

聚乙烯/炭黑导电复合材料的功率特性

Power Properties of Polyethylene/Carbon Black Conductive Composite

张向武¹ 潘颐¹ 沈烈¹ 益小苏^{1,2}

(¹浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州)

(²先进复合材料国防重点实验室, 北京)

Zhang xiangwu¹ Pan Yi¹ Shen Lie¹ Yi Xiaosu^{1,2}

(¹Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou)

(²National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing)

[摘要] 研究了用聚乙烯/炭黑复合材料制备的自控温加热带在不同环境下的功率特性。结果表明: 该加热带随环境温度自动调节输出功率的能力由传热情况决定, 加热带的工作温度由外加电压决定而与传热情况无关; 加热带的功率-电压特性由传热情况 (δ) 和加热带本身的性质 (R_0 , α_r) 决定, 热处理能显著改善功率-电压特性, 加热带的安装不影响功率-电压特性而只改变功率大小。

关键词 复合材料 自控温加热带 功率特性

[Abstract] The power properties of the self-limiting heating strip that is made of polyethylene/carbon black composite were studied at various environments. The ability that the heating strip adjusts its power output with the variety of the ambient temperature automatically is related to the heat transfer. The working temperature of the heating strip is controlled by the voltage used. The power-voltage characteristic is determined by the heat transfer (δ) and the characteristic of the heating strip itself (R_0 , α_r). The power-voltage characteristic can be improved by heat treatment considerably. The assembling of the heating strip can not influence the power-voltage characteristic but can change the power value.

Keywords composite self-limiting heating strip power property

1 前言

PTC 效应是指材料的电阻随温度的升高而大幅增大的现象, 具有 PTC 效应的材料就是 PTC 材料。有机 PTC 材料是用导电粒子如炭黑和结晶或半结晶的高聚物复合制得的。由于其质量轻、成本低、易加工成型以及 PTC 效应明显, 已被广泛用于制造自控温加热带、自恢复保险丝等。

自恢复保险丝是美国 Raychem 公司首先开发成功的具有 PTC 效应的非线性带状电加热器, 其基本结构如图1所示: PTC 材料被挤塑在二根平行金属线芯之间, 外面包覆一层绝缘材料, 根据使用需要还可以加屏蔽层和耐腐蚀层。

自控温加热带的主要特点: 能自动限制工作温度; 能随环境温度自动调节输出功率; 加热速度快且节约能

源。因此, 自控温加热带被广泛应用于需要防冻保温的化工管道, 石油输送管, 仪表以及农副产品加工如孵化、养殖等。

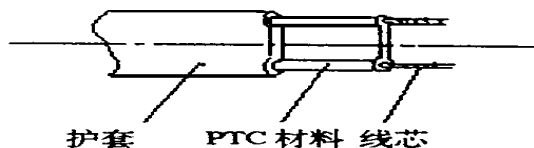


图1 自控温加热带的基本结构

Fig. 1 Typical structure of self-limiting heating strip

由于自控温加热带的广泛应用, 美日欧等发达国家都投入大量人力、物力进行研究, 国内也有许多单位致力于这方面的研究工作, 中国电工器材行业协会、电器装备用电线电缆专业委员会还将自控温加热电缆列为

17种优先发展的电器装备用电线电缆之首^[1~4]。

在选择及安装自控温加热带时所要考虑的最主要因素之一是加热带的功率特性,实际使用中既要求功率能随环境温度变化自动调节,又要求电压在一定范围内波动时功率能保持稳定,所以有必要对加热带的功率特性进行细致而深入的研究。本文从实际需要出发研究了加热带的功率特性及使用环境、外加电压、热处理和安装(如并联)对功率特性的影响。

2 实验部分

2.1 试样

原料: 聚乙烯树脂, 密度为 $0.9426\text{g}/\text{cm}^3$; MI 为 $0.14\text{g}/10\text{min}$, T_m 为 127°C , 国产; 炭黑, 粒径为 77nm (数均), 分布指数为 2.195 , 国产。

试样制备: 用密炼机将聚乙烯和炭黑充分混炼并造粒, 然后用挤塑机将材料挤包在二根平行线芯上, 冷却定型后, 覆上绝缘护套。

2.2 测试环境

为了研究不同工作环境对加热带性能的影响, 本文选择了三种测试环境:

工况条件: 为模拟加热带实际工作条件, 将 90cm 长的一根加热带紧贴在 $\phi 4.7\text{mm}$, 长 0.95m 的钢管上, 先用玻璃布 (导热系数为 $0.036\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 10°C 时) 包2至3层, 然后套上 $2.5\sim 3\text{cm}$ 后的泡沫塑料套管 (导热系数为 $0.031\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 加以保温, 管内流过恒温水浴锅来的恒温循环水 (水温即所谓环境温度), 装置如图2。

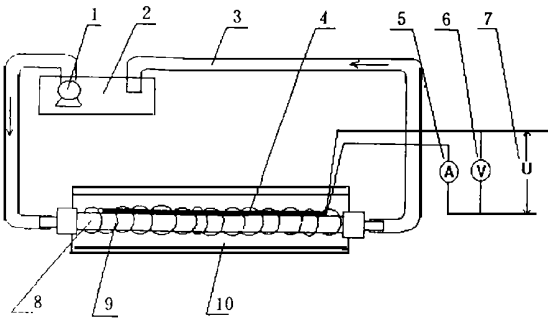


图2 工况条件模拟装置示意图

- 1 水泵; 2 电热恒温水浴锅; 3 恒温循环水;
- 4 加热带; 5 电流表; 6 电压表; 7 可调电源;
- 8 钢管; 9 玻璃布; 10 泡沫塑料

Fig. 2 Sketch of device imitating working condition

静止空气: 将加热带置于恒温烘箱内, 以保证加热带表面空气静止并控制测试温度。

绝热条件: 将加热带用泡沫塑料包裹起来, 外面再绕数层玻璃布最大限度的减少向环境的传热。

研究了三种环境的传热情况, 实验表明工况条件、静止空气和绝热条件的传热依次变差。

2.3 功率测试

分别在工况条件、静止空气和绝热条件下, 改变温度 ($28\sim 80^\circ\text{C}$), 用 D26-A 电流表测试了不同电压 ($40\sim 250\text{V}$) 下通过加热带 (90cm 长) 的电流, 可以按公式 $P=IU$ 计算发热功率。

3 结果与讨论

3.1 功率-温度特性

在不同外加电压下分别测试了在工况条件和静止空气中加热带功率和温度的关系, 见图3、图4。

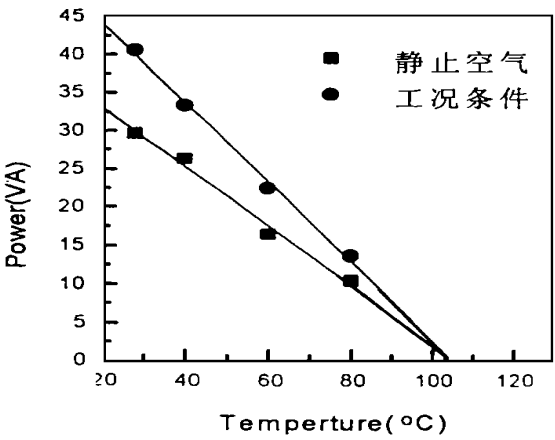


图3 功率与温度关系

Fig. 3 Relation of power to temperature

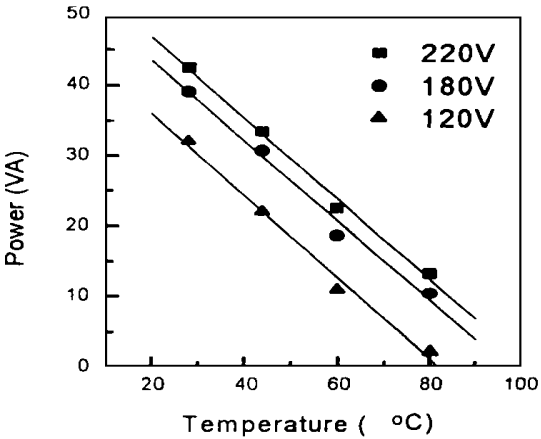


图4 功率与外加电压的关系

Fig. 4 Relation of power to voltage used

由图3、图4可见,当环境温度升高时,功率会自动下降。这说明当环境温度较低时加热功率较大,可以补偿被加热体系的热损耗,使温度不致降低;当环境温度升高时,加热功率自动下降,可以节省能源并保证安全。这是聚乙烯/炭黑复合材料制成的自控温加热带的突出优点,是其它传统加热器所不具备的优良性质。

当加热带工作在平衡状态时,加热带的发热功率应等于加热带向环境散热的功率,即耗散功率,利用 Fourier 公式可以得到^[5]:

$$P_{\text{发热}} = U^2/R = P_{\text{耗散}} = \delta (T - T_0) \quad (1)$$

其中 P 代表功率, U 代表外加电压, R 代表电阻, δ 代表传热系数, T_0 和 T 分别代表环境温度和加热带的工作温度。

由式(1)及图3可以看出,功率 P 和环境温度 T_0 成线性关系,并且,将图3中 $P-T_0$ 曲线外推与横轴相交即可得到加热带的工作温度。由图3还可以看出,测试环境的变化并没有改变加热带的工作温度,只改变了 $P-T_0$ 曲线的斜率,由式(1)可知, $P-T_0$ 曲线的斜率就是传热系数 δ 。由于工况条件下的传热系数 ($\delta = 0.529 \text{ W K}^{-1}$) 大于静止空气中的传热系数 ($\delta = 0.326 \text{ W K}^{-1}$), 所以工况条件下 $P-T_0$ 曲线比较陡,这意味着加热带在工况条件下功率随温度变化自动调节的能力较大。由图4(工况条件下的测试数据)可见,由于传热系数 δ 没有变化,不同电压下的 $P-T_0$ 曲线几乎平行。这也说明加热带随环境温度自动调节功率的能力只与传热条件有关,而与外加电压无关。从图解还可以看出电压从120V 升至220V 时,芯带的工作温度从82 升至103 ,即外加电压越高,工作温度越高。

3.2 功率-电压特性

分别在工况条件、静止空气和绝热条件下测量处于平衡态下加热带(环境温度为28)的功率与电压的关系,将它们作在一张图上(如图5)。图5表明,在传热很好的工况条件下随电压升高,功率增大;在传热稍差的静止空气中,功率也随电压的升高而增大,但增大的幅度(即斜率)明显下降;而在传热很差的绝热条件下,在低电压时,功率随电压升高略有增加,当电压大于120V 时,功率几乎不随电压升高而增加,也即电压波动时,功率保持稳定。

在平衡状态下,加热带功率等于耗散功率 [$P = \delta (T - T_0)$], 由于工况条件、静止空气和绝热条件下的传热系数 δ 依次减小,所以图5中功率-电压特性曲线依次降低。

由式(1)和 $R = R_0 \exp(\alpha_r T)$ 可得:

$$U = \frac{\delta R_0}{\exp(\frac{\alpha_r T}{2})} (T - T_0) \quad (2)$$

比较式(1)和式(2)得:

$$\frac{dP}{dU} = 2 \frac{\delta (T - T_0)}{R_0 \exp(\alpha_r T)} \frac{1}{1 + \alpha_r (T - T_0)} \quad (3)$$

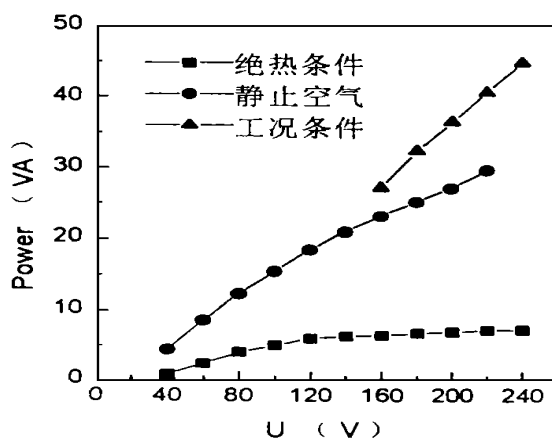


图5 环境对功率-电压特性的影响

Fig. 5 Effect of environment on power-voltage characteristic

其中 R_0 为加热带的室温电阻, α_r 为芯带材料的正温度系数。对同一加热带,由于处在同一环境温度,所以 T_0 、 R_0 和 α_r 均为常数,又由上一节的讨论可知,工作温度与环境传热无关,所以当电压相同时, T 也是常数,这样式(3)中唯一的变量是传热系数 δ 。由于工况条件、静止空气和绝热条件下 δ 依次减小,由式(3)可见 dP/dU (即斜率)也依次降低,于是出现了图5中三种环境条件下功率随电压升高而增大的幅度(即斜率)依次减小的情况。所以说,功率-电压特性由向环境的传热情况决定。

如果向环境散热很差(如绝热条件下传热系数 δ 极小),这时耗散功率 [$P = \delta (T - T_0)$] 极小,并且电压增大时由工作温度 T 升高而引起的功率增加 ($\Delta P = \delta \Delta T$) 也极小。在这种情况下如继续升高电压,发热功率将由于受所耗散功率的限制而几乎不变,所以图5中绝热条件下功率-电压特性曲线出现平台。

3.3 热处理对功率-电压特性的影响

图6(静止空气中的测试数据)中所所示的热处理试样是在120 的温度下保温3小时,然后以每小时1.5 的降温速度降至室温而得到的。从图中可以看出,经过热处理的加热带试样的功率明显大于未经热处理的试样,并且在电压大于100V 时出现平台。

由图7的阻温特性曲线可以看出,由于经热处理的加热带的结晶度得到提高,原来为非晶态的聚乙烯部分

在向晶态转变的同时把炭黑颗粒排向非晶区,从而导致导电网络趋向完整,在各温度下的电阻均变小,发热功率($P = U^2 / R$)也因此变大;同时,图7还表明试样热处理后正温度系数 α_T 也下降了,这样在室温电阻 R_0 和 α_T 均下降的共同作用下,由式(3)可知 $P-U$ 曲线的斜率(dP/dU)增大,这就是图6中在低电压下经热处理的试样不仅功率大于未经热处理的试样,而且 $P-U$ 曲线的斜率也较大的原因。

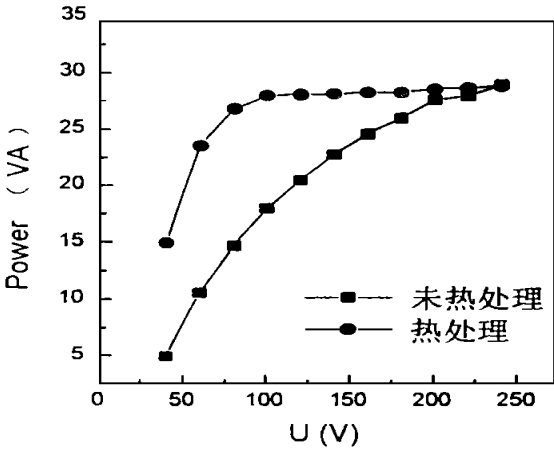


图6 热处理对功率-电压特性的影响

Fig. 6 Effect of heat treatment on power-voltage characteristic

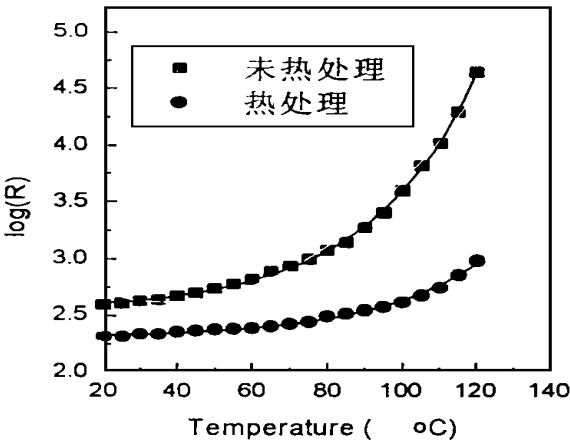


图7 热处理对阻温特性的影响

Fig. 7 Effect of heat treatment on resistivity-temperature characteristic

当电压达到100V时,如果继续增大电压,由于受由传热系数 δ 控制的耗散功率 $[P = \delta(T - T_0)]$ 的约束,发热功率的增大受到限制,从而出现了平台。可见,热处理能大幅度改善功率-电压特性,使电压在一定范围内波动时保持功率稳定,所以热处理是加热带制备过程

中必不可少的一个步骤。

3.4 并联加热带的功率-电压特性

由于在加热带的实际安装使用中,常将几根加热带并联起来以增大总功率,所以本小节研究了并联对加热带功率-电压特性的影响。

图8记录了工况条件下不同数量的加热带并联后的功率-电压特性。从图中可以看出,虽然并联后总功率增加了,但功率-电压特性曲线的变化趋势并没有改变。这是因为,加热带并联后总表面积增大导致向环境的散热增加,从而耗散功率也随之增加,所以并联后增加的发热功率刚好弥补了增加的耗散功率。因此并联不能改变功率-电压特性的趋势。

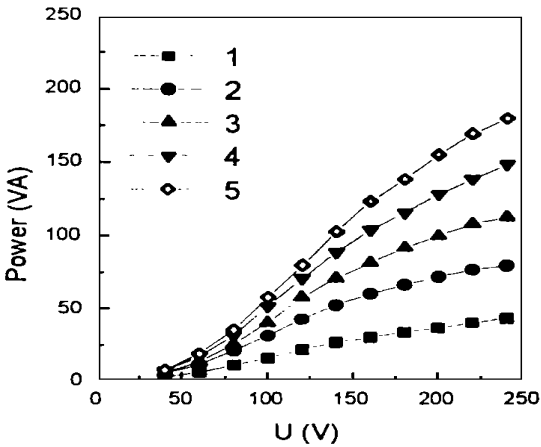


图8 加热带并联后的功率-电压特性

Fig. 8 Power-voltage characteristic of parallel heating strip

图8的结果表明,在安装过程中如需要加热带的并联,只要考虑功率大小的要求,不用考虑对功率-电压特性的影响。

4 结论

通过对加热带功率特性的研究表明:

- (1) 环境的变化不能改变加热带的工作温度,却能改变 $P-T_0$ 曲线的斜率,即随环境温度变化自动调节功率的能力;
- (2) 外加电压的变化不影响 $P-T_0$ 曲线的斜率,只能改变加热带的工作温度;
- (3) 加热带的功率-电压特性主要由向环境的传热情况、加热带本身的性质(如室温电阻 R_0 、正温度系数 α_T)决定;
- (4) 热处理能显著改变加热带的功率-电压特性,有利于功率稳定;

(下转第34页)

图4 充氢后GH907合金中的 γ' 相Fig. 4 γ' phase of GH907 alloy after hydrogen treatment图5 充氢后GH907合金中的 ϵ 相Fig. 5 ϵ phase of GH907 alloy after hydrogen treatment

图6 充氢后GH907合金中的晶界相

Fig. 6 Grain boundary phase of GH907 alloy after hydrogen treatment

4 结论

(1) 疲劳蠕变后合金显微组织发生了很大的变化, 主要强化相 γ' 变得没有规则, 且片状 ϵ 相发生断裂。

(2) 充氢后, GH907的微观组织结构基本无变化,

充氢后氢在晶界偏析, 晶界相与基体之间结合力有所减弱, 抗腐蚀性能下降, 从而其塑性、持久性能略有下降, 而合金强度基本无影响。这说明 GH907具有良好的抗氢脆能力。

(3) GH907合金断裂方式是沿晶界断裂。

参考文献

- 1 Smith D F and Smith J S. Superalloys, 1984, 591
- 2 Heck K A et al. Superalloys, 1988, 151
- 3 王荣明等. 航空材料学报, 1995, 15 (4): 1~7
- 4 Wang R M et al. Acta Metall. Sinica, 1996, 9 (6): 595

航空科学基金资助项目

稿件收到日期: 1998. 2. 28

王荣明, 男, 1969年出生, 博士, 从事金属及复合材料的显微组织与界面结构研究。联系地址: 北京市81信箱4分箱(邮编100095)

(上接第28页)

(5) 安装过程中的并联处理只改变功率大小而不改变功率-电压特性。

参考文献

- 1 Meyer J. Stability of polymer composites as positive-temperature-coefficient resistors. Polym. Eng. Sci., 1974, 14 (10): 706
- 2 Narkis M. et al. Electrical properties of carbon black filled polyethylene. Polym. Eng. Sci., 1978, 18 (8): 649
- 3 Poulaert R. et al. Low-temperature electrical resistivity of carbon-black-loaded polyethylene. Polymer, 1983, 24 (7): 841
- 4 Dixon D. S. et al. Development of a composite material with long-term EMI shielding properties. SAMPE J., 1989, 25 (6): 31
- 5 益小苏. 高分子材料的制备与加工. 浙江大学出版社, 1997, 171

国家高技术新材料863计划项目 715-007-0080、浙江省科委九五攻关项目

张向武, 男, 1975年2月生, 博士生, 从事聚烯烃导电复合材料、低熔点合金复合材料等国家高科技(863)重点项目和国家自然科学基金项目的研究工作。联系地址: 浙江大学高分子科学与工程学系复合材料研究室(邮编310027)