



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116162302 A

(43) 申请公布日 2023.05.26

(21) 申请号 202211719461.5

(22) 申请日 2022.12.30

(71) 申请人 上海维安电子股份有限公司
地址 200083 上海市虹口区柳营路125号8楼806室

(72) 发明人 方勇 夏坤 高道华 侯晓旭
潘月秀 邓安甲 张伟

(74) 专利代理机构 上海东亚专利商标代理有限公司 31208
专利代理师 董梅

(51) Int. Cl.
C08L 23/06 (2006.01)
C08K 3/14 (2006.01)
H01C 7/02 (2006.01)
H01C 7/13 (2006.01)

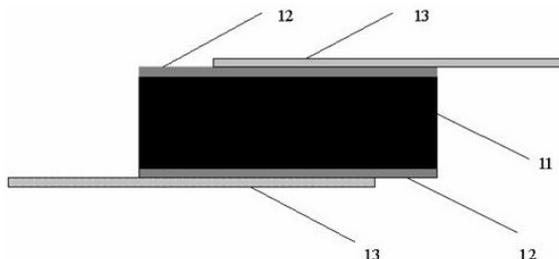
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

聚合物基导电复合材料及过流保护元件

(57) 摘要

本发明揭示一种聚合物基导电复合材料及由其制备的过电流保护元件。所述聚合物基导电复合材料包含聚合物基材和分散于聚合物基材中的类石墨烯二维层状结构的导电填料,聚合物基材占所述聚合物基导电复合材料的体积分数的20%-75%,导电填料占聚合物基导电复合材料的体积分数的25%-80%。所述导电填料耐候性能突出,加工性能好,且导电性能优。利用所述聚合物基导电复合材料制备的过电流保护元件包含至少两个金属电极箔,聚合物基导电复合材料与所述金属电极箔之间紧密结合。由该聚合物基导电复合材料制备的过电流保护元件具有低室温电阻率、突出的耐候性能和良好可加工性能。



1. 一种聚合物基导电复合材料,其特征在于其包含:

聚合物基材,占所述聚合物基导电复合材料的体积分数的20%~75%;

具有类石墨烯二维层状结构的导电填料,平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,且粒径分布范围为 $0.01\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,体积电阻率不大于 $1\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$,占所述聚合物基导电复合材料的体积分数的25%~80%,分散于所述聚合物基材中,所述具有层状结构的导电填料分子式为: M_{n+1}X_n ,其中,

M元素为过渡金属元素Sc、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta之中的一种;

X元素为碳或氮元素; $1\leq n\leq 3$ 且为整数。

2. 根据权利要求1所述的聚合物基导电复合材料,其特征在于,所述聚合物基材为:聚乙烯、氯化聚乙烯、氧化聚乙烯、聚氯乙烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚三氟乙烯、聚氟乙烯、马来酸酐接枝聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、环氧树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物中的一种及其混合物。

3. 根据权利要求1所述的聚合物基导电复合材料,其特征在于,所述具有层状结构的导电填料为 Sc_2C 、 Ti_2C 、 V_2C 、 Cr_2C 、 Zr_2C 、 Nb_2C 、 Mo_2C 、 Ti_2N 、 Hf_2C 、 Ta_2C 、 V_2N 、 Zr_2N 、 Hf_2N 、 Ti_3C_2 、 V_3C_2 、 Ta_3C_2 、 Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4N_3 、 Ta_4C_3 、 Ti_4C_3 之中的一种及其混合物。

4. 一种过流保护芯片,根据权利要求1至3任一项所述的聚合物基导电复合材料制备得到的,由两个金属电极箔间夹固所述的聚合物基导电复合材料层构成“三明治”结构,所述金属电极箔与所述聚合物基导电复合材料层之间紧密复合。

5. 根据权利要求4所述的过流保护芯片,其特征在于,所述的两个金属电极箔可通过导电部件串接于被保护电路中形成导电通路。

6. 根据权利要求4所述的过流保护芯片,其特征在于所述的芯片通过PCB加工工艺制备成表面贴装型的过电流保护元件。

聚合物基导电复合材料及过流保护元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物基导电复合材料及过流保护元件,具体指一种具有低室温电阻率、突出的耐候性能,良好可加工性能的聚合物基导电复合材料及由其制备的过流保护元件。

背景技术

[0002] 聚合物基导电复合材料在正常温度下可维持较低的电阻值,具有对温度变化反应敏锐的特性,即当电路中发生过电流或过高温现象时,其电阻会瞬间增加到一高阻值,使电路处于断路状态,以达到保护电路元件的目的。因此可把聚合物基导电复合材料连接到电路中,作为电流传感元件的材料。此类材料已被广泛应用于电子线路保护元器件上。

[0003] 聚合物基导电复合材料一般由聚合物和导电填料复合而成,导电填料宏观上均匀分布于所述聚合物基材中。聚合物一般为聚烯烃及其共聚物,例如:聚乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物等,而导电填料一般为碳黑、金属粉或导电陶瓷粉。对于以碳黑作导电填料的聚合物基导电复合材料,由于碳黑特殊的聚集体结构且其表面具有极性基团,使碳黑与聚合物的附着性较好,因此具有良好的电阻稳定性。但是碳黑本身的导电能力有限,无法满足低电阻的要求。以金属粉为导电填料的聚合物基导电复合材料,具有极低的电阻,但是因为金属粉容易氧化,需要对导电复合材料进行包封,以阻止因金属粉在空气中氧化而造成的电阻升高,而经过包封的过流保护元件的体积不能有效降低,难以满足电子元器件小型化的要求。为得到较低的电阻值,同时克服金属粉易氧化的弊端,行业内逐渐趋向以金属碳化物、金属氮化物或金属硼化物陶瓷粉(如碳化钛)作为低阻值聚合物基导电复合材料的导电填料,且此类材料已经有了长足的发展。但由金属碳化物、金属氮化物或金属硼化物具有高硬度的特点,会给生产加工带来了一系列问题(如机械部件磨损严重、加工成本高),加工过程中的强剪切造成高分子分子链断裂引起可靠性劣化问题,这种情况在长期的生产过程中及过流保护元件面积进一步缩小(如1210,1206,0805,0603等尺寸)时表现的越来越明显,因此必须开发具有低电阻率、优良抗氧化性能、优良耐候性和良好加工性能的导电填料。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种聚合物基导电复合材料。

[0005] 本发明的再一目的在于提供一种由上述聚合物基导电复合材料制备的过流保护元件,该过流保护元件具有低室温电阻率、突出的耐候性能、良好的可加工性能。

[0006] 为达到上述目的,本发明揭示一种聚合物基导电复合材料,其包含:

聚合物基材,占所述聚合物基导电复合材料的体积分数的20%~75%;

具有类石墨烯二维层状结构的导电填料,平均粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,且粒径分布范围为 $0.01\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,体积电阻率小于 $1\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$,占所述聚合物基导电复合材料的体积分数的25%~80%,分散于所述聚合物基材中。所述具有层状结构的导电填料分子式为: $M_{n+1}AX_n$,其中,

M元素为过渡金属元素Sc、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta中的一种；

X元素为碳或氮元素； $1 \leq n \leq 3$ 且为整数。

[0007] 所述的聚合物基材为：聚乙烯、氯化聚乙烯、氧化聚乙烯、聚氯乙烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚甲醛、酚醛树脂、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚三氟乙烯、聚氟乙烯、马来酸酐接枝聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、环氧树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物中的一种及其混合物；其中聚乙烯包括：高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯等。

[0008] 所述聚合物基材占所述导电复合材料的体积分数介于20%-75%之间，优选为25%-70%之间，更优为30%-65%之间。

[0009] 所述具有层状结构的导电填料为 Sc_2C 、 Ti_2C 、 V_2C 、 Cr_2C 、 Zr_2C 、 Nb_2C 、 Mo_2C 、 Ti_2N 、 Hf_2C 、 Ta_2C 、 V_2N 、 Zr_2N 、 Hf_2N 、 Ti_3C_2 、 V_3C_2 、 Ta_3C_2 、 Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4N_3 、 Ta_4C_3 、 Ti_4C_3 之中的一种及其混合物。

[0010] 所述具有类石墨烯二维层状结构的导电填料的平均粒径为 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ，优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ，更优为 $0.1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0011] 所述导电填料平均粒径及粒径分布是使用激光粒度测试仪测得。

[0012] 所述具有层状结构的导电填料的体积电阻率小于 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，更优为小于 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，最优为小于 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0013] 所述具有层状结构的导电填料占所述聚合物基导电复合材料的体积分数介于25%-80%之间，优选为30%-75%之间，更优为35%-70%之间。

[0014] 所述聚合物基导电复合材料可含有其他组分，如抗氧化剂、辐射交联剂（常称为辐照促进剂、交联剂或交联促进剂，例如三烯丙基异氰脲酸酯）、偶联剂、分散剂、稳定剂、非导电性填料（如氢氧化镁，碳酸钙）、阻燃剂、弧光抑制剂或其他组分。这些组分通常至多占聚合物基导电复合材料总体积的15%，例如10%体积百分比。

[0015] 利用上述聚合物基导电复合材料制备的过流保护元件，包含两个金属电极箔，其间夹固聚合物基导电复合材料层形成“三明治”结构的过电流保护芯片，金属电极箔与所述聚合物基导电复合材料层紧密结合。

[0016] 在 25°C 时过流保护元件的体积电阻率小于 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ ，且具有突出的耐候性能、良好可加工性能。

[0017] 本发明的聚合物基导电复合材料以及由该聚合物基导电复合材料制备的过流保护元件可按下述方法进行制备：

将聚合物基材和导电填料投入混合设备，在高于聚合物熔融温度以上的温度下进行熔融混合。混合设备可以是密炼机、开炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。然后将熔融混合好的聚合物通过挤出成型、模压成型或压延成型加工成为片材。一般来说，聚合物片材的厚度为 $0.01 \sim 3.0\text{mm}$ ，优选为 $0.05 \sim 2.0\text{mm}$ ，为了加工的方便更优为 $0.1 \sim 1.0\text{mm}$ 。

[0018] 复合制品的成型方法是在聚合物片材的两面复合金属电极箔，在聚合物片材两面复合金属电极箔的方法包括模压复合或聚合物从片材模头挤出后且还处于熔融状态时通过辊筒直接将电极片与其压合在一起。复合好的片材可以通过蚀刻、层压、钻孔、沉铜、镀锡

和划片等一系列PCB工艺加工成表面贴装式过流保护元件,也可以分割成单个元件后连接其他金属部件加工成SMT或条状过流保护元件。金属电极箔与所述聚合物基导电复合材料层紧密结合。金属电极箔的厚度一般至多为0.3mm,优选至多为0.2mm,特别是至多0.1mm,例如,0.035mm。适用于金属电极箔的材质包括镍、铜、锌及其复合物,例如铜箔、镍箔、单面镀镍铜箔、双面镀镍铜箔等。

[0019] 通常可借助交联和/或热处理的方法来提高过流保护元件性能的稳定性。交联可以是化学交联或辐照交联,例如可利用交联促进剂、电子束辐照或 Co^{60} 辐照来实现。过流保护元件所需的辐照剂量一般小于1000kGy,优选为1-500kGy,更优为1-200kGy。热处理可以是退火、热循环、高低温交替,例如+85℃/-40℃高低温交替。所述退火的温度环境可以是聚合物基材分解温度以下的任何温度,例如高于聚合物基材熔融温度的高温退火和低于聚合物基材熔融温度的低温退火。

[0020] 本发明的过流保护元件,其在25℃的电阻率小于 $0.1\ \Omega\cdot\text{cm}$,优选小于 $0.05\ \Omega\cdot\text{cm}$,最优为小于 $0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$,因此本发明的过流保护元件在25℃的电阻很低,例如 $1.0\text{m}\ \Omega - 20\ \Omega$ 。

[0021] 本发明的优越性在于:聚合物基导电复合材料电阻率低,耐候性优良,容易加工,由该聚合物基导电复合材料制备的过流保护元件在具有低室温电阻率的同时,耐候性能优良,加工成本降低。

附图说明

[0022] 图1是过流保护元件的示意图;

图2 是有金属引脚的过流保护元件示意图。

具体实施方式

[0023] 以下通过具体的实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0024] 对比例

制备过流保护元件的导电复合材料的组成如表一所示,其中,聚合物1为高密度聚乙烯44重量份,其熔融温度为131℃,密度为 $0.954\text{g}/\text{cm}^3$;聚合物2为高密度聚乙烯6重量份,其熔融温度为134℃,密度为 $0.954\text{g}/\text{cm}^3$;导电填料为球状TiC 50重量份,平均粒径为 $3.0\ \mu\text{m}$;

过流保护元件的制备过程如下:将密炼机温度设定在180℃,转速为30转/分钟,先加入聚合物密炼3分钟后,然后加入导电填料继续密炼15分钟,得到一聚合物基导电复合材料。将熔融混合好的聚合物基导电复合材料通过开炼机压延,得到厚度为0.20-0.25mm的聚合物基导电复合材料11。

[0025] 如图1是过流保护元件的示意图,聚合物基导电复合材料11层置于上下对称的两金属电极箔12之间,金属电极箔12与聚合物基导电复合材料层11紧密结合。通过热压合的方法将聚合物基导电复合材料11和金属电极箔12紧密结合在一起。热压合的温度为180℃,先预热5分钟,然后以5MPa的压力热压3分钟,再以12MPa的压力热压10分钟,然后在冷压机上冷压8分钟,以模具将其冲切成 $3*4\text{mm}$ 的单个元件,最后通过回流焊的方法将两个金属引脚13连接在两个金属电极箔12表面,形成一过流保护元件,如图2所示。

[0026] 实施例1

一种聚合物基导电复合材料,聚合物材料与对比例相同,导电填料由25重量份具有二维层结构的 Ti_2C 和25重量份 TiC 组成,混炼制片、过流保护元件和有两个金属引脚的保护元件制备工艺与对比例1相同,本实施例的聚合物基导电复合材料的配方和过流保护元件的电气特性如表一所示。

[0027] 实施例2

一种聚合物基导电复合材料,聚合物材料与对比例相同,导电填料由50重量份具有二维层结构的 Ti_2C 和50重量份 TiC 组成,混炼制片、过流保护元件和有两个金属引脚的保护元件制备工艺与对比例1相同,本实施例的聚合物基导电复合材料的配方和过流保护元件的电气特性如表一所示。

[0028] 表一为对比例和实施例1至2的聚合物基导电复合材料制备的过流保护元件在6V/50A的条件下触发后,在25℃的温度环境里放置1小时后的电阻测试数据。

[0029] 表一中,

R 表示过流保护元件的两个金属电极箔12表面上焊上两个金属引脚13之前的电阻,即图1所示过流保护元件的电阻;

R_0 表示过流保护元件的两个电极片12表面上焊上两个金属引脚13之后的电阻,如图2的过流保护元件;

R_1 表示过流保护元件持续通电(6V/50A)6秒后,在25℃的温度环境里放置1小时后所测得的电阻值;

R_{100} 表示过流保护元件持续通电(6V/50A)6秒后,断电60秒,如此循环100次,然后在25℃的温度环境里放置1小时后所测得的电阻值;

高温高湿(High temperature and humidity) R_{1000h} 表示过流保护元件在85℃,85%RH的环境中放置1000个小时,然后在25℃的温度环境里放置1小时后所测得的电阻值;

温度冲击(Thermal Shock) R_{200} 表示过流保护元件在85℃放置30min,后再5min内转至-40℃放置1hr,循环往复200次,然后在25℃的温度环境里放置1小时后所测得的电阻值。

表一

实施例	对比例	实施例1	实施例2
聚合物1	44	44	44
聚合物2	6	6	6
导电填料TiC	50	25	0
导电填料Ti ₂ C	0	25	50
加工最大扭矩(N.m)	87.8	57.2	44.2
加工稳定扭矩(N.m)	56.3	37.2	28.4
R(mohm)	11.6	11.9	12.5
R ₀ (mohm)	11.6	11.9	12.5
R ₁ (mohm)	13.8	12.6	13.0
R ₁₀₀ (mohm)	24.8	20.7	18.4
高温高湿R _{1000h} (mohm)	27.2	20.3	16.2
温度冲击R ₂₀₀ (mohm)	19.2	17.4	15.2

[0030] 从表一可以看出：实施例1-2中的过电流保护元件具有更低的加工扭矩，随着二维层状Ti₂C替代量增加，可加工性明显提升，加工最大扭矩(N.m)从87.8降至44.2。加工稳定扭矩(N.m)从56.3降到28.4，大大降低了加工的难度和加工成本。所制备的元件电阻低于20毫欧，经过电流冲击100次、高温高湿和高湿度环境实验后，过电流保护元件的电阻变化均优于对比例。

[0031] 本发明的过流保护元件所使用的聚合物基导电复合材料由于包含电阻率较低的具有自润滑性的层状结构的导电填料，具有较低的室温电阻率、优良的耐候性能，无需通过包封的方式来保护聚合物基导电复合材料，并且加工性能优良，因此可以制备厚度为0.2mm-2.0mm，承载电流面积为1210、1206、0805、0603等小尺寸的过流保护元件。

[0032] 本发明的内容和特点已揭示如上，然而前面叙述的本发明仅仅简要地或只涉及本发明的特定部分，本发明的特征可能比在此公开的内容涉及的更多。因此，本发明的保护范围应不限于实施例所揭示的内容，而应该包括在不同部分中所体现的所有内容的组合，以及各种不背离本发明的替换和修饰，并为本发明的权利要求书所涵盖。



图1

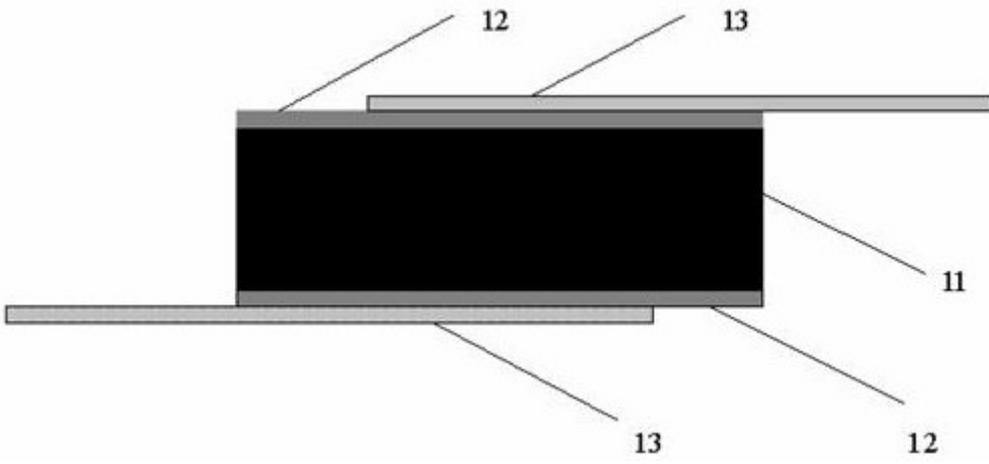


图2