文章编号: 1007 - 4252(2022)02 - 0002 - 148 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0016

碳晶/石墨复合电热膜的热辐射性能研究

葛铁军[1,2],张名剑[1,2],马浩然[1,2],徐桂秋[1,2]
(1. 沈阳化工大学 塑料工程研究中心,沈阳 110142; 2. 辽宁高分子材料工程技术研究中心,沈阳 110142)

摘要: 以水性聚氨酯为高分子基体,加入碳晶、石墨为导电填料涂覆制得电热膜,对电热膜进行测试与表征表明: 当碳晶加入量为 35%时,碳晶电热膜的综合性能最优; 当石墨加入量为 35%时,石墨电热膜的综合性能最优; 当加入导电填料总量为 35%,碳晶、石墨质量比为 6∶4 时,其扫描电镜分散均匀,体积电阻率为 7 Ω·cm,易于成膜和加工,电-热辐射转化效率最高,达 68.9%。

关键词: 碳晶; 石墨; 电热膜; 电-热辐射转化效率
中图分类号: TQ316.6 **文献标志码:** A

Study on Heat Radiant Performance of Carbon Crystal/Graphite Composite Electric Heating Film

GE Tie-jun[1,2], ZHANG Ming-jian[1,2], MA Hao-ran[1,2], XU Gui-qiu[1,2]
(1. Plastic Engineering Research Center of Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Liaoning Polymer Meterials Engineering and Technology Research Center, Shenyang 110142, China)

Abstract: Using water-based polyurethane as a polymer matrix, adding carbon crystals and graphite as conductive fillers to prepare an electric heating film, the test and characterization of the electric heating film show that when the carbon crystal addition is 35%, the comprehensive performance of the carbon crystal heating film is the best; when the amount of graphite added is 35%, the overall performance of the graphite electric heating film is the best; when the total amount of conductive filler is 35%, the mass ratio of carbon crystal to graphite is 6∶4, the scanning electron microscope is evenly dispersed and the volume resistance rate is 7 Ω·cm, which is easy to form and process. The conversion rate of electric-heat radiation is the highest that reaching 68.9%.

Key words: Carbon crystal; Graphite; Electric heating film; Electric-thermal radiation conversion efficiency

收稿日期: 2021-11-16; **修订日期:** 2022-03-07
基金项目: 辽宁省重点研发计划指导计划项目(2017304004).
作者简介: 葛铁军(1964-),男,硕士,教授,主要研究方向为高分子合成改性(E-mail: getiejun@163.com).

0　引言

我国对于取暖有很大需求，传统的取暖方式是通过燃烧煤炭来进行直接或间接供暖，会对空气造成严重的污染[1]。随着国民经济的发展，电采暖逐渐进入人们的日常生活。电热膜供暖是一种以电力为能源，通过红外线辐射传热的世界上最先进的供暖方式之一[2]。

近年来，随着新型碳材料的快速发展，碳系电热膜成为最具有发展前景的电热膜材料之一，它是将特制的导电浆料涂敷在聚酯膜基体，两端贴上铜箔电极后，再热压另一层绝缘聚酯膜制成。碳系电热膜电热性能优良，通电后具有红外低温辐射效果，对人体有益，具有理疗效果[3]。电热膜的核心参数电-热辐射转换效率反映了辐射能量占总输入功率的比值。效率越高，能量利用率越高[4]。

碳晶作为一种由碳纤维加工而制成的新型碳类发热材料，保留了碳纤维的许多优良性能，且形状细小、表面纯净、比表面积大、易于被树脂润湿均匀分散，是优良的导电填料[5]。石墨是一种具有优异导电性且微观结构呈片状结构的功能材料，添加一定量的石墨可以明显降低电热材料的电阻率[6]。

本实验以水性聚氨酯作为基体树脂，加入碳晶、石墨为导电填料，制备了碳系电热膜，研究了碳晶、石墨及其混合物对电热膜体积电阻率、微观结构、升温响应和电-热辐射转化效率的影响。

1　实验部分

1.1　主要原料

聚丙烯腈碳纤维，日本东丽公司；石墨，上海陆汉金属材料有限公司；水性聚氨酯 HK6556，上海北陆化工科技有限公司。

1.2　主要仪器设备

四探针体积电阻率测试仪，HFT-332，山东恒美电子科技有限公司；电热真空干燥箱，ZK-2B，上海实验仪器厂有限公司；扫描电子显微镜（SEM），JSM-6360LV，日本电子；交流调压电源，STG-500VA，浙江诚强电气有限公司；电力检测仪，T10，科沃德电子有限公司；红外热像仪，H10，杭州海康威视数字技术股份有限公司。

1.3　碳晶的制备

将聚丙烯腈碳纤维短切成长度为 5～10 mm 左右，用去离子水清洗短切碳纤维后放入烘箱在 100 ℃下烘 5 h，等完全干燥后取出。将碳纤维原料与小球按球料质量比 3∶1 放入球磨罐内，每个球磨罐里一般加入碳纤维 40 g、小球 120 g，同时将每个球磨罐用胶带密封，对称放入行星式球磨机中进行球磨，转速设为 340 r/min，球磨 24 h，得到的产物过筛后，即为碳晶粉。

1.4　碳系电热膜的制备

将碳晶、石墨按一定质量比放入除杂溶液中浸泡、烘干，得到除杂干燥后的碳晶、石墨，按质量比例与水性聚氨酯超声震荡 30 min，混合后用涂布器涂敷在载玻片上，放入烘箱以 80 ℃干燥 2 h，将干燥后的导电浆料与玻璃片分开，即可得到碳系电热膜。

1.5　电热膜的测试与表征

扫描电镜分析：在 20 kV 电压下观察导电填料与电热膜的微相结构，样品喷金处理。

体积电阻率：利用 HFT-332 型四探针体积电阻率测试仪测试电热膜。

附着力测试：根据 GB/T 928—1998 标准，在单芯片上测试电热膜。每个系列的电热膜都选取 3 个样品进行测试，其中两个以上符合标准测试等级的情况下取该等级作为该系列涂层附着力标准值。

温度响应测试：将相同规格的碳晶电热膜、石墨电热膜和碳晶/石墨复合电热膜通电测试，在规定时间内，记录其表面升温情况。

电-热辐射测试：根据 GB/T 7287—2008 标准，本实验适用于灰体型加热器或具有近似灰体型特征性的加热器。

2　结论与讨论

2.1　碳晶含量对电热膜导电性能的影响

碳素微晶（碳晶）是通过短切碳纤维经过球磨机高速球磨得到的，具有碳纤维所具有的优良力学性能与电热性能。本实验所选用的碳晶如图 1 所示，可看出碳晶是圆柱微粒结构，粒子表面纯净、比表面积大、易于被树脂润湿均匀分散、利于增加导电粒子在空间的接触。

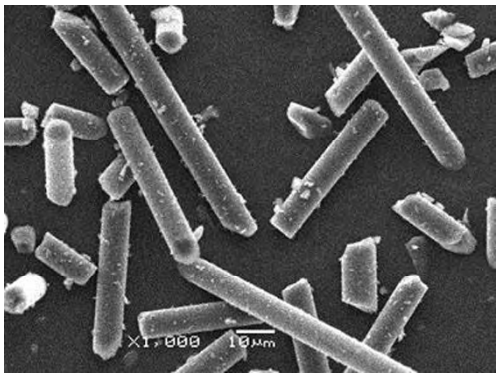

图 1 碳晶粉形貌 SEM 图

Fig. 1 Scanning electron microscope of carbon fiber powder morphology

如图 2 所示，随着碳晶含量的增加，电热膜的体积电阻率呈现明显的下降趋势，当碳晶的质量分数在 20%～30%时，体积电阻率由 3 650 Ω·cm 减少到了 24 Ω·cm。在此范围内，碳晶颗粒在高分子基体中的接触间距足够小，在高分子基体内部产生导电通路，导致体积电阻率发生显著变化，这时的导电填料浓度被称为渗流阈值[7]。将碳晶质量分数 30%～50%区间放大可发现，碳晶含量在 30%时，体积电阻率为 24 Ω·cm；当碳晶含量在 35%～50%时，体积电阻率变化不明显，均在 8 Ω·cm 以下。经过测试，随着碳晶含量继续增加，导电浆料的粘度增加，不易加工，附着力由原来的 2 级下降到了 4 级，力学性能变差。由此可见，当碳晶的含量为 35%时，电热膜的综合性能最好。

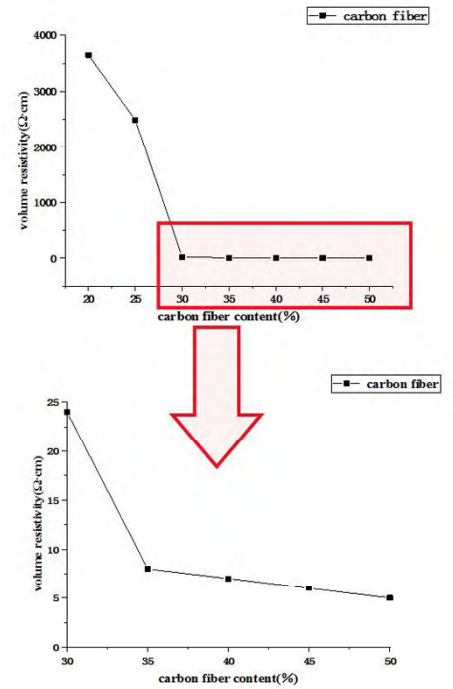

图 2 碳晶质量百分含量与体积电阻率的关系

Fig. 2 The relationship between the percentage of carbon crystal mass and volume resistivity

2.2 石墨含量对电热膜导电性能的影响

作为碳系导电填料，石墨对导电油墨的体积电阻率具有重要影响。本实验选用的石墨粉形貌如图 3 所示，可看出石墨粉为片层结构，容易形成面与面的接触，可提高以面接触形成导电网络的几率，有利于三维导电网络的构成[8]。

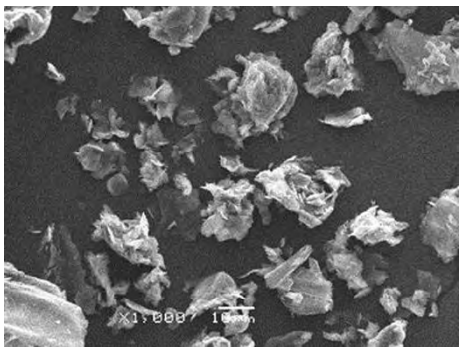

图 3 石墨粉形貌 SEM 图

Fig. 3 Scanning electron microscopy of graphite powder morphology

如图 4 所示，随着石墨含量的增加，电热膜的体积电阻率呈现明显的下降趋势，当石墨的质量分数在 20%～30%时，体积电阻率由 2 730 Ω·cm 减少到了 21 Ω·cm。在此范围内，石墨颗粒在高分子基体中的接触间距足够小，在高分子基体内部产生导电通路，这一过程体积电阻率发生突变，这是由于导电粒子添加量达到某一临界值时，形成了连续的导电网络，当导电填料没有达到这一临界值，该导电路径将被闭塞，电热膜的电阻相当于绝缘性聚合物的电阻[9]。将石墨质量分数 30%～50%区间放大可发现，石墨含量在 30%时，体积电阻率为 21 Ω·cm；当石墨含量在 35%～50%时，电热膜的体积电阻率在 5 Ω·cm 左右，基本保持不变，当石墨含量超过 45%时，电热膜的粘度增大，加工性变差，并且电热膜的附着力由原来的 2 级降到 5 级。由此可见：当石墨含量为 35%时，电热膜的性能最优。

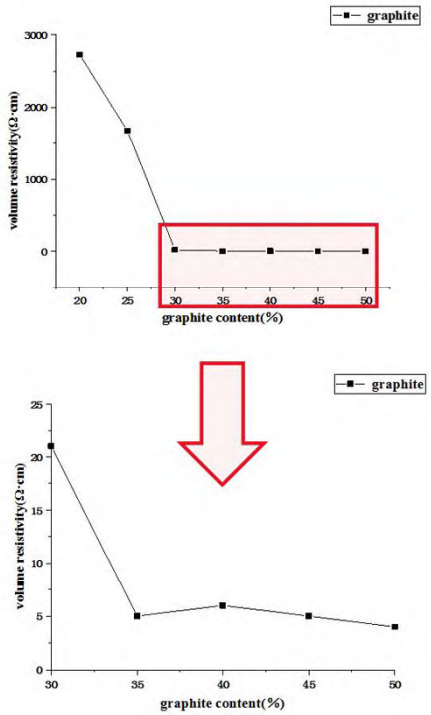

图 4　石墨质量百分含量与体积电阻率的关系

Fig. 4 The relationship between graphite mass percentage and volume resistivity

2.3　碳晶与石墨不同质量比对电热膜导电性能的影响

通过碳晶、石墨对电热膜的性能影响发现，当电热膜中导电填料含量固定在 35%以上，电热膜的体积电阻率没有明显变化，且导电浆料粘度变大，加工性变差，不易成膜。综合考虑，将导电填料的总量固定在 35%，通过调整碳晶和石墨的比例测试其对体积电阻率和附着力的影响，测试结果如图 5 和表 1 所示。

数据结果表明，当碳晶与石墨的质量比为 6∶4 时，导电性能最优异，体积电阻率为 7 Ω·cm；当碳晶与石墨的质量比在 9∶1～6∶4 之间，随着碳晶和石墨的含量更加接近，柱状的碳晶和片层状的石墨间产生了良好的连接状态，导电填料粒子之间聚合物薄膜的间距变小，在一定电场下，电子可以越过低势垒而使导电的概率增大[10]。当碳晶与石墨的质量比在 6∶4～1∶9 之间，电热膜的导电性能有所下降，随着石墨含量的增加，且石墨添加量高于碳晶含量，石墨的片层粒子难以包裹碳晶的圆柱状粒子，颗粒间距变大，形成的导电通路变少，因此体积电阻率增大。

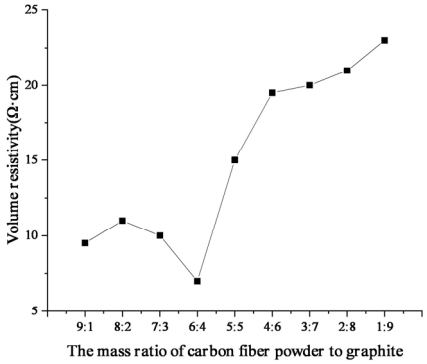

图 5　碳晶与石墨不同质量比混合时与体积电阻率的关系

Fig. 5 The relationship between carbon crystal and graphite mixed with different mass ratios and volume resistivity

表 1　碳晶与石墨不同质量比混合时对附着力的影响

Table 1 The effect on adhesion when carbon crystal and graphite are mixed with different mass ratios

碳晶与石墨质量比	附着力
9∶1	二级
8∶2	二级
7∶3	二级
6∶4	二级
5∶5	二级
4∶6	二级
3∶7	二级
2∶8	二级
1∶9	二级

2.4　碳晶电热膜、石墨电热膜和碳晶/石墨复合电热膜的 SEM 分析

图 6(a) 为碳晶电热膜的 SEM 图；图 6(b) 为石墨电热膜的 SEM 图；图 6(c) 为碳晶/石墨质量比 6∶4 复合电热膜的 SEM 图。

由图 6(a) 可清楚地观察到碳晶颗粒的形状和轮廓，并且清楚地观察到水性聚氨酯与碳晶之间的连接，但碳晶与水性聚氨酯的包裹不够紧密，空隙部分会导致部分导电网络的缺失；由图 6(b) 可观察到石墨具有片层结构，与水性聚氨酯之间的包裹性更加紧密，整体间隙要更小，但部分仍然有许多间隙，会阻碍部分导电通路的形成；由图 6(c) 可观察，碳晶与石墨两种导电填料复合后与水性聚氨酯紧密结

合，石墨紧密包裹碳晶，形成三维导电网络。片层结构的石墨恰好能够填补柱状结构的碳晶，使得水性聚氨酯与碳晶和石墨能够更加均匀地结合成完整的导电通路，碳晶/石墨复合电热膜的导电性能也会更加优异。

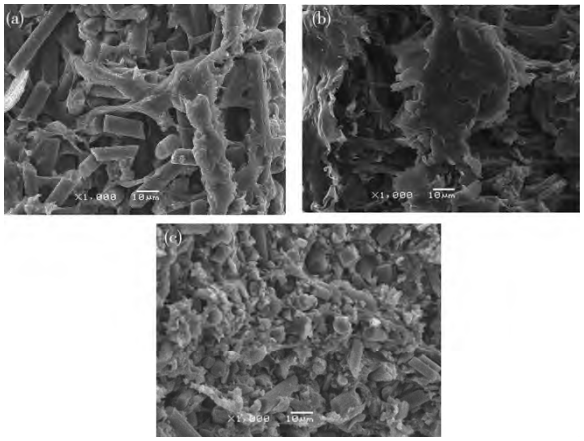

图 6 (a) 碳晶电热膜的 SEM 图; (b) 石墨电热膜的 SEM 图; (c) 碳晶/石墨质量比 6:4 复合电热膜的 SEM 图

Fig. 6 Scanning electron microscope of (a) carbon crystal heating film; (b) Graphite Heating Film and (c) carbon fiber powder/graphite mass ratio 6:4 composite electric heating film

2.5 碳晶电热膜、石墨电热膜和碳晶/石墨电热膜的温度响应测试

图 7 所示为室内温度 19 ℃条件下测试的质量分数 35%的碳晶电热膜、石墨电热膜和碳晶/石墨质量比为 6:4 的复合电热膜在施加电压为 36 V 的条件下表面温度的变化。

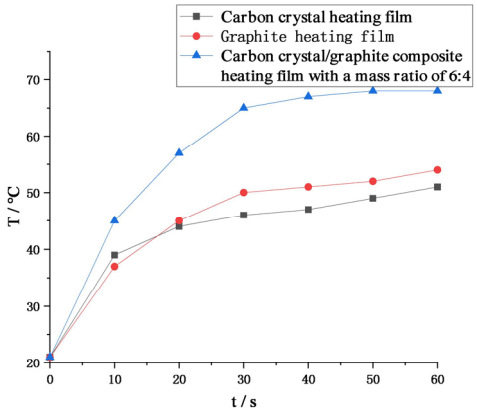

图 7 在 0~60 s 电热膜升温情况

Fig.7 Heating graph of electric heating film in 0~60 s

如图 7 所示，碳晶电热膜、石墨电热膜和碳晶/石墨质量比 6:4 复合电热膜，随着时间的变化，温度也随之升高。碳晶电热膜在 0~10 s 内的温度响应较快，但在 20 s 后升温不明显; 石墨电热膜在 0~10 s 内，温度响应较慢，但 10~30 s 内，温度上升明显; 碳晶/石墨复合电热膜结合碳晶电热膜和石墨电热膜的优点，温度响应更快，升温速率有明显提升。在 0~60 s内，随时间的变化，在三种电热膜中发热温度最高。在 30 s 时电热膜表面温度达到 65 ℃，远远高于碳晶电热膜的表面温度 51 ℃和石墨电热膜的表面温度 54 ℃。

2.6 碳晶电热膜、石墨电热膜和碳晶/石墨复合电热膜对电-热辐射转化效率的影响

按标准定义，电-热辐射转换效率是加热产品在额定电压下达到热平衡后，将输入的电功率转换成输出的总的辐射能量的百分比。在室温稳定的环境下测试，按 GB/T 7287-2008 中定义的热像测量法，电-热辐射转换效率计算公式为[11]:

$$\eta = \frac{S\sigma(T_r^4 - T_o^4)}{P_e} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η—电-热辐射转化效率，单位为百分比，%; S—辐射面的面积，单位为平方米，m^2; P_e—实测电功率，单位为瓦，W; T_r—平均辐射温度，单位为开氏绝对温标，K; T_o—环境温度，单位为开氏绝对温标，K; σ—斯特潘波尔兹曼常数，5.67×10^{-8} W/($m^2\cdot K^4$)。

将电热膜放置水平测试。室温环境稳定在 20 ℃，调节调压器并观察功率计量插座的功率数值，实测功率值恒定在 220 W。适当调节热像仪探头与电热膜之间的距离，使电热膜辐射面基本充满热像仪画面，设置热像仪发射率校正值为 1.000。用红外热像仪测出电热膜辐射面的平均辐射温度 T_r，测试数据见表 2。

表 2 不同组分电热膜的受热情况

Table 2 Heating conditions of electric heating films of different components

	碳晶电热膜	石墨电热膜	碳晶/石墨质量比 6:4 复合电热膜
辐射面面积/m^2	0.5	0.5	0.5

环境温度/℃	20.0	20.0	20.0
平均辐射温度/℃	79.6	80.2	85.6
实测电功率/W	220.0	220.0	220.0
电-热辐射转化效率/%	51.5	53.1	68.9

由式(1)计算可得，碳晶电热膜、石墨电热膜和碳晶/石墨质量比为 6∶4 的复合电热膜的电-热辐射转化效率分别为 51.5%、53.1%和 68.9%。实验发现，在辐射面面积、环境温度和实测电功率相同的条件下，平均辐射温度越高，电-热辐射转化效率越高。电热膜的核心参数电-热辐射转换效率反映了辐射能量占总输入功率的比值。效率越高，能量利用率越高。

3　结语

以水性聚氨酯为高分子基体，加入碳晶、石墨为导电填料制备了三类电热膜，在导电填料含量 35%，碳晶、石墨质量比为 6∶4 时，复合电热膜体积电阻率为 7 Ω·cm，扫描电镜分散均匀，导电性能最优，并且具有良好的力学性能，电-热辐射转换率最高，达 68.9%。

参考文献:

[1] 刘　亢，宁树正，张建强，等. 我国煤炭资源“九宫”分区经济及生态特征研究 [J]. 中国煤炭地质，2021，33(S1)：1-6.

[2] 袁雅君. 电热膜供暖系统技术及特点 [J]. 能源工程，2004，02：51-53.

[3] 吴　玮，吴　涛，吴岩松，等. 红外电热膜供暖技术 [J]. 红外技术，2001，05：39-40.

[4] 吴　铸，姬　彪，刘露露. 膜状电热产品电热辐射转换效率测试方法分析 [C]. //全国第十六届红外加热暨红外医学发展研讨会论文及论文摘要集，2017：305-307.

[5] 葛铁军，陈利猛，赵　越. 碳晶的制备与表征及在碳晶板中的发热机理研究 [J]. 沈阳化工大学学报，2018，32(02)：107-112.

[6] 陈　晖，王　磊，郭　振. 碳系/高分子导电复合材料研究现状 [J]. 塑料工业，2020，48(06)：1-5.

[7] Jiang Z X，Meng L H，Huang Y D，et al. Influence of coupling agent chain lengths on interfacial performances of polyarylacetylene resin and silica glass composites [J]. Applied Surface Sciences，2007，253(9)：4338-4343.

[8] 王恒飞，张其土. 水性石墨导电涂料性能研究 [J]. 电子元件与材料，2008，4(05)：62-64.

[9] Sichel，Keil E. Carbon black-polymer composites [M]. M. Dekker，1982.

[10] Miyasaka K，Watanabe K，Jojima E，et al. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content [J]. Journal of Materials Science，1982，17(6)：1610-1616.

[11] GB/T 7287-2008 红外辐射加热器试验方法 [S].