

几种典型碳纤维复合材料在地采暖方面的研究进展

贾 晨 杨俊红* 马 凯 张启超 崔旭阳

(中低温热能高效利用教育部重点实验室,天津大学机械工程学院,天津 300350)

摘 要 碳纤维所具有的优异电热特性和力学特性被应用于电热领域。以碳纤维复合材料为发热体的远红外电供暖系统,具有便于安装、用户可按需调节等特点。主要对几种常用典型碳纤维复合材料,包括碳纤维纸、碳晶板及碳纤维线,结合碳素电热材料短切和长丝碳纤维两种碳纤维发热体电热性能的分析,重点从机理方面综述了其在地采暖方面的研究进展,并对未来发展情况进行了展望。

关键词 碳晶,碳纤维线,碳纤维导电纸,地热地板

Research progress of several typical carbon fiber reinforced plastics for ground heating

Jia Chen Yang Junhong Ma Kai Zhang Qichao Cui Xuyang

(Key Laboratory of Efficient Utilization of Low and Medium Grade Energy, MOE,
School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350)

Abstract Carbon fiber with excellent electrothermal and mechanical properties are used in the field of electric heating. There are many advantages in far infrared electric heating system used carbon fiber composite material as heating element, such as easy installation and maintenance, easy adjustment and so on. Through the analysis of electrothermal property of short cut carbon heating material, several typical carbon fiber composite materials were especially discussed, including carbon fiber paper, carbon crystal plate and carbon fiber line. Moreover, the research progress of carbon fiber composite materials in the field of electric heating plate from the institutional aspect was comprehensively reviewed, and research direction was also prospected.

Key words carbon crystal, carbon fiber wire, carbon fiber reinforced conductive paper, electrical heated flooring

碳素材料可分为天然和人造两种,天然碳素材料有金刚石、石墨、还有无定形碳的几个变种,而碳纤维是固体或液体有机物受热分解,留下的不挥发碳。由于其具有导电和耐高温等性能,作为世界上第一批电灯灯丝材料而被发明。

碳纤维是比头发还要细很多的一种纤维(丝的直径约 $5\sim 15\mu\text{m}$)^[1],其外观为黑色,具有强度高、质量轻的特点,而且还具有耐高温、导电和导热等诸多性能^[2]。碳纤维所具有的优异电热特性和力学特性,使其可以毡材^[3]、粒材^[4]、线材^[5]和片材^[6]等多种形式应用于电热领域。在民用取暖^[7]、道路融冰^[8]、机动车辆^[9]、医疗器械^[10]和碳超高温电热元件^[11]等领域具有广阔的发展前景^[12]。

随着能源改革,以电代煤政策的出台,推动了碳

纤维电采暖的发展,碳纤维发热体的电热性能逐步应用于供暖电热板领域^[7],碳纤维电热辐射供暖系统的应用将会有一定的发展。碳素电热材料常用的主要有短切和长丝碳纤维两种^[13]。以碳纤维发热体为供暖元件胶合在地板中间形成电采暖。目前,市场上按材料形式分类主要有以下几种方式^[14]:一是碳晶电热板;二是在多层实木复合板或高密度纤维中间夹放普通碳纤维纸,从而构成电加热板;三是用碳纤维线镶嵌在地板中间,作为电供暖的元件。笔者主要就几种常用典型碳纤维复合材料,包括碳纤维纸、碳晶板及碳纤维线,结合碳素电热材料短切和长丝碳纤维两种碳纤维发热体电热性能的分析,重点从机理方面综述了其在地采暖方面的应用及研究进展。

作者简介:贾晨(1993-),女,硕士,主要从事热材料利用。

联系人:杨俊红,博士,副教授,主要从事工程热物理及相关领域的理论与技术研究。

1 短切碳纤维电热性能分析研究进展

1.1 碳纤维导电纸面状电热板的电热性能研究

碳纤维导电纸通常是将植物纤维与短切碳纤维通过混合抄造制备。碳纤维含量一般为 5%~30% (wt, 质量分数, 下同), 电阻率为 $0.1 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{[15]}$ 。日本大轮商事株式会在 20 世纪 90 年代初将碳纤维纸作为主要组件, 开发了远红外辐射发热体^[16]。在国内, 最早对碳纤维导电纸面状发热体展开研究的是北京化工大学碳纤维及复合材料研究所^[14], 这对碳纤维复合材料的应用具有推动作用。

杨小平等^[17]采用短切碳纤维和木质纤维素浆粕制成碳纤维导电复合纸, 并且将其作为发热体, 通过硫化层压与橡胶和增强骨架层复合成一种新型低温面状发热板, 对其电热性能进行分析, 研究结果表明: 该发热板具有类似金属电阻的欧姆特征, 电流与电压曲线以及表面温度-功率密度呈良好的线性关系, 并且具有长期通电保持功率稳定的特征。之后, 杨小平等^[18]又选用不同材料 FR-4 溴化环氧树脂玻璃布, 将其与碳纤维导电纸层压复合成面状发热板。发现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, 呈现正温度系数效应 (PTC) 或负温度系数效应 (NTC), 数次热循环后, 可以使室温电阻保持恒定。

电热板发热均匀性影响着其使用的舒适性、稳定性及安全性。标准 JG/T 286(2010)^[19] 规定温度不均匀度需 $\leq 7^\circ\text{C}$ 。

袁全平^[20]为改善发热均匀性, 选用了 4 种常用碳纤维纸, 具体参数由文献^[20]整理见表 1。通过红外热成像仪和热像仪 (Fluke Ti100 型) 的 Smart View 软件测试了评价区域内温度最高和最低温之

表 1 碳纤维纸材料

项目	台丽 (Tairyl)	东丽 (Toray)	1 [#] 国产	2 [#] 国产
	碳纤维纸 (TCP)	碳纤维纸 (DCP)	碳纤维纸 (GCP)	碳纤维纸 (NCP)
厚度/mm	0.08	0.10	0.08	0.08
宽度/mm	140	100	80	90
体积电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	1.093	2.201	3.470	1.936
最高温度/ $^\circ\text{C}$	60.05	57.34	70.30	68.03
最低温度/ $^\circ\text{C}$	44.28	40.66	43.83	42.08
温度不均匀度/ $^\circ\text{C}$	15.77	16.68	26.47	25.95

差。在加载 500 W/m^2 功率密度下, TCP 发热均匀性较好, TCP 温度不均匀度为 15.77°C , 而较大的是 GCP, 达到 26.47°C ; DCP 为 16.68°C , 与 TCP 接近, 但其发热面上散布相对多的高温区域, 红外热像图不均匀; 而 NCP 达到 25.95°C 。由此发现并不满足温度不均匀度的要求。

为了进一步研究发热不均匀度与电热单元搭接结构的分布, 包括搭接点间电热单元长度、碳纤维及其搭接点的分布关系, 通过扫描电子显微镜 (SEM, S-4800 型, 日本日立公司) 分析碳纤维纸中碳纤维单丝的分布情况, 结果发现 TCP 中碳纤维长度较为一致, 相比之下, GCP 和 NCP 存在明显短纤维堆积及空缺现象, 分别导致高温和低温区域的形成。其中, NCP 碳纤维较长, 其堆积搭接更严重, 同样功率密度加载下产生的最高温度最大, 达到 $83.7^\circ\text{C}^{[20]}$ 。

袁泉平^[20]还从微米尺度进行了导热机理分析, 选用两根台丽 TC35 单丝制成的单丝搭接电热元件, 模拟无胶状态下碳纤维纸中碳纤维单丝的搭接模型。研究结果表明: 电热效应是由碳纤维单丝及其搭接单元的电热效应叠加而形成, 而碳纤维纸中碳纤维单丝及单丝搭接点的分布均匀度和搭接点间碳纤维长度决定其电热温度分布的均匀性。因此, 针对单丝及单丝搭接单元的电热效应及温度分布的研究对改善发热均匀性有重要意义。

关于生产工艺, 碳纤维纸最突出的优点是大幅面制备工艺已经很成熟, 渗透性好, 厚度一般在 $0.08 \text{ mm}^{[20]}$ 左右, 柔韧性好, 其中植物纤维有利于胶合, 成本低 (市价约合 15 元/m^2)^[20]。目前, 市面上部分碳纤维纸, 由于碳纤维分散工艺不成熟, 均匀性较差, 表面温度不均匀, 碳纤维纸直接与基材叠层胶合制备电热地板具有潜在的漏电危险。因此, 应用时多采用环氧树脂膜片等材料与碳纤维纸双面复合制备绝缘碳纤维纸电热膜^[14]。

1.2 碳晶电热板的电热性能研究

碳晶是将短小的碳纤维进行改性, 之后再行打磨处理形成碳元素的细小颗粒。碳晶电热板是由碳晶与远红外发射剂混合制成浆料, 印刷或涂抹在基板上, 再高温固化干燥成碳晶膜, 之后在薄膜的两端连接导线^[7]。通电后, 在电场的作用下, 发热体中的碳晶微小颗粒, 通过做“布朗运动”剧烈的摩擦和撞击, 以远红外辐射和对流的形式对外传递热能^[21]。

张明强^[7]建立了碳纤维面状电热板结构模型和微观结构, 指出碳晶微小颗粒组成点、线、面相互交错的空间结构, 并且以面状形式均匀发热。

张海桥^[4]对碳晶电热板系统运行调节进行了实验及模拟研究。结果表明,碳晶电热板系统相比于发热电缆系统,具有更快的温度响应速度,并且在动态运行条件下,具有更好的温度均匀性。付玉^[22]以碳晶电热板局部辐射采暖的适用性为关注点,发现在夏热冬冷地区的城市公共建筑、民用建筑以及在农村单体居住建筑中适用于碳晶电热板局部辐射采暖系统。谭羽非等^[23]以北京地区某建筑中间层 4m×4m×3m 的房间为对象,对碳晶电热板系统进行了 24h 温控调节过程模拟,给出了合理的温控调节方案,为该电采暖系统的节能运行,提供了技术支撑与依据。

2 碳纤维长丝的电热性能分析研究进展

碳纤维线是由长丝碳纤维束与外层绝缘材料组成。其电能性能应用从融雪化冰^[8,24-25]领域逐步扩展到其他领域。目前,碳纤维线的电热性能在供暖领域也得到了应用^[26-27]。其中,碳纤维线电热板是由面板、碳纤维线及基材组合而成。基材与面板的选择以及长丝碳纤维的编织工艺,会对电热转换效率产生影响。一般选用不良导热体材料为基材,选用导热性能较好的材料作为面板。

针对基材、面板的选择,杨保铨等^[26]选用低等级杉木六棱柱体锯解薄板为基材,橡木为面板,在 70、80、90 和 100V 电压下对电热地板进行了热工性能测试,结果均符合辐射供暖供冷技术规程^[28]中规定的地板表面设计平均温度。阙泽利等^[27]以小径级杉木六棱柱体锯制的层板为芯层和基层,并在芯层内置碳纤维电热线,制备 3 层结构地板,其导热效能满足 LY/T1700—2007^[29]的要求。贺福^[30]就聚丙烯腈(PAN)基碳纤维电阻率与 K 数、测试长度的关系进行了计算,发现在单丝数一定时,电阻率随长度增加而增加。曹伟伟等^[13]以 PAN 基碳纤维长丝为研究对象,选用 PAN 基长丝(3K、12K 两种规格)分析了编织加捻工艺对其电热特性的影响。用电阻变化率(ΔR)来表示电阻随温度的变化特性^[3],按式 1 计算。

$$\Delta R = \frac{R - R_1}{R} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为冷态电阻, Ω ; R_1 为工作态电阻, Ω 。

曹伟伟等^[13]研究发现未加捻碳纤维、单纯加捻碳纤维和多股绳加捻碳纤维的电阻变化率都随温度升高而增加。其中,未加捻碳纤维变化率最大。可见加捻之后,在相同温度下电阻变化率有明显下降,

并且其表面温升与输入功率基本均成正比。

根据发射率与表面特性存在近似关系,见式 2:

$$\epsilon_i = K[1 + (\frac{1}{\epsilon_s} - 1)R] \quad (2)$$

式中, ϵ_i 、 ϵ_s 、分别为不同表面特性的发射率、理想光滑表面的发射率; K 为修正系数; R 为表面特性因子 $R = \frac{A_s}{A_f}$,其中 A_s 为理想光滑表面积(mm^2), A_f 为实际表面积(mm^2)。由式 2 可见, R 与 ϵ_i 成反比^[12]。曹伟伟等^[13]通过建立碳素电热体单丝纤维的横向排布模型计算 R 值,发现相比其他编制工艺,多股绳碳纤维的 R 值最小,发射率 ϵ_i 最大。

3 结语

随着能源改革和以电代煤政策的不断推进,电采暖形式将会有更广泛的发展,碳纤维电热板的应用进一步推动了碳纤维电热性能的研究。

(1)碳纤维纸的电热效应是微观层面的单丝及单丝搭单元的电热效应在宏观上的具体表现,这为我们从微观层面进一步改进碳纤维材料电热性能提供了研究方向。但是对于其电阻率随温度而产生变化,进而会在实际应用中引起功率偏差等问题还需要进一步探究。

(2)碳晶电热板是以碳晶微小颗粒组成点、线、面相互交错的空间结构进行发热,具有较好的均匀性,并且在夏热冬冷地区局部供暖中碳晶辐射采暖系统具有优势。

(3)碳纤维线中单丝纤维的横向排布不同,其电热效应也不同。对比不同的编织工艺发现,多股加捻的编织方式可为改善电热效应提供工艺指导。

参考文献

- [1] 李湘洲.碳纤维在建筑领域的新应用-碳纤维电缆地热采暖[J].上海建材,2011,29(2):15-17.
- [2] 季学军.碳纤维电采暖在节能建筑领域推广的可行性[J].建筑技术开发,2016,43(1):153-154.
- [3] 朱四荣,李卓球,宋显辉,等.PAN 基碳纤维毡的电热性能[J].武汉理工大学学报,2004,26(9):13-16.
- [4] 张海桥.碳晶电热板系统运行调节的实验及模拟研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
- [5] 李林林,黄其杰.柔性线状碳纤维电热元件,中国:CN2588718Y[P].2002-06-12.
- [6] 原宽,平田滋己,伴哲夫.碳纤维复合片材、其传热体用途及其中所使用的沥青类碳纤维毡用片,中国:CN101163828[P].2008-04-16.
- [7] 张明强.碳晶电热板间歇供暖的热工性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.

- [8] 张倩雯,赵艳华,吴智敏.混凝土路面碳纤维发热线融雪化冰研究[J].公路交通科技,2015(2):41-48.
- [9] 沈真.碳纤维复合材料在飞机结构中的应用[J].高科技纤维与应用,2010,35(4):1-4,24.
- [10] 刘莉,王爽,邱晶,等.一种碳纤维复合医用缝合线及其制备方法,中国:CN105169468A[P].2015-12-23.
- [11] 刘鹰.常用碳纤维发热元件性能分析及应用[J].工业加热,2015,44(5):19-22.
- [12] 朱波.全国第十四届红外加热暨红外医学发展研讨会论文及论文摘要集[C].昆明:全国第十四届红外加热暨红外医学发展研讨会,2013.
- [13] 曹伟伟,朱波,张敏,等.加捻和编织工艺对聚丙烯基碳纤维电热元件电热辐射特性的影响[J].机械工程材料,2007,31(9):26-29,57.
- [14] 高建忠.全国第十五届红外加热暨红外医学发展研讨会论文及论文摘要集[C].福州:全国第十五届红外加热暨红外医学发展研讨会,2015.
- [15] 施云舟,王彪.碳纤维导电纸的研究现状及其应用[J].化工新型材料,2014,42(4):192-197.
- [16] Kabushiki Kaisha Dairin Shoji.Sheet-like electric heater and a sheet-like thermal sensing element using carbon fiber mixed paper,US:5582757[P].1996-12-10.
- [17] 杨小平,荣浩鸣,戴小军.橡胶/碳纤维层压复合导电发热板的电学性能研究[J].橡胶工业,2001,49(1):9-13.
- [18] 杨小平,荣浩鸣,陆泽栋.碳纤维导电复合材料的电学性能研究[J].材料工程,2000,45(9):11-14.
- [19] 林润泉,谭万强,茅忠强,等.JG/T 286—2010.低温辐射电热膜[M].北京:中国标准出版社,2011,1-16.
- [20] 袁全平.木质电热复合材料的电热响应机理及性能研究[D].北京:中国林业科学研究院,2015.
- [21] 孙洪磊.全国第十四届红外加热暨红外医学发展研讨会论文及论文摘要集[C].昆明:全国第十四届红外加热暨红外医学发展研讨会,2013.
- [22] 付玉.碳晶电热板用于室内局部辐射采暖的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [23] 谭羽非,国丽荣,陈家新,等.碳晶电热板采暖系统测试模拟及温控调节[J].哈尔滨工业大学学报,2012,44(6):70-73.
- [24] 车广杰,吴智敏,王松根.布置碳纤维发热线混凝土的电热性能研究[J].青岛理工大学学报,2008,29(6):30-36.
- [25] 徐庆军,郑弘.碳纤维发热线布设方案对桥面融冰化雪的影响研究[J].上海公路,2016,35(2):7-11.
- [26] 杨保铨,贺绍均,王丰,等.杉木集成材薄板制备电热地板的热工性能[J].林业工程学报,2016,1(1):46-50.
- [27] 阙泽利,赵晓旭,李哲瑞,等.小径级杉木制备内置碳纤维电热线地木地板[J].木材工业,2015,29(4):9-13.
- [28] 徐伟,邹瑜,万水娥,等.JGJ 142—2012.辐射供热供冷技术规程[M].北京:中国建筑工业出版社,2012,1-16.
- [29] 吕斌,杨帆,许文,等.LY/T 1700—2007.地采暖用木质地板[M].北京:中国标准出版社,2007,1-10.
- [30] 贺福.碳纤维的电热性能及其应用[J].化工新型材料,2005,33(6):7-8.

收稿日期:2017-04-10

(上接第 262 页)

(2)对比了高韧性环氧沥青、美国环氧沥青和日本环氧沥青黏度增长规律,发现高韧性环氧沥青在 170℃时的容留时间达到 150min,明显高于美国环氧沥青。高韧性环氧沥青混凝土施工可操作时间研究表明,在 160℃和 170℃时,其施工可操作时间可达 3h,180℃时施工可操作时间约为 2h。

(3)养护温度越高,固化反应速率越快,混凝土强度形成也就越快。与市场上的同类材料相比,高韧性环氧沥青混凝土养护时间非常短,在常温下养护 3~4d 即可通车。

(4)随着高韧性环氧沥青混合料表面温度的降低,马歇尔试件的性能也随之下降,确定高韧性环氧沥青混凝土碾压温度应不低于 130℃。

参考文献

- [1] 郝增恒,李璐,盛兴跃,等.基于高温固化的环氧沥青开发及性能表征[J].化工新型材料,2017,45(10):208-210.
- [2] 晏永,郭大进,封基良,等.钢桥铺装用环氧沥青的研究现状及展望[J].公路交通科技,2016,33(9):69-77.
- [3] Wang W Q,He H Y.Study on performance of epoxy asphalt concrete applied in the deck pavement of pingsheng steel bridge[J].Advanced Materials Research,2011,150-151:470-474.
- [4] Chen F,Ma R,Sheng X J.Study and application on cold blended epoxy asphalt mixture for steel bridge deck pavement[J].Key Engineering Materials,2017,744:190-195.
- [5] Jo S H,Kim N,Wee K H,et al.A study on stress analysis of epoxy asphalt pavement on orthotropic steel bridge deck[J].Traders,2013,13(6):207-213.
- [6] Bocci E,Graziani A,Canestrari F.Mechanical 3D characterization of epoxy asphalt concrete for pavement layers of orthotropic steel decks[J].Construction & Building Materials,2015,79:145-152.
- [7] 张增平,班孝义,魏龙,等.环氧沥青及其混合料性能研究[J].筑路机械与施工机械化,2015,32(12):80-83.
- [8] 卜鑫德,程烽雷.聚氨酯-环氧复合改性沥青及其路用性能研究[J].公路,2016(8):171-174.
- [9] 陈利东,李璐,郝增恒.聚氨酯-环氧树脂复合改性沥青混合料的研究[J].公路工程,2013,38(2):214-218.
- [10] 王康.柔性环氧沥青混凝土钢桥面铺装技术研究[D].西安:长安大学,2012.
- [11] 薛永超,钱振东.施工关键因素对环氧沥青混凝土路用性能的影响[J].交通运输工程学报,2016,16(3):17-27.
- [12] 陈先华,沈桂平,张旭,等.环氧沥青结合料的流变特性与施工容留时间预测[J].公路交通科技,2010,27(6):29-33.
- [13] Zhu C.Japan TAF epoxy asphalt concrete design and steel bridge deck pavement construction technology[J].Applied Mechanics & Materials,2013,330:905-910.

收稿日期:2018-02-24

修稿日期:2018-06-19