[0028] 通过优化双螺杆挤出机的挤出温度,保证所得熔融物料可采用制膜工艺制得半成品膜材,使得本申请的工艺控制性较强,保证同批次产品的质量。双螺杆挤出机的四个温度区间作为制膜工艺的关键要素是通过多次试验探索所得稳定工艺参数,未处于该温度区间下的加工参数,无法制备得到具有稳定自限温效果的电热膜。

[0029] 优选的,所述制膜工艺为压延制膜工艺、流延制膜工艺、吹塑制膜工艺中的一种。

[0030] 本申请可采用常规技术制膜,保证了本申请可工业化批量生产。

[0031] 优选的,所述步骤一中的原材料是由以下质量百分比的原料制成:35-40%的HDPE、12-18%的EVA、10-30%的导电填料、5-10%的抗氧化剂、1-5%的纳米氧化锌、0.01-0.1%的PE蜡、0.01-0.1%的硬脂酸锌、余量为PP;所述导电填料包括炭黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种通过优化导电填料的组成可实现有效且快速精确控制所得自限温电热膜的比电阻和电导率,满足客户的不同要求。

[0032] 优选的,所述步骤一中的原材料是由以下质量百分比的原料制成:35-40%的HDPE、12-18%的EVA、10-30%的导电填料、5-10%的抗氧化剂、1-5%的纳米氧化锌、0.01-0.1%的PE蜡、0.01-0.1%的硬脂酸锌、0.05-0.2%的硅油、余量为PP;所述导电填料包括炭黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。

[0033] 通过优化导电填料的组成可实现有效且快速精确控制所得自限温电热膜的比电阻和电导率,满足客户的不同要求(非标定制需求)。此外,硅油的添加可最终所得自限温电热膜的表面平整度和光洁度,进而改善本申请所得自限温电热膜的质量。

[0034] 优选的,所述抗氧化剂为抗氧剂1010、抗氧剂1024、抗氧剂1800、抗氧剂3600、抗氧剂CA、抗氧剂626、抗氧剂2246A中的至少三种。

[0035] 通过采用上述技术方案,采用复配组合的抗氧化剂可保证在密炼工段所得物料中粉料充分混合均匀且树脂不易被老化破坏,进而保证本申请最终产品的质量,即复配组合的抗氧化剂保证密炼工段的前提条件。此外,复配组合的抗氧化剂在挤出工段树脂起着重要的作用,不仅使得物料中的树脂原料不易出现热氧破碎,保证所得自限温电热膜的质量,降低生产难度,而且可有效保证所制备的自限温电热成品膜的耐候性、抗氧化性和抗紫外性能。

[0036] 综上所述,本申请具有以下优点:

[0037] 1、当本申请电热膜温度到达85℃,电热膜的电阻变大,加热功率急速变小,进而本申请中电热膜的加热温度限制在85℃,且具有较为持久的自限温效果、自限温稳定性好的优点。

[0038] 2、本申请的制备方法相对简单,工艺参数可控性好,工业化生产难度低,便于工业化大批量生产,易于快速推广市场,推动市场技术迭代革新,实现国产替代进口,打破国外技术的垄断。

具体实施方式

[0039] 以下结合对比比例和实施例对本申请作进一步详细说明。

[0040] 实施例

[0041] 实施例1

[0042] 自限温电热膜的制备原材料的配料如下：

[0043] 600g的HDPE树脂(美国陶氏DGDC-2100NT 7)、225g的EVA树脂(美国杜邦3124)、225g的PP树脂(扬子石化PPB-M0)、225g的炭黑(AC80,CAS:1333-84-6)、45g的石墨烯(筛上物粒度20um筛下物粒度7-12um,膨胀度50-350倍,品牌翔昭)、75g的纳米氧化锌(CAS:1314-13-2)、30g的抗氧剂1010、22.5g的抗氧剂1024、22.8g的抗氧化剂626、27g的抗氧化剂2246A、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌。

[0044] 一种自限温电热膜的制备方法,包括以下步骤:

[0045] 步骤一,原材料的预处理:

[0046] 600g的HDPE树脂、225g的EVA树脂、225g的PP树脂分别置于80℃下进行6h的烘干处理,备用;

[0047] 225g的炭黑、45g的石墨烯、75g的纳米氧化锌、30g的抗氧剂1010、22.5g的抗氧剂1024、22.8g的抗氧化剂626、27g的抗氧化剂2246A、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌计量准确,备用;

[0048] 步骤二,按配比计量步骤一中完成烘干的PP、EVA、HDPE树脂粒料与步骤一中计量准确的炭黑、石墨烯、抗氧剂1010、抗氧剂1024、抗氧剂1800、抗氧化剂3600、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌置于高速分散釜中以400rpm混合分散30min,混合均匀后的物料置于密炼机中进行密炼,密炼条件160℃,密炼时间控制在300s,取出密炼机中的物料,所得物料呈流动态,将其过500目的筛网,过筛后的筛网上无颗粒物残留,得合格的造粒用物料;

[0049] 步骤三,将步骤二中所得的流动态的造粒用物料置于造粒机中,进行挤出造粒,得粒径在2.0-2.2mm制膜母粒,所得置于80℃下烘干2h,备用;

[0050] 步骤四,将步骤三中制膜母粒置于双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机分为四个温度区间,第一温区加热温度125-136℃、第二温区加热温度136-148℃、第三温区加热温度148-160℃、第四温区加热温度160℃,挤出模头温度160℃,使得制膜母粒在125-160℃熔融环境下挤出得熔融料,双螺杆挤出机的挤出模头中流出的熔融物料采用流延工艺制得厚度为15微米的半成品膜材;

[0051] 步骤五,步骤四中所得半成品膜材采用辐照交联工艺处理,具体操作方法为:将半成品膜材置于电子辐照交联设备中,以钴为放射源,电子枪发射低能电子束,经加速器将能量提高到10MeV后输出,直接照射在加速器下的半成品膜材表面,辐照剂量控制在12Mrad,交联处理时间控制在12s,得成品自限温电热膜。

[0052] 实施例2

[0053] 实施例2与实施例1的区别在于:

[0054] 自限温电热膜的制备原材料的配料如下:525g的HDPE树脂、225g的EVA树脂、195g的PP树脂、375g的炭黑、75g的纳米氧化锌、30g的抗氧剂1010、22.5g的抗氧剂1024、22.8g的抗氧化剂626、27g的抗氧化剂2246A、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌。

[0055] 实施例3

[0056] 实施例3与实施例1的区别在于：

[0057] 自限温电热膜的制备原材料的配料如下：600g的HDPE树脂、225g的EVA树脂、225g的PP树脂、225g的炭黑、45g的石墨烯、75g的纳米氧化锌、30g的抗氧剂1010、22.5g的抗氧剂1024、22.8g的抗氧化剂626、27g的抗氧化剂2246A、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌、1.2g的硅油。

[0058] 实施例4

[0059] 实施例4与实施例1的区别在于：

[0060] 自限温电热膜的制备原材料的配料如下：600g的HDPE树脂、225g的EVA树脂、300g的PP树脂、150g的炭黑、30g的石墨烯、15g的碳纳米管（单壁碳纳米管SWCNTsAM-C6-067-1）、75g的纳米氧化锌、30g的抗氧剂1010、22.5g的抗氧剂1024、22.8g的抗氧化剂626、27g的抗氧化剂2246A、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌。

[0061] 实施例5

[0062] 实施例5与实施例1的区别在于：

[0063] 步骤二，按配比计量步骤一中完成烘干的PP、EVA、HDPE树脂粒料与步骤一中计量准确的炭黑、石墨烯、抗氧剂1010、抗氧剂1024、抗氧剂1800、抗氧化剂3600、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌置于高速分散釜中以400rpm混合分散30min，混合均匀后的物料置于密炼机中进行密炼，密炼条件158℃，密炼时间控制在315s，取出密炼机中的物料，所得物料呈流动态，将其过500目的筛网，过筛后的筛网上无颗粒物残留，得合格的造粒用物料。

[0064] 实施例6

[0065] 实施例6与实施例1的区别在于：

[0066] 步骤二，按配比计量步骤一中完成烘干的PP、EVA、HDPE树脂粒料与步骤一中计量准确的炭黑、石墨烯、抗氧剂1010、抗氧剂1024、抗氧剂1800、抗氧化剂3600、纳米氧化锌、PE蜡、硬脂酸锌置于高速分散釜中以400rpm混合分散30min，混合均匀后的物料置于密炼机中进行密炼，密炼条件161℃，密炼时间控制在290s，取出密炼机中的物料，所得物料呈流动态，将其过500目的筛网，过筛后的筛网上无颗粒物残留，得合格的造粒用物料。

[0067] 实施例7

[0068] 实施例7与实施例1的区别在于：

[0069] 步骤五中的辐照交联工艺的具体操作方法为：将半成品膜材置于电子辐照交联设备中，以钴为放射源，电子枪发射低能电子束，经加速器将能量提高到12MeV后输出，直接照射在加速器下的半成品膜材表面，辐照剂量控制在15Mrad，交联处理时间控制在10s。

[0070] 实施例8

[0071] 实施例8与实施例1的区别在于：

[0072] 步骤五中的辐照交联工艺的具体操作方法为：将半成品膜材置于电子辐照交联设备中，以钴为放射源，电子枪发射低能电子束，经加速器将能量提高到8MeV后输出，直接照射在加速器下的半成品膜材表面，辐照剂量控制在10Mrad，交联处理时间控制在20s。

[0073] 对比例

[0074] 对比例1

[0075] 一种自限温发热体是由以下原料制备而成：68%的高密度聚乙烯、3%的纳米镍粉、0.3%的石墨烯、15%的纳米导电碳黑粉、13.7%的粒子状高分子聚合物。粒子状高分子

聚合物由热固性塑料制成,粒子状高分子聚合物由酚醛树脂(CAS:9003-35-4)和聚氨酯树脂(CAS:615-005-00-9)。粒子状高分子聚合物的膨胀率应当为 $40-60 \times 10^{-6} \text{m/mk}$ 。

[0076] 一种自限温发热体的制造方法,其包括如下步骤:

[0077] STEP101:按比例提供高密度聚乙烯,纳米镍粉,石墨烯,纳米导电碳黑粉,并将其放入高精度混料机进行充分搅拌混合;

[0078] STEP102:按比例提供粒子状高分子聚合物,进行再次搅拌混合;

[0079] STEP103:将混合好的高密度聚乙烯,纳米镍粉,石墨烯,纳米导电碳黑粉、粒子状高分子聚合物倒入所述流延机以制成自限温发热膜,膜厚 $15 \mu\text{m}$ 。

[0080] 对比例2

[0081] 对比例2与实施例1的区别在:未进行辐照交联工艺处理。

[0082] 对比例3

[0083] 对比例3与实施例1的区别在:

[0084] 自限温电热膜的制备原材料的配料如下:600g的HDPE树脂、225g的EVA树脂、225g的PP树脂、225g的炭黑、45g的石墨烯、75g的纳米氧化锌、102.3g的抗氧剂1010、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌。

[0085] 对比例4

[0086] 对比例4与实施例1的区别在:自限温电热膜的制备原材料的配料如下:600g的HDPE树脂、225g的EVA树脂、225g的PP树脂、225g的炭黑、45g的石墨烯、75g的纳米氧化锌、60g的抗氧剂1010、42.3g的抗氧剂1024、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌。

[0087] 对比例5

[0088] 对比例5与实施例1的区别在:

[0089] 自限温电热膜的制备原材料的配料如下:600g的HDPE树脂、225g的EVA树脂、225g的PP树脂、225g的炭黑、45g的石墨烯、75g的纳米氧化锌、45g的抗氧剂1010、37.5g的抗氧剂1024、19.8g的抗氧化剂626、1.2g的PE蜡、1.5g硬脂酸锌。

[0090] 性能检测试验

[0091] 检测方法/试验方法

[0092] 测试样品的制备,本申请中制备的自限温电热膜上下表面热压复合聚酰亚胺膜材,膜材厚度控制为50微米,自限温电热膜厚度控制为15微米,测试样品的尺寸控制在 $400\text{mm} \times 300\text{mm}$ 。

[0093] 1、功率测试:采用德国GMC-I七通道功率测定仪进行测试。

[0094] 2、电阻测试:采用日本日置HIOKI电阻测试仪进行测试。

[0095] 3、耐老化测试:持续通电7天和14天,采用日本日置HIOKI电阻测试仪和德国GMC-I七通道功率测定仪进行测试电阻和功率。

[0096] 数据分析

[0097] 表1是是实施例1-8和对比例1-5的检测参数

[0098]

	常温测试，26℃		耐老化测试（常温，26℃）			
	稳定功率 W	电阻 Ω	7d 电阻 Ω	7d 稳定功率 W	14d 电阻 Ω	14d 稳定功率 W
实施例 1	40.15	507	509	39.99	513	39.67
实施例 2	43.65	469	479	41.66	492	39.61
实施例 3	40.30	508	512	39.86	514	39.45
实施例 4	41.68	491	495	40.31	499	40.05
实施例 5	40.32	508	510	39.73	513	39.12
实施例 6	40.14	510	513	39.72	517	39.21
实施例 7	40.00	512	514	39.49	517	38.98
实施例 8	40.55	505	506	40.42	510	40.23
对比例 1	63.33	321	326	60.68	334	58.86
对比例 2	36.43	562	581	34.45	594	31.62
对比例 3	40.22	509	516	38.67	529	37.75
对比例 4	40.30	508	515	39.05	527	38.39
对比例 5	40.06	511	516	39.37	526	38.92

[0099] 表2是是实施例1-8和对比例1、5-6的检测参数

[0100]

	测试环境	电阻 Ω	稳定功率 W	温感线温度(℃)
--	------	------	--------	----------

[0101]

实施例 1	26℃	507	—	—		
	10℃	457	52.1	59	53	54
	-10℃	415	65.9	44	52	53
	-40℃	373	84.2	41	32	40
实施例 2	26℃	469	—	—		
	10℃	423	56.2	56	59	52
	-10℃	384	71.2	52	47	54
	-40℃	345	90.8	42	33	42
实施例 3	26℃	508	—	—		
	10℃	458	51.9	54	52	58
	-10℃	416	65.8	51	42	52
	-40℃	374	83.8	39	40	31
实施例 4	26℃	491	—	—		
	10℃	442	53.7	59	52	55
	-10℃	402	68.0	53	53	43
	-40℃	361	86.7	33	41	41
实施例 5	26℃	508	—	—		
	10℃	459	51.7	52	58	54
	-10℃	418	65.5	51	51	53
	-40℃	376	83.6	41	32	40
实施例 6	26℃	510	—	—		
	10℃	459	51.7	58	53	52
	-10℃	418	65.5	53	51	43
	-40℃	375	83.5	31	40	40
实施例 7	26℃	512	—	—		
	10℃	461	51.5	52	59	53
	-10℃	419	65.3	52	43	52
	-40℃	376	83.2	31	40	41
实施例 8	26℃	505	—	—		
	10℃	455	53.1	60	52	54
	-10℃	413	66.7	52	45	53
	-40℃	370	85.2	33	42	41
对比例 1	26℃	321	—	—		
	10℃	291	81.5	57	61	56
	-10℃	267	99.7	47	54	55
	-40℃	247	123.1	45	37	45
对比例 2	26℃	562	—	—		
	10℃	507	46.9	57	51	50
	-10℃	460	59.5	42	50	49
	-40℃	413	75.8	40	31	39

[0102] 结合实施例1-8和对比例1-5并结合表1-2可以看出,采用抗氧剂1010、抗氧剂1024、抗氧化剂626、抗氧化剂2246A复配制备的自限温电发热膜,持续通电7天和14天后的电阻和功率变化相对较小,自限温稳定性效果相对较优,赋予了本申请较长的使用寿命长、

抗老化性能。

[0103] 结合实施例1-8和对比例1-5并结合表1-2可以看出,导电填料包括炭黑搭配石墨烯或者搭配石墨烯、碳纳米管的添加方式,所制备的自限温电发热膜可有效调节自限温电发热膜的电阻和导电率,进而调整树脂的占比,改进自限温效果,进而可更好的满足客户的实际需求。

[0104] 结合实施例1-8和对比例1-5并结合表1-2可以看出,石墨烯、碳纳米管可降低炭黑的使用总量,进而调大树脂用量的占比,改进自限温效果,进而可更好的满足客户的实际需求。

[0105] 结合实施例1-8和对比例1-5并结合表1-2可以看出,实施例1-8中的自限温电发热膜自限温稳定性效果优于对比例2,因此,采用辐照交联工艺生产的自限温发热膜,自限温稳定性效果相对较优,赋予了本申请使用寿命长、耐用性强的优点。且未采用辐照交联工艺生产的自限温电发热膜材,在持久性测试过程中发现:自限温性能偏差,使用一段时间后,偏向恒功率加热膜。

[0106] 结合实施例1-8和对比例1-5并结合表1-2可以看出,实施例1-12中的自限温电发热膜自限温稳定性效果优于对比例5,因此,采用辐照交联工艺生产的自限温电发热膜,自限温稳定性效果较优,可改善本申请的耐热性、耐化学性、耐辐射性、高阻燃性和高强度性,赋予了本申请使用寿命长、耐用性强的优点。且未采用辐照交联工艺生产的自限温电发热膜材,测试过程中发现:自限温性能偏差,使用一段时间后,偏向恒功率加热膜。

[0107] 结合实施例1-8和对比例1-5并结合表1-2可以看出,实施例1-8中的自限温电发热膜自限温稳定性效果优于对比例1,因此,采用相关技术生产的自限温电发热膜,自限温稳定性效果偏差,自限温持续时间相对较短,最后偏向恒功率加热膜。因此,采用本申请配方结合制备方法制备的自加热膜材自限温稳定性效果较优,赋予了本申请使用寿命长、自限温效果相对稳定且持续更久。

[0108] 此外,本申请对实施例1和实施例3外观进行检测,发现添加有硅油所制备的自限温电发热膜避免平整度和光洁度更加,因此,添加硅油可改善自限温电发热膜避免平整度和光洁度,便于后期加工。

[0109] 对实施例1-4、7-8对比例1-2中的自限温电热膜进行持续通电测试,记录不同温度下,电阻的变化情况。

[0110] 表3是实施例1中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0111]

电压(V)	启动功率(W)	电流(A)	环境温度温度(°C)	电阻 Ω
220.1	633.50	2.88	26	76.47
219.8	430.13	1.96	41	112.32
220.3	383.53	1.74	46	126.54
220	385.04	1.75	47	125.7
220.2	381.80	1.73	48	127.0
220.3	376.45	1.71	50	128.92
220	362.49	1.65	55	133.52
220	49.93	0.23	85	969.41

[0112] 备注,85℃持续通电168h,85℃下测试启动功率为49.6W,电流0.23A。

[0113] 表4是实施例2中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0114]	电压(V)	启动功率(W)	电流(A)	环境温度温度(℃)	电阻 Ω
	219.90	503.13	2.29	26	96.11
	220.20	351.24	1.60	41	138.05
	220.00	315.84	1.44	46	153.24
	220.30	317.64	1.44	47	152.79
	220.10	308.90	1.40	48	156.83
	220.20	305.94	1.39	50	158.49
	220.00	291.16	1.32	55	166.23
	220.10	62.79	0.29	85	771.52

[0115] 备注,85℃持续通电168h,85℃下测试启动功率为59.6W,电流0.27A。

[0116] 结合实施例1和实施例4且结合表7-8,实施例4的自限温效果更佳。

[0117] 表5是实施例3中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0118]	电压(V)	功率(W)	电流(A)	环境温度温度(℃)	电阻 Ω
	220	628.00	2.85	26	77.07
	220.1	430.19	1.95	41	112.61
	219.8	381.07	1.73	46	126.78
	219.9	384.05	1.75	47	125.91
	220	380.47	1.73	48	127.21
	220.1	374.98	1.70	50	129.19
	220	361.14	1.64	55	134.02
	220	49.93	0.23	85	969.41

[0119] 备注,85℃持续通电168h,85℃下测试启动功率为49.7W,电流0.225A。

[0120] 结合实施例1-3且结合表3-5可知,硅油的添加对本申请的自限温效果几乎没有影响,且添加硅油可改善自限温电发热膜避免平整度和光洁度,便于后期加工。

[0121] 表6是实施例4中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0122]	电压(V)	功率(W)	电流(A)	环境温度温度(℃)	电阻 Ω
	220	644.30	2.93	26	75.12
	220	437.14	1.99	41	110.72
	220.1	391.91	1.78	46	123.61
	220	394.20	1.79	47	122.78
	219.9	385.77	1.75	48	125.35
	220.1	379.89	1.73	50	127.52
	220	362.76	1.65	55	133.42
	220.1	39.79	0.18	85	1217.45

[0123] 备注,85℃持续通电168h,85℃下测试启动功率为39.6W,电流0.18A。

[0124] 结合实施例1、4且结合表3和6可知,石墨烯、碳纳米管的添加可降低炭黑的使用总量,进而调大树脂用量的占比,改进自限温效果。

[0125] 表7是实施例7中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0126]	电压(V)	功率(W)	电流(A)	环境温度温度 (°C)	电阻 Ω
	219.9	628.65	2.86	26	76.92
	220	429.31	1.95	41	112.74
	220.1	382.38	1.74	46	126.69
	220	384.19	1.75	47	125.98
	220	384.31	1.75	48	125.94
	220.1	379.42	1.72	50	127.68
	220	360.87	1.64	55	134.12
	219.9	49.73	0.23	85	972.45

[0127] 备注,85℃持续通电168h,85℃下测试启动功率为49.5W,电流0.23A。

[0128] 表8是实施例8中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0129]	电压(V)	功率(W)	电流(A)	环境温度温度 (°C)	电阻 Ω
	220	638.35	2.90	26	75.12
	220.1	434.79	1.98	41	110.72
	220.2	392.87	1.78	46	123.61
	220.1	396.66	1.80	47	122.78
	220	387.17	1.76	48	125.35
	219.8	380.35	1.73	50	127.52
	220	361.14	1.64	55	133.42

[0130]	219.9	47.76	0.22	85	1217.45
--------	-------	-------	------	----	---------

[0131] 备注,85℃持续通电168h,85℃下测试启动功率为47.5W,电流0.22A。

[0132] 结合实施例1、7-8且结合表1、7-8可知,步骤五中的辐照交联工艺的具体操作方法为:将半成品膜材置于电子辐照交联设备中,以钴为放射源,电子枪发射低能电子束,经加速器将能量提高到8-12MeV后输出,直接照射在加速器下的半成品膜材表面,辐照剂量控制在10-15Mrad,交联处理时间控制在10-20s,可保证本申请自限温电热膜综合性能。

[0133] 表9是对比例1中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0134]

电压(V)	功率(W)	电流(A)	环境温度温度 (°C)	电阻 Ω
219.9	1481.04	6.74	26	32.65
220	1375.78	6.25	41	35.18
220	1357.26	6.17	46	35.66
220.1	1329.42	6.04	47	36.44
220	1299.33	5.91	48	37.25
220	1274.35	5.79	50	37.98
219.9	1249.19	5.68	55	38.71
220.1	331.11	1.50	85	146.31

[0135] 备注,85℃持续通电168h,测试启动功率为431.4W,电流1.96A。

[0136] 表10是对比例2中的自限温电热膜进行持续通电测试参数

[0137]

电压(V)	功率(W)	电流(A)	环境温度温度 (°C)	电阻 Ω
220	404.95	1.84	26	120.81
220	396.66	1.80	41	122.30
220.1	393.28	1.79	46	123.45
220.1	392.77	1.78	47	123.69
220.1	391.37	1.78	48	124.01
219.9	384.57	1.75	50	126.19
220.1	379.03	1.72	55	128.21
220	102.52	0.47	85	465.01

[0138] 备注,85℃持续通电168h,测试启动功率为167.4W,电流0.76A。

[0139] 结合实施例1和对比例1且结合表1、9可知,本申请具有较长持久自限温效果且自限温稳定性相对较好。

[0140] 结合实施例1和对比例2且结合表1、10可知,采用辐照交联工艺生产的自限温电发热膜,自限温稳定性效果较优,可改善本申请的耐热性、耐化学性、耐辐射性、高阻燃性和高强度性的同时赋予了本申请使用寿命长、耐用性强的优点。且未采用辐照交联工艺生产的自限温电发热膜材,持续测试过程中发现:其自限温性能逐渐变差,偏向恒功率加热膜。

[0141] 综上所述,本申请在低温时可实现大功率加热,加热速度快,加热效果好,能涵盖绝大部分锂离子电池组的加热需求;且本申请具有自限温效果,温度控制在85℃彻底解决了电热膜作为锂电池加热膜的热失控带来的安全问题。

[0142] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。