

碳纤维导电复合材料的电学性能研究

A Study of the Electrical Properties of Carbon Fiber Conductive Composite

杨小平, 荣浩鸣, 陆泽栋 (北京化工大学国家碳纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

YANG Xiao-ping, RONG Hao-ming, LU Ze-dong
(National Engineering & Technology Research Center of Carbon Fiber,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

摘要: 研究了FR-4 溴化环氧树脂玻璃布和碳纤维导电纸层压复合面状发热板的电学性能, 结果表明: 溴化环氧树脂固化过程对其电性能产生影响, 对于不同规格的导电纸, 其电阻下降率不同。面状发热板的电阻在升温 and 降温过程中存在不同程度的偏离, 呈现 PTC 或 NTC 效应, 数次热循环后, 可以使室温电阻保持恒定。发热板的电阻随通电时间的延长而逐渐下降并趋于稳定, 通断电次数对其电阻影响不大, 在长期通电使用下能保持其功率稳定性, 发热板的功率密度与表面温度呈现良好的线性关系。

关键词: 面状发热板; 碳纤维; 导电纸; 导电复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2000)09-0011-04

Abstract: The electrical properties of carbon fiber facial heating-sheet made of carbon fiber conductive paper laminated with FR-4 brominated epoxy prepreg glass cloth have been studied. The results show that the curing of FR-4 prepreg influences the changes of electrical properties. Different kinds of conductive paper samples have different decrease ratios. The resistance and temperature (R-T) relationship of facial heating sheet during the heating and cooling recycling process present some difference between the heating curve and the cooling curve. The samples exhibit PTC or NTC effect, but the resistance at room temperature keeps stable after several times of heat treatment. Resistance of facial heating sheet decreases slightly and keeps stable after use for several hours. This kind of facial heating sheet has constant power under long use. Power density and surface temperature curve show linear behavior.

Key words: facial heating-sheet; carbon fiber; conductive paper; electrically conductive composite

近年来, 复合型导电高分子材料, 尤其是聚烯烃/碳黑 PTC 材料的研究和应用逐渐成为热点^[1~3]。作为一种新型的自调控材料, 可广泛应用于自限温加热元件、过电流保护元件以及其它感温元件等。但研究表明, 具有实用的 PTC 效应时, 其导电填料的浓度处于渗滤区域, 导电填料浓度的微量变化, 将使复合材料的电导率发生几个数量级的变化。虽然通过聚烯烃辐射交联, 改变碳黑及聚合物的品种及加工工艺等, 可以达到 PTC 效应的稳定化。但迄今为止, 自调控加热的生产技术仅美国 Raychem 公司等掌握, 国内还停留在研究阶段^[4~5]。碳纤维作为一种纤维状导电填料, 填充树脂、橡胶、橡塑共混物等复合型导电高分子材料的研究也开始见诸报道^[6~8], 但传统的加工方法, 如挤出、共混、开炼、密炼等对碳纤维长度损伤较大, 长度分布不均, 而影响其电性能的稳定性。本工作开发了一种新的导电复合材料, 首先利用湿法成

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, 形成三维导电网络, 即碳纤维导电复合纸^[9], 然后, 与玻璃纤维布浸渍溴化环氧树脂的半固化片等热压复合, 形成一种新型的碳纤维面状发热板^[10]。论文研究了该种导电复合材料的一系列电学性能, 如热固化过程中电性能的变化、电阻-温度特性、通电及通电次数对其电性能影响、表面温度-功率密度关系等。

1 实验部分

1.1 原材料

碳纤维导电纸: 幅宽 500mm, 90g/m², 北京化工大学生产。

FR-4 半固化片: 溴化环氧树脂含量 58% ~ 62%, 挥发份 0.6%, 杭州华立达铜箔板有限公司生产。

脱模膜: PVDF 膜, 厚度 $18\mu\text{m}$, 杭州华立达铜箔板公司提供。

电极: 铜箔, 厚度 $35\mu\text{m}$, 宽度 20mm , 自制。

1.2 试样制备

半固化片尺寸为 $400\text{mm} \times 400\text{mm}$, 导电纸为 $350\text{mm} \times 350\text{mm}$, 脱模膜为 $420\text{mm} \times 420\text{mm}$, 电极长为 365mm , 按照下列次序叠片, 从下至上为脱模膜, 半固化片, 导电纸, 电极, 半固化片, 脱模膜。样品置于 $400\text{mm} \times 400\text{mm}$, 60t 平板硫化压机中, 压制工艺为: 压力 22MPa , 105°C 恒温 30min , 再升温至 178°C , 恒温 80min , 再保压降温至 55°C 开模, 得到碳纤维面状发热板试样。

1.3 性能测试

导电纸电阻: 用自制夹具, 在试样两端电极处加压力, 电极宽度为 20mm , 测其体积电阻。

发热板电阻: 用 M890C⁺ 数字万用表直接测量。

电阻-温度特性: 将发热板置于烘箱中, 按一定升温速率升温, 在某确定温度下恒温 5min 后记录电阻。

通电及通断电次数对发热板电性能影响: 选择 3 种规格的发热板, 按功率密度 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 通电, 记录不同时间后的电阻。随后对 3[#] 样品的发热板按通电 30min , 断电 15min , 记录不同累加次数下的发热板电阻的变化。

功率密度与表面温度关系: 在不同输入功率下, 测 3[#] 样品 $610\text{mm} \times 410\text{mm}$ 规格发热板表面 20 个均匀分布点的表面温度, 取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 FR-4 树脂热固化过程对导电纸导电性能影响

层压过程中不同规格导电纸的电性能列于表 1。

在压制过程中, 影响电阻变化的主要因素有: 压力、温度、绝缘材料固化以及导电纸本身的电阻即碳纤维含量的差异。碳纤维导电纸具有压实搭接、增加导电、降低电阻的性能^[1] (即压敏特性)。对于能保持短碳纤维长度和分散均匀性的导电纸, 其临界碳纤维含量 (或称阈值) 相对于碳纤维填充的复合型导电高分子含量低, 而且具有电阻材料特征的导电纸的电阻范围在阈值附近或超过极限电导率之后, 因此实验选择了四种不同电阻范围的样品进行研究。导电通道学说 (渗流理论) 认为影响其电导率的主要因素包括接触数目、接触电阻、间隙大小和网络形成等因素。样品 1[#] ~ 4[#] 为低电阻范围内的导电纸, 其碳纤维的含量较大, 处于极限电导率区之后, 其导电网络已经形成, 并且网络间的平均接触数目比较大, 压力压实对接触电阻作用并不明显, 在层压加工过程中, 压力和

树脂固化影响不大, 从而整个电阻变化规律比较平稳。样品 5[#] ~ 8[#] 为中电阻范围内的导电纸, 其碳纤维的含量较大, 也处于极限电导率区之后, 导电网络已经形成, 且网络间的搭接数目比较多, 影响其电阻的主要因素为接触电阻和间隙大小, 因而压力和树脂固化对其电阻变化有一定影响。样品 9[#] ~ 11[#] 的电阻比 5[#] ~ 8[#] 的电阻大, 其碳纤维相对含量较多, 处于“阈值”的上限值附近, 导电网络已经形成, 但搭接点数目较小, 当压力作用于导电纸上, 其接触电阻会发生较大变化。在 FR-4 树脂固化时, 经过树脂熔融、固化等阶段, 导电网络间的间隙大小也受到较大的影响, 所以整个电阻呈现出较大的变化规律。样品 12[#] ~ 14[#] 电阻值很大, 碳纤维的含量很少, 处于“阈值”区域内, 导电网络刚刚形成, 且网络间搭接间隙较大, 接触点很少, 因此, 其接触电阻和间隙大小对电导率的影响很大, 所以在压力压实、树脂固化过程中, 电阻产生很大的变化, 因此整个电阻变化规律处于很大的变化之中。

表 1 层压过程中不同规格的导电纸的电性能

Table 1 Resistance of different conductive paper samples under laminated

样品号	R_1/Ω	R_2/Ω	R_3/Ω	R_4/Ω	R_5/Ω
1 [#]	30	20.9	17.2	16.9	16.8
2 [#]	100	67.3	43.1	48.4	48.2
3 [#]	170	106	74.8	74.1	73
4 [#]	200	124.8	85.7	84.2	80.7
5 [#]	280	173	115.2	117.9	113.4
6 [#]	300	184	108.4	104.1	98.6
7 [#]	320	200	134.8	128.8	120.6
8 [#]	430	278	155.2	145.8	133.7
9 [#]	475	298	181.3	178.8	167.1
10 [#]	750	494	289	250	234
11 [#]	1430	853	359	299	283
12 [#]	5K	2850	597	453	444
13 [#]	14K	8530	907	796	743
14 [#]	20K	11600	996	778	726

R_1 是尺寸为 $600\text{mm} \times 380\text{mm}$ 的导电纸的电阻 (标准电阻); R_2 是尺寸为 $350\text{mm} \times 350\text{mm}$ 的导电纸的电阻 (样品电阻); R_3 是在 22MPa 压力下 R 的电阻; R_4 是压制好发热板的冷态电阻; R_5 为通电 10min 冷却后的发热板的电阻

2.2 面状发热板的电阻-温度特性

图 1, 2, 3 为实验中所选择的三种不同规格导电纸制得发热板的电阻-温度特性曲线, 可见, 每次升降温曲线不能完全重合, 出现滞后环, 原因是热膨胀过程中的链松弛在冷却过程中来不及迅速聚集而存在一个滞后时间。对不同规格的导电纸样品, 其升降温曲线表现出不同的规律, 对于高电阻导电纸 (图 1) 在升降温过程中, 随温度升高电阻下降, 但在超过

100 后,电阻值发生突变,随温度升高电阻变大,呈现类似于聚烯烃/碳黑导电复合材料的 PTC 效应^[8]。由于 FR-4 树脂的玻璃化转变温度在 130 左右,超过 100 时,分子链段开始运动,发生体积膨胀,而碳纤维几乎不发生体积膨胀^[12]。树脂体积膨胀的结果是

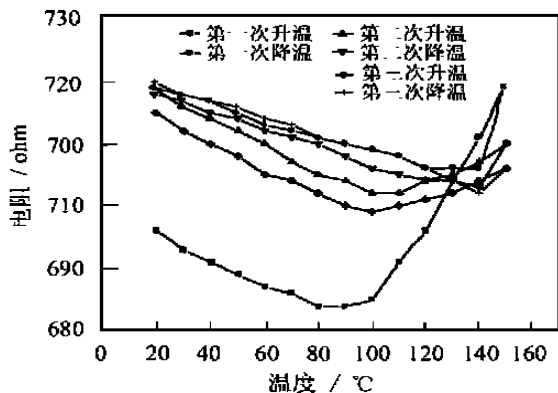


图 1 由 14# 导电纸样品制作的发热板的 $T-R$ 曲线

Fig. 1 $T-R$ curve of facial heating sheet made of 14# conductive paper

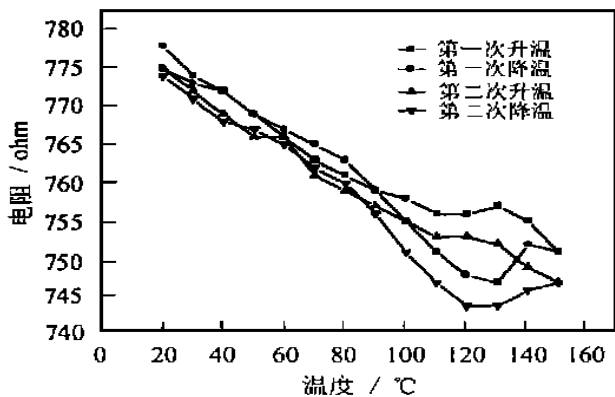


图 2 由 3# 导电纸样品制作的发热板的 $T-R$ 曲线

Fig. 2 $T-R$ curve of facial heating sheet made of 3# conductive paper

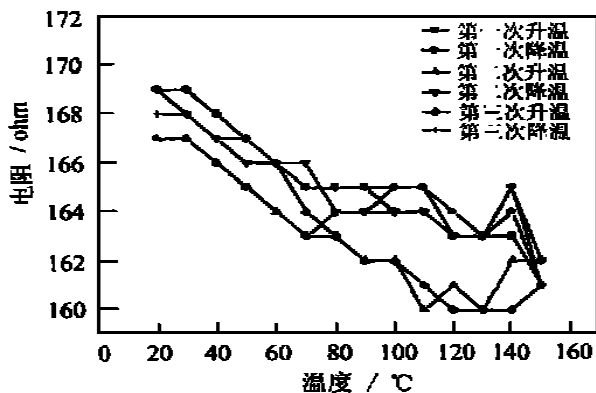


图 3 由 1# 导电纸样品制作的发热板的 $T-R$ 曲线

Fig. 3 $T-R$ curve of facial heating sheet made of 1# conductive paper

碳纤维导电网络间的接触由紧密变得松散,减少了接触点的数目,相对应的电阻增加,出现 PTC 效应。碳

纤维导电网络是在导电纸加工过程中形成,且不随树脂层压过程而变化。由此,虽出现 PTC 效应,但 PTC 强度低,尤其环氧热固性树脂固化后不再出现熔融结晶,NTC 效应不再出现,这也收到了类似聚烯烃辐射交联的效果。随着热循环次数的增加,PTC 强度减弱,具有较好的室温电阻重复性。对于图 2 和图 3 的样品,其升、降温曲线具有相同的规律,首次升温时,电阻随温度升高而下降,在较高温度下,降温时的电阻低于升温时的电阻,在低温区域内,其电阻随着升降温次数的增多渐趋于相同值,具有较好的室温重复性。综合以上三个图可以看出,发热板的电阻-温度曲线非常复杂,有时具有强的 PTC 效应,有时具有很弱的 PTC 效应,有时只有 NTC 效应,因为导电复合材料的 PTC 效应与碳纤维的含量有关。当碳纤维的含量很低时,材料处于绝缘区;当碳纤维的含量达到渗透区浓度时,由于导电网络刚刚形成,碳纤维导电网络较易被聚合物的热膨胀或升温时晶区变化所阻隔,此时 PTC 效应最为显著;当碳纤维含量继续增加,导电网络与接触点数足够多,高温区的场致发射电流随温度的增加较大,场致发射电流除部分抵消基体热应力使体积电阻增加的增量外,同时使复合材料的导电性提高而具有 NTC 效应。

2.3 面状发热板通电及通断电次数对电阻的影响

表 2 通电时间对发热板电阻的影响

Table 2 Resistance changes under different use time

样品号	原板电阻	R (10min)	R (30min)	R (1h)	R (2h)
1#	16.9Ω	16.8Ω	16.3Ω	16.3Ω	16.2Ω
3#	74.1Ω	73Ω	71.7Ω	71.4Ω	71Ω
14#	778Ω	725Ω	723Ω	721Ω	719Ω

表 2 为三种规格发热板在开始通电阶段电阻的变化规律,结果表明:面状发热板的电阻随着通电时间的延长逐渐降低,并趋于稳定,其原因在于碳纤维经 1200~1500 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,表现为碳纤维电阻率恒定。通电后,在电场的作用下,电流冲击导电纸内导电网络间的绝缘材料,产生介电击穿或隧道导电使导电网络间的接触点数目增加,并且使之稳定。另外在电流的作用下,产生热量。在电流和热态下经表面处理的碳纤维其表面的化学基团(羰基、羧基等)之间的化学结合,促进了其导电网络的紧密接触,即“化学搭接”(一种表面氧化层的烧结作用)使其发生松弛作用,导致其电阻下降。随着通电时间的延长,这种“化学搭接”越趋于稳定,达到最结实的搭接状况,松弛作用减小,因而使电阻稳定不会随通电时间的继续增加发生功率变化。图 4 为碳纤维发热板通电 30min、断电 15min,累计使用下

的电阻稳定性曲线。

从图4可以看出,在通断电的过程中,发热板的电阻不会发生大的变化,只产生较小的波动,因此在通电一段时间(如2h)后的电阻可以作为标定额定功率的依据。

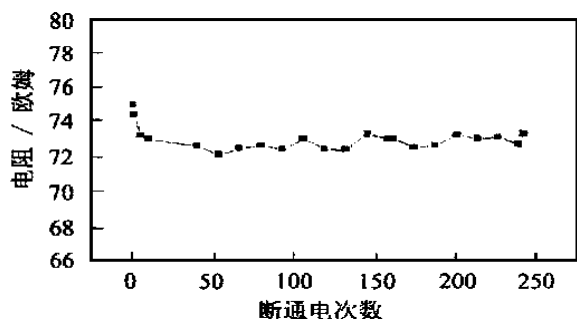


图4 由3#导电纸样品制作的发热板的
通断电次数-电阻关系曲线

Fig. 4 Curve of times of on and off and resistance of
facial heating sheet made of 3# conductive paper

2.4 面状发热板的功率密度-表面温度关系曲线

图5是碳纤维面状发热板的功率密度-表面温度

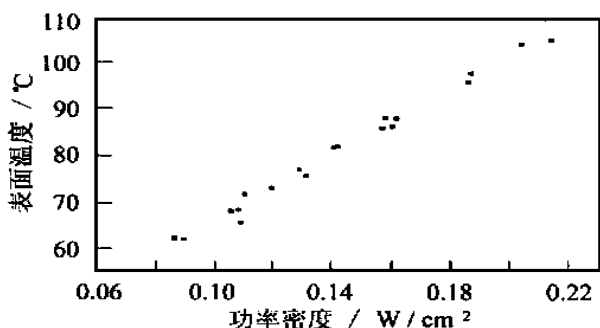


图5 碳纤维面状发热板的功率
密度-表面温度关系曲线

Fig. 5 Power density-surface temperature curve of
carbon fiber facial heating sheet

的关系曲线,可见其功率密度与表面温度间具有相当好的线性关系。碳纤维面状发热板中导电及导热载体是碳纤维,属于非金属固体材料。碳纤维的热传递主要依靠晶格振动(声子和光子),晶格振动的实质是微观粒子(分子、原子、离子)的热运动,且符合量子力学的运动规律。碳纤维的单色发射率为0.9左右,其热量传递主要以热辐射为主,热辐射晶格振动波可分为声频和光频两种^[12],在面状发热板实际使用的中低温范围($< 150^{\circ}\text{C}$),光频格波的能量弱,声频晶格振动波是热传递的最大能量者。因此,碳纤维的热传导和热辐射性能相当好,加上其直径细($7\mu\text{m}$ 左右),外表面积相当大,热辐射效率相当高,在使用中能避免蓄热和过热现象发生。面状发热材料在使用过程中,其设计参数主要为功率、尺寸和表面温度,由功

率密度-表面温度之间良好的线性关系,结合热压过程中碳纤维导电纸的电性能变化规律,可以预先进行导电纸的电阻设计。

3 结论

(1) 热压过程中,压力、温度及树脂的固化等对碳纤维面状发热板的电阻性能会产生影响。不同规格导电纸在发热板热压过程中电阻均呈下降规律,但其下降比例不同。

(2) 碳纤维面状发热板的电阻随温度的升高而变化,呈现PTC或NTC效应,升温曲线与降温曲线存在不同程度的偏离,随着热循环次数的增加,这种偏离程度逐渐减小,可使其室温电阻保持恒定。

(3) 碳纤维面状发热板的电阻随着通电时间的增加而逐渐下降并趋于稳定,通断电次数对碳纤维面状发热板的电阻影响不大。

(4) 碳纤维面状发热板的表面温度与功率密度具有良好的线性关系。

参考文献

- [1] Narkis M. et al. J. Appl. Polym. Sci. 1984, 29: 1639
- [2] Gengcheng Yang. et al. Polymer Composites. 1997, 18 (4): 477
- [3] Slupkowski T. International Polymer Science and Technology. 1986, 13 (6): 80
- [4] 张向武,等. 聚乙烯/碳黑导电复合材料的功率特性[J]. 材料工程, 1998, 41 (12): 25
- [5] 史宇正,等. 碳黑填充聚乙烯材料电阻-温度特性研究[J]. 功能高分子学报, 1998, 11 (1): 55
- [6] Roy D. et al. J. Mater. Sci. 1996, 31: 5313
- [7] Purnendu B. et al. Electrical conductivity of short carbon fiber-reinforced polychloroprene rubber and mechanism of conduction[J]. Polym. Eng. & Sci. 1992, 32 (6): 448
- [8] Balta C. F. J. et al. Electrical conductivity of PE-carbon fiber composites mixed with carbon fiber[J]. J. Mater. Sci. 1988, 23: 1411
- [9] 浦子荣,等. 导电发热用的碳纤维复合纸及其制备方法[P]. 中国发明专利: 94118775.6 CN112490.7A
- [10] 杨小平,等. 耐阻燃面状发热板及其制备方法[P]. 中国发明专利: 98102712.1 CN1209719
- [11] 杨小平,等. 碳纤维面状发热体的性能研究[C]. 第三届全国新型碳材料学术研讨会论文集, 1997.9庐山, 134
- [12] 贺福,等. 碳纤维的电热性能及其应用[J]. 新型碳材料. 1995, (41) 3: 5

收稿日期: 1999-09-26

作者简介: 杨小平(1965-),男,博士,副研究员,主要从事碳纤维功能复合材料如碳纤维面发热材料、活性碳纤维功能材料及碳纤维增强热塑性复合材料的研究,已发表论文10多篇,专利4项。联系地址:北京化工大学国家碳纤维工程技术研究中心(100029)

本文编辑: 全宏声