

橡胶/碳纤维层压复合导电发热板的电学性能研究

杨小平, 荣浩鸣, 戴小军

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了橡胶/碳纤维层压复合导电面状发热板的电学性能。结果表明, 硫化过程对导电发热板的电阻有直接影响, 不同规格导电发热板的电阻下降率不同; 导电发热板具有较好的热循环稳定性, 数次热循环后, 室温电阻可保持恒定; 其伏-安特性、表面温度-功率密度均呈现良好的线性关系; 在长期通电使用下, 能保持其功率的稳定性。

关键词: 面状发热板; 橡胶; 碳纤维纸; 导电复合材料

中图分类号: T Q336.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)01-0009-05

随着炭黑/聚烯烃等正温度系数(PTC)自调控导电复合材料的研究更加深入和应用领域不断扩大, 对碳纤维与橡胶或树脂复合的导电高分子材料的研究也开始见诸报道^[1~4]。例如对在CR、NR-高密度聚乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、低密度聚乙烯等体系中填充短切碳纤维或碳纤维/炭黑混合体后的电学性能进行的研究, 包括渗滤阈值、PTC效应、温度-电阻关系、霍耳效应、电流-电压关系、压敏特性等。

碳纤维作为一种高强度、高模量的脆断材料, 在进行复合型导电高分子材料的传统加工方法, 如共混、挤出、开炼及密炼等的过程中, 其长径比损伤大、长度分布不均, 从而影响其电性能的稳定性^[5,6]。另外, 时至今日碳纤维仍然是一种价格昂贵的材料, 碳纤维导电复合材料的广泛应用更需关注性价比等因素。

我们研制了一种新型导电复合材料即碳纤维导电复合纸^[7]与橡胶和增强骨架层通过硫化层压复合而成的低温面状发热板, 并研究了其生产工艺与性能之间的关系, 系统讨论了这种低温面状发热板的电阻-温度特性、伏-安特

性、功率密度与表面温度的关系、长期使用下的电阻稳定性等电学性能, 并对其实际使用情况进行测试分析, 旨在为这种新型发热材料的推广使用提供基础数据。

1 实验

1.1 原材料

碳纤维导电复合纸, 幅宽为 500 mm, 质量为 $90 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 北京北化高分子材料科技公司产品; 增强骨架层和电极, 自制。

1.2 胶料配方

胶料的基本配方为: NR 50; SBR 50; 硬脂酸 2; 氧化锌 5; 硫黄 1.8; 促进剂 CZ 1.5; 轻质碳酸钙 180; 立德粉 30。

1.3 试样制备

利用湿法成纸的加工工艺, 将短切碳纤维分散在木质纤维素浆粕或化学纤维浆中, 以最大限度地保持碳纤维的长度及分布均匀性, 形成三维导电网络, 即制成碳纤维导电复合纸。

裁剪的混炼胶片规格为 $350 \text{ mm} \times 350 \text{ mm}$, 厚度为 $(2 \pm 0.2) \text{ mm}$; 裁剪的导电纸规格为 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, 电极宽度为 20 mm。

在模腔内放置脱模膜、混炼胶片、增强骨架层、导电纸、电极、增强骨架层及混炼胶片, 将脱模膜叠片, 最后置于 $400 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ 平板硫

作者简介: 杨小平(1965-)男, 湖南常德人, 北京化工大学材料科学与工程学院副研究员, 博士, 主要从事碳纤维及复合材料的开发与研究工作。

化机中进行硫化压合。硫化条件为:温度 150 °C;压力 5 MPa;时间 10 min。

硫化后保压冷却,得到橡胶/碳纤维复合导电发热板。

1.4 分析测试

(1)导电纸电阻:用自制夹具在试样两端电极处加压,电极板宽度为 20 mm,测其体积电阻。

(2)发热板电阻:用 M890C⁺ 数字万用表直接测量。

(3)电阻-温度特性:将发热板置于烘箱中,按一定升温速率升温,在确定的温度下恒温 5 min 后记录电阻值。

(4)伏-安特性:测定在不同输入电压下的

起始和稳定电流值。

(5)功率密度与表面温度关系:在不同输入功率下,测发热板表面 20 个均匀分布点的表面温度,取其平均值。

(6)长期通电运行条件下电阻的稳定性:在设定功率密度为 $0.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,于一定的电压下通电运行,并记录不同时间下的电阻。

2 结果与讨论

2.1 硫化过程对橡胶/碳纤维复合导电发热板电性能的影响

硫化过程对橡胶/碳纤维复合导电发热板电性能的影响见表 1。

表 1 硫化过程对橡胶/碳纤维复合导电发热板电性能的影响

项 目	试样号 *					
	1	2	3	4	5	6
R_1/Ω	30	100	170	450	750	20 000
R_2/Ω	21.3	63.5	108.2	252	439	7 580
R_3/Ω	15.1	46.9	71.4	155.7	262	1 354
R_4/Ω	14.6	42.2	69	145.9	245	1 196
R_5/Ω	14.7	46.3	70.8	148.9	250	1 805
硫化过程中电阻下降率/%	31	33.5	36.2	42	44	84

注: * 不同试样中碳纤维的体积分数不同; R_1 为标准纸电阻,尺寸 $600 \text{ mm} \times 380 \text{ mm}$,电极置于 380 mm 处,在导电纸两端施加压力下的体积电阻; R_2 为尺寸为 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 下导电纸样品的体积电阻; R_3 为施加硫化压力时的板电阻; R_4 为硫化完成并冷却后开模的板电阻; R_5 为发热板加热 10 min 后的板电阻;硫化过程中的电阻下降率为 $(R_2 - R_4)/R_2 \times 100\%$ 。

从表 1 可以看出,合模后施加一定的压力,其电阻下降,导电纸具有压实搭接、增加导电、降低电阻的性能(即压敏特性)^[8],但对于不同规格的导电纸,电阻下降幅度不一致。

在硫化过程中,复合导电发热板电阻均继续下降。其原因在于硫化使橡胶由线形分子变为体形分子,体积变化不大,但在模腔中能够传递压力,促使导电网络搭接点数目增多和接触电阻降低,加上导电纸电阻温度系数的作用,使电阻下降。

橡胶/碳纤维复合导电板在卸压后,部分电阻产生反弹。

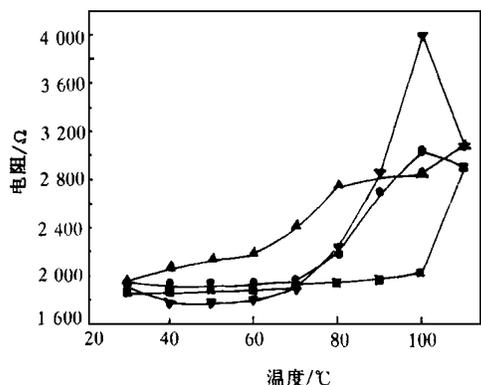
从硫化过程对不同规格导电纸电阻的影响看,由于不同规格导电纸中碳纤维体积分数不同,导致其三维导电网络的搭接点数目及接触电阻的不同,硫化过程的压力及时间对电阻的

作用效果也不同,有关这方面的机理研究,将在今后的研究中详细讨论。

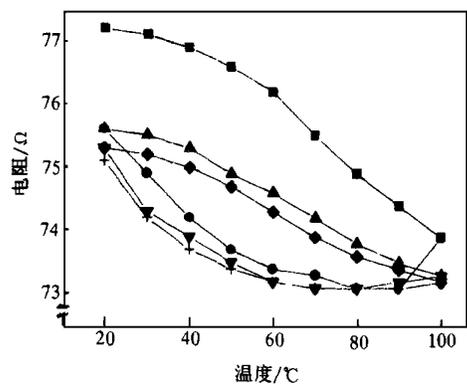
2.2 橡胶/碳纤维复合导电发热板的电阻-温度特性

由 3 种不同规格导电纸制得的发热板的电阻-温度关系曲线见图 1。

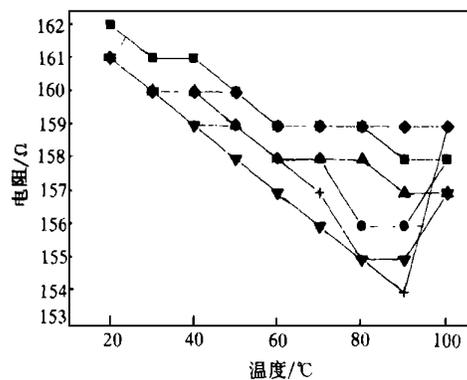
从图 1 可以看出,每次升-降温曲线不能全部重合,出现滞后环。不同规格的导电纸样品,其升-降温曲线表现不同的规律。对于高电阻导电纸[图 1(a)],首次升-降温时,随温度升高,电阻增大,在超过 80 °C 后,电阻发生突变,呈现类似于聚烯烃/炭黑导电复合材料的 PTC 效应,其降温曲线出现滞后,即降温时的电阻偏高,但在低温范围内,升降温电阻基本重合,室温电阻具有较好的重复性。经过二次热循环后,室温电阻的重复性更好一些。



(a) 试样 6



(b) 试样 2



(c) 试样 5

图 1 橡胶/碳纤维复合导电发热板电阻-温度关系曲线图

■—首次升温 ●—首次降温; ▲—二次升温; ▼—二次降温; ◆—三次升温; +—三次降温

而对于图 1(b)和(c)的试样,其升-降温曲线具有相同的规律,首次升温时,电阻随温度升

高而减小,呈现负温度系数(NTC)效应,在相同温度下,降温时的电阻低于升温时的电阻,其室温电阻在随后的二次、三次升降温后,趋于相同值,表现出良好的电阻重复性。因此,通过热处理,橡胶/碳纤维复合导电发热板具有室温电阻保持恒定的特点。

2.3 橡胶/碳纤维复合导电发热板的伏-安特性

橡胶/碳纤维复合导电发热板电流-电压关系曲线见图 2。

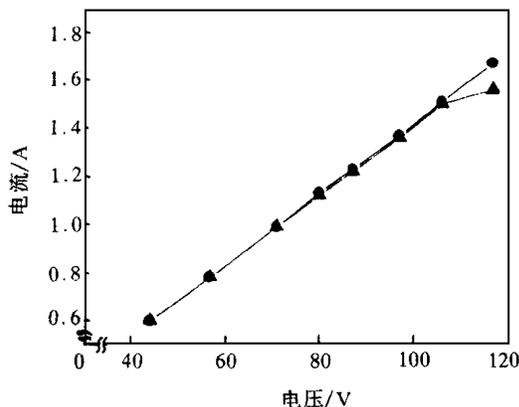


图 2 2 号试样的电流-电压关系曲线

●—稳态电流; ▲—起始电流

从图 2 可以看出,电流与电压曲线呈良好的线性关系,呈现欧姆特征,随电压升高,电流增大。导电高分子复合材料的导电网络形成后,电子的迁移有 2 种方式,一是热激活电子的跃迁,另一是电子的隧道效应^[9]。

当碳纤维导电网络形成且搭接点数目足够时,在电流作用下,电子迁移方式主要是热激活电子的跃迁。因此,橡胶/碳纤维复合导电发热板具有类似金属电阻的欧姆特征。

值得注意的是发热板通电使用时,其起始和稳态电流相差甚小,消除了 PTC 材料起始电流过大的缺点。

2.4 橡胶/碳纤维复合导电发热板的表面温度与功率密度关系

不同模拟环境下的橡胶/碳纤维复合导电发热板表面温度-功率密度关系曲线见图 3。

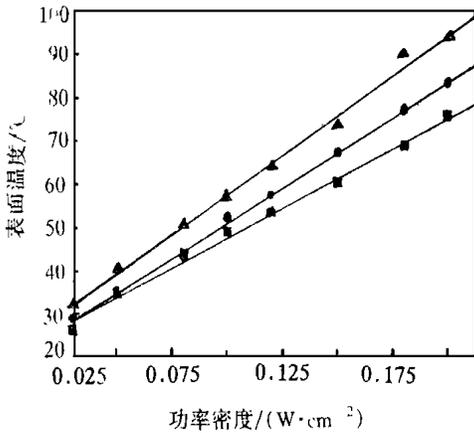


图3 2号试样的表面温度-功率密度关系曲线

■—敞开环境 ●—一半封闭环境; ▲—封闭环境

从图3可以看出,表面温度与功率密度具有线性关系,随发热板功率密度增大,其表面温度升高。

在相同功率密度下,封闭环境中试样的表面温度较高。碳纤维的导电发热主要以远红外热辐射为主,具有较高的热辐射率^[10],但在封闭环境下,其辐射热与周围环境的能量交换速率下降,表现出发热板温度升高。

面状发热材料在使用时的主要技术指标是表面温度和尺寸,由功率密度-表面温度的线性关系,可以直接推导出所需环境下发热板的功率及电阻。因此,结合前面讨论的发热板加工过程中电性能的影响因素,可以对发热板所需的导电纸的电性能进行预先设计。

2.5 橡胶/碳纤维复合导电发热板的电阻稳定性

对2号试样连续通电30 min,然后断电15 min,累计使用时间下的电阻稳定性曲线如图4所示。

从图4可以看出,开始通电使用时电阻下降,功率增大,随后,其电阻下降趋势缓和,在累计使用数小时后基本保持稳定,反映出复合导电发热板良好的恒功率特性。其原因在于碳纤维经过1200~1500 °C高温碳化后,乱层石墨结构趋于完整,其单位体积内的 π 电子数目、平均自由程保持稳定,表现为其导电率恒定^[10];而经过一段时间使用后,其橡胶材料和木质纤维对碳纤维网络导电搭接点有绝缘阻断作用,

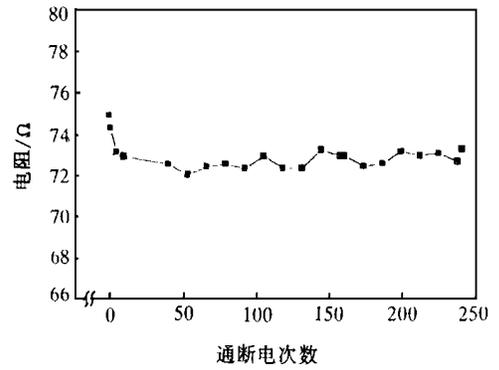


图4 橡胶/碳纤维复合导电发热板电阻-通断电次数关系曲线

由于通-断电下电流的冲击,产生介质击穿,使其绝缘隔离作用下降,碳纤维可以形成稳定的三维导电网络。二者的共同作用效果使橡胶/碳纤维复合导电发热板的电阻在长期使用下保持恒定特性。

2.6 橡胶/碳纤维复合导电发热板的应用及特点

基于以上的研究,选用2号试样的导电纸,试制了数块900 mm×500 mm×4 mm的橡胶/碳纤维复合导电发热板,在仔猪用保温箱中应用,设计的功率密度为0.03 W·cm⁻²,发热板功率为110 W。在敞开空气环境下,且室温为5 °C左右时,表面温度为28 °C,底面垫上2 cm保温材料后,表面温度为30 °C,再置于保温箱中,表面温度上升到35 °C,均匀取30个点测定其表面温度,温度误差为±3 °C。连续通电10 h后,冷态电阻由446 Ω变为442 Ω并趋于稳定,连续使用3个月后,冷态电阻为441 Ω并不再变化。

通过应用证明:橡胶/碳纤维复合导电面状发热板具有温度均匀、面状发热、绝缘强度高、耐酸碱、防滑、使用寿命长等特点,可广泛应用于仔猪用保温箱、育苗及园艺用加热器、建筑施工保温、居室地板采暖、工业流体防冻及保温、医疗保健等领域。

3 结论

(1)橡胶/碳纤维复合导电发热板的硫化过程会对其电性能产生影响,硫化后其电阻下降。

对于不同规格的发热板, 电阻下降率不同。

(2) 橡胶/碳纤维复合导电发热板具有较好的热循环稳定性, 其室温电阻可保持恒定。

(3) 橡胶/碳纤维复合导电发热板的伏-安特性、表面温度-功率密度具有良好的线性关系。

(4) 橡胶/碳纤维复合导电发热板具有长期通电使用下保持功率稳定性的特征。

(5) 橡胶/碳纤维复合导电发热板面状均匀发热, 电热转换效率高, 节能, 使用寿命长, 成本相对较低, 可替换已广泛使用的低温电热材料。

参考文献:

[1] Narkis M, Vaxman A. Resistivity behavior of filled electrically conductive crosslinked polyethylene [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29(5): 1 639-1 652.

[2] Roy D, Jana P B, De S K, *et al.* Studies on the electrical conductivity and galvanomagnetic characteristics of short carbon fibre filled thermoplastic elastomers [J]. *J. Mater. Sci.*, 1996, 31(20): 5 313-5 319.

[3] Balta C F J, Bayet R K, Ezquerra T A. Electrical conductivity of polyethylene-carbon-fibre composites mixed with carbon

black [J]. *J. Mater. Sci.*, 1988, 23(4): 1 411-1 415.

[4] Pu medu B J, Chaudhuri S, Pal A K, *et al.* Electrical conductivity of short carbon fiber-reinforced polychloroprene rubber and mechanism of conduction [J]. *Polym. Eng. & Sci.*, 1992, 32(6): 448-456.

[5] Roy D, Bhowmick A K, De S K. Anisotropy in mechanical and dynamic properties of composites based on carbon fiber filled thermoplastic elastomeric blends of natural rubber and high density polyethylene [J]. *Polym. Eng. & Sci.*, 1992, 32(14): 971-979.

[6] Pramanik P K, Khastgir D, De S K, *et al.* Pressure-sensitive electrically conductive nitrile rubber composites filled with particulate carbon black and short carbon fibre [J]. *J. Mater. Sci.*, 1990, 25(9): 3 848-3 853.

[7] 浦子荣, 王培华, 杨小平, 等. 导电发热用的碳纤维复合纸及其制备方法 [P], 中国专利 CN 1124907A, 1994.

[8] 杨小平, 孙涛, 王培华. 碳纤维面状发热体的性能研究 [C]. 第三届全国新型碳材料研讨会论文集. 江西九江: 《新型炭材料》编辑部, 1997. 134.

[9] Miyasaka K. Mechanism of electrical conduction in electrically-conductive filler-polymer composites [J]. *Inter. Polym. Sci. & Tech.*, 1986, 13(6): T/41.

[10] 贺福, 赵建国. 碳纤维的电热性能及应用 [J], *新型炭材料*, 1995, 13(3): 5

收稿日期: 1999-07-19

Electrical properties of laminated rubber/carbon fibre facial conductive and heat generating sheet

YANG Xiao-ping, RONG Hao-ming, DAI Xiao-jun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: The electrical properties of laminated rubber/carbon fibre facial conductive and heat generating sheet were investigated. The results showed that the curing process had direct effect on the resistance of conductive and heat generating sheet and the sheets in different sizes had different resistance decay rates during vulcanization; the sheet possessed good heat circle stability and the RT-resistance kept constant after several heat circles; the linear relationships of voltage-current and power density-surface temperature existed; and the power stability could be obtained in long term service.

Keywords: facial heat generating sheet; rubber; carbon fibre paper; conductive composite

启事 2 则: (1)原“化学工业部橡胶工业信息总站”正式更名为“全国橡胶工业信息总站”, 从 11 月 15 日起启用新印章。(2)原“化学工业部橡胶工业信息总站轮胎分站”正式更名为“全国橡胶工业信息总站轮胎分站”。