

碳纤维边角料增强TPU纳米复合材料的制备与电热性能

崔晓凤 郑茂林 张娜 黄明 高国利

Preparation and electrothermal performance of TPU nanocomposite materials reinforced by carbon fiber scraps

CUI Xiaofeng, ZHENG Maolin, ZHANG Na, HUANG Ming, GAO Guoli

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230915.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚吡咯/碳纤维纸电热复合材料的制备及性能

Preparation and properties of polypyrrole/carbon fiber paper electrothermal composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1426–1433 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.002>

连续长玻璃纤维/聚氨酯复合材料的制备与力学性能

Preparation and mechanical properties of continuous long glass fiber/polyurethane composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 617–623 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180726.005>

CF-CNTs多尺度增强体的制备及CF-CNTs/环氧树脂复合材料力学性能

Preparation of CF-CNTs multi-scale reinforcement and mechanical properties of CF-CNTs/epoxy composites

复合材料学报. 2017, 34(11): 2428–2436 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170112.001>

碳纳米管有序排列对碳纤维增强环氧树脂基复合材料低温性能的影响

Effects of aligned carbon nanotubes in matrix on mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy composites at cryogenic temperature

复合材料学报. 2017, 34(8): 1693–1703 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161103.001>

碳纤维表面原位固相协同生长纳米碳管

In-situ solid phase synergy growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fibers

复合材料学报. 2017, 34(2): 352–357 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160530.002>

多壁碳纳米管-丙烯酸酯嵌段共聚物共改性环氧树脂三元复合材料性能

Properties of multi-walled carbon nanotubes-acrylate block copolymers/epoxy resin ternary composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 741–748 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190617.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

碳纤维边角料增强 TPU 纳米复合材料的制备与电热性能



分享本文

崔晓凤¹, 郑茂林¹, 张娜^{*1}, 黄明¹, 高国利²

(1. 郑州大学 材料成型及模具技术教育部重点实验室, 橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002;

2. 深圳市银宝山新科技股份有限公司, 深圳 518108)

摘要: 随着碳纤维 (CF) 需求量的增加, CF 边角料急剧增多, 造成了极大的资源浪费。为解决这一问题, 采用抽滤法将 CF 边角料制成短切碳纤维 (SCF) 毡, 以碳纳米管 (CNT) 作为二次填料, 通过真空热压工艺制备了 CF 边角料增强热塑性聚氨酯 (TPU) 纳米复合电热材料 (CNT_x-SCF/TPU)。通过 SEM、TGA、DSC 等对复合材料进行测试分析, 探究了 CNT 的最佳浓度, 研究了 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的力学性能和电热性能等。结果表明: 采用克重为 60 g/m² 的 SCF 毡、CNT 浓度为 1.0 g/mL 时制备的 CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料具有最高的电导率, 达到 417.84 S/m, 与不添加 CNT 的 SCF/TPU 相比其电导率提高了 34.78%; CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料在 3.5 V 低电压下, 240 s 内即能达到约 165℃ 的高温, 具有优异电热性能, 并具备电热温度可控、电热性能稳定等优点。

关键词: 碳纤维; 聚氨酯; 碳纳米管; 复合材料; 电热性能; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)04-1862-08

Preparation and electrothermal performance of TPU nanocomposite materials reinforced by carbon fiber scraps

CUI Xiaofeng¹, ZHENG Maolin¹, ZHANG Na^{*1}, HUANG Ming¹, GAO Guoli²

(1. Key Laboratory of Material Molding Process and Molding of Ministry of Education, National Engineering Research Center for Rubber Plastic Mould Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Shenzhen Silver Basis Technology CO., LTD., Shenzhen 518108, China)

Abstract: With the increase in the demand for carbon fiber (CF), CF scraps have increased dramatically, resulting in a great waste of resources. To solve this problem, CNT_x-SCF/TPU electrothermal nanocomposite materials were prepared by using short carbon fiber (SCF) felt fabricated by CF scraps through filtration method, with carbon nanotubes (CNT) as secondary filler and thermoplastic polyurethane (TPU) as the matrix, via vacuum hot pressing process. The composite materials were tested and analyzed using SEM, TGA, DSC, etc., and the optimal concentration of CNT was investigated. The mechanical and electrothermal properties of CNT_x-SCF/TPU composite materials were studied. The results show that CNT_{1.0}-SCF/TPU composite material exhibits highest electrical conductivity of 417.84 S/m using 60 g/m² SCF felt and a CNT concentration of 1.0 g/mL, representing a 34.78% improvement compared to the SCF/TPU without CNT. CNT_{1.0}-SCF/TPU composite exhibit significantly improved electrothermal performance at a low voltage of 3.5 V, reaching a temperature of approximately 165℃ in 240 s. It also represents advantages such as precise and stable electrothermal temperature control.

收稿日期: 2023-08-01; 修回日期: 2023-09-01; 录用日期: 2023-09-04; 网络首发时间: 2023-09-18 10:56:40

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230915.001>

基金项目: 河南省重大科技专项 (221100240400); 深圳市科技计划 (CJGJZD20210408092602006)

Major Science and Technology Project of Henan Province (221100240400); Shenzhen Science and Technology Program (CJGJZD20210408092602006)

通信作者: 张娜, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为纤维增强复合材料的制备与应用 E-mail: nazhang@zzu.edu.cn

引用格式: 崔晓凤, 郑茂林, 张娜, 等. 碳纤维边角料增强 TPU 纳米复合材料的制备与电热性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1862-1869.

CUI Xiaofeng, ZHENG Maolin, ZHANG Na, et al. Preparation and electrothermal performance of TPU nanocomposite materials reinforced by carbon fiber scraps[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1862-1869(in Chinese).

Keywords: carbon fiber; polyurethane; carbon nanotubes; composite material; electrothermal performance; mechanical properties

碳纤维 (CF) 的含碳量超过 90%, 是截至目前报道的最轻的无机材料之一, 被广泛应用于能源、交通、医疗和航空航天等领域, 因此全球 CF 需求量逐年增加^[1-3]。随着 CF 使用量的增加, CF 边角料也随之急剧增多, 从而造成资源浪费, 并增加了生产成本。CF 边角料一般呈杂乱无序的、蓬松的团状, 这是由于编织或缝纫 CF 编织布时会对纤维束进行裁剪和切割。因此再利用这些 CF 边角料时就存在大量的工艺问题, 如果这些 CF 边角料不能有序化便很难使其均匀地分散在复合材料中。目前, 对于 CF 边角料的再利用, 使用最广泛的方法是将长度较长的 CF 边角料切割成短切碳纤维 (SCF), 并对其进行进一步工业化处理和加工, 最后制成性能稳定的产品^[4]。据文献调研, 将 SCF 制备成复合材料的方法主要有块状模塑法、取向法、无纺毡法和注塑法等^[5-6]。

碳纳米管 (CNT) 作为一种纳米导电填料, 被广泛应用于聚合物基电热复合材料的制备中^[4,7-9]。聚合物基电热材料是利用材料的导电热效应制成的, 是众多导电复合材料的一个重要种类^[10-14]。Yoon 等^[15]首次采用单壁碳纳米管 (SWCNTs) 成功制备出透明电热膜, 薄膜面电阻为 580 Ω, 在 12 V 的电压下运行 50 s 就可以达到 95℃ 的响应温度。Rashid 等^[16]提出了一种用于薄膜碳纳米管加热器的卷对卷槽模涂层工艺, 在 35 V 直流电压下, 样品的平均表面温度可达到 50℃。Yang 等^[17]制备了具有轻质、强柔韧性的 CNT/聚间苯二甲酰间苯二胺 (PMIA) 复合材料电加热纸, 该复合材料的电导率为 80 S/cm, 在 20 V 外加电压下, 15 s 工作时间内, 其表面发热温度可以达到 230℃。Hao 等^[18]将石墨烯浆料和水溶性聚氨酯溶液超声混合, 通过逐层的喷涂方法制备了可穿戴的电热织物, 10 V 电压下复合织物的表面温度在 30 s 内即可以达到 75.4℃。对上述研究分析可知, 研究者对 CNTs 在电热领域的研究主要集中在添加单一的 SWCNTs 或多壁碳纳米管 (MWCNTs) 及一些金属系电热材料, 因此, 研究 SCF 与 CNTs 共同增强复合材料的电热性能具有非常重要的现实意义和较大的潜在应用^[19-21]。

本文利用抽滤法将 CF 边角料制备成 SCF 毡, 选择热塑性聚氨酯 (TPU) 作为基体, 并通过聚氨

酯无纺布 (NW) 引入 CNT, 最后采用真空热压成型工艺制备兼具一定力学性能和优异电热性能的 CNT_x-SCF/TPU 复合材料。通过热学、拉伸、导电性及电热性能测试, 深入探究了不同浓度 CNT 对 CNT_x-SCF/TPU 复合材料热学性能、力学性能、电性能和电热性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

热塑性聚氨酯 (聚酯型 TPU, 1185A) 粒料, 购自德国巴斯夫有限公司。碳纤维 (CF) 边角料, 直径 5~7 μm, 由常州宏发纵横新材料科技股份有限公司提供。羧甲基纤维素钠 (CMC), 购自天津市永大化学试剂有限公司。多壁碳纳米管 (MWCNT) 的平均直径和长度分别为 5~15 nm 和 10~30 μm, 购自中科时代纳米科技有限公司。无水乙醇及丙酮 (AR 级), 购自天津市富宇精细化工有限责任公司。

无纺布 (NW) 的制备工艺如下: 以干燥的 TPU 颗粒为原料, 在空气温度 245℃、模具温度 220℃ 的条件下, 通过熔融挤压、螺杆挤压、喷嘴挤压、气流拉伸、收集、成型等一系列工艺步骤制备聚氨酯 NW。NW 的厚度控制在 70 μm。

1.2 短切碳纤维 (SCF) 毡的制备

为提高 SCF 的分散性, 选用 CMC 作为 SCF 的分散剂, 增强 SCF 表面的亲水性和浸润性。首先, 称取 4 g CMC 粉末充分溶解于 50 mL 无水乙醇中, 将其倒入盛有 450 mL 去离子水的烧杯中, 静置 10 h; 将杂乱无序的 CF 边角料裁剪成长度约为 6 mm 的 SCF 并浸入丙酮溶液中, 静置 12 h 后用去离子水反复冲洗 3 次; 将 SCF 放入预先配制好的 CMC 溶液中进行机械搅拌形成均匀稳定的类胶体分散体; 最后, 将其倒入带有两层金属滤网的布氏漏斗中进行抽滤, 充分干燥后制备成 SCF 毡。

1.3 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的制备

第一步, 采用 Y002 型真空压膜机 (郑州工匠机械设备有限公司) 在 210℃ 条件下制备厚度为 0.5 mm 的 TPU 封装薄膜; 第二步, 通过喷涂装置将不同浓度的 CNT 乙醇分散溶液均匀喷涂至制备好的 NW 上并干燥; 最后, 将负载 CNT 的 NW 及两端粘有铜箔电极的 SCF 毡按照由上到下的方式铺层并用第一步制备的 TPU 薄膜热压封装, 最终得到 CNT_x-SCF/TPU 复合材料。根据前期的研究

结果, 面密度为 60 g/m² 时 (20~80 g/m²), 其力学性能和电热性能最好。因此, 本文实验均只采用面密度为 60 g/m² 的 SCF 毡, 结合不同含量的 CNT_x (x 仅代表 CNT 乙醇分散液的浓度为 0、0.6、0.8、1.0 和 1.2 mg/mL, 经称量法测定, 由“CNT 质量分数=喷涂 CNT 前后的无纺布质量差/最终样品总质量”计算得出, 对应的 CNT 含量见表 1) 制备 CNT_x-SCF/TPU 复合材料。

表 1 CNT_x-短切碳纤维 (SCF)/热塑性聚氨酯 (TPU) 复合材料中碳纳米管 (CNT) 含量

Table 1 Carbon nanotubes (CNT) contents of CNT _x -short carbon fiber (SCF)/thermoplastic polyurethane (TPU) composites	
Sample	Mass fraction of CNT/wt%
SCF/TPU	0.00
CNT _{0.6} -SCF/TPU	0.46
CNT _{0.8} -SCF/TPU	0.61
CNT _{1.0} -SCF/TPU	0.76
CNT _{1.2} -SCF/TPU	0.91

1.4 测试与表征

1.4.1 形貌与结构表征

通过扫描电子显微镜 (JSM-7001F, 日本电子) 观察丙酮处理前后 SCF 的表面形貌及喷涂 CNT 前后 NW 的表面形貌。观察前在 6 mA 电流下对其喷金 90 s, 样品喷金处理后, 电子不易在样品表面聚集, 有利于观察样品表面。

1.4.2 热学及力学性能表征

(1) 通过热失重分析仪 (TG209, 德国耐驰公司) 测试不同 CNT 负载量的 CNT_x-SCF/TPU 复合材料热稳定性能。在氮气气氛保护下, 以 10℃/min 的升温速率从 30℃ 升温到 800℃, 使用氧化铝材质的坩埚进行测试。

(2) 通过差示扫描量热仪 (Q800, 美国 TA 公司) 测试 CNT_x-SCF/TPU 复合材料玻璃化转变温度和熔融温度。在氮气气氛保护下, 以 10℃/min 的升温速率从 -60℃ 升高到 220℃, 保温 5 min 消除热历史; 然后以 10℃/min 的降温速率降至 -60℃, 最后以 10℃/min 的升温速率升高到 220℃。

(3) 通过高低温万能拉伸试验机 (AG-XPLUS, 日本岛津公司) 测试 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。拉伸性能参照 ASTM D3039^[22] 标准测试, 试样尺寸 50 mm×5 mm×1 mm, 拉伸速率为 50 mm/min, 每个试样测试 7 次。

1.4.3 电热性能表征

采用 RTS-8 型四点探头测试仪 (广州四探针科

技) 测量 CNT_x-SCF/TPU 薄膜样品的电导率。电热膜采用 MS-15100 直流电源 (东莞市迈豪电子科技有限公司) 供电, 电压根据需要可灵活调节。利用 E60 红外成像仪 (青岛卓信网络技术有限公司) 实时记录样品在电热转化过程中的表面温度。

2 结果与讨论

2.1 丙酮处理前后 CF 表面结构及负载 CNT 前后 NW 形貌

通常情况下, CF 出厂前其表面会均匀覆盖一层上浆剂, 其在 CF 中所占质量分数仅为 0.3wt%~1.2wt%。虽然上浆剂只有很低的含量, 但是它对 CF 本身的性能、预浸料的制备及复合材料的性能都有很大的影响^[23-25]。通过 SEM 观察了丙酮处理前后 CF 的表面形貌。未经丙酮处理的 CF 表面比较光滑, 这是由于在 CF 表面的上浆剂覆盖了其表面的沟槽, 如图 1(a) 所示。经过丙酮处理的 CF 表面有沟槽形状的缺陷, 如图 1(a1) 所示, 由此可以看出通过丙酮浸泡处理的方法, 可以有效去除 SCF 表面的上浆剂和杂质。

图 1(b) 和图 1(b1) 为原始 TPU 无纺布的表面形貌。TPU 无纺布中的纤维表面比较光滑并上下分层、交错排布, 这种特殊的三维网状结构可以为 CNT 提供良好的负载环境。图 1(c) 和图 1(c1) 分别是喷涂浓度为 1.0 mg/mL 和 1.2 mg/mL 的 CNT 后 TPU 无纺布的表面形貌。由图 1(c) 可以看出, 当喷涂 CNT 的浓度为 1.0 mg/mL 时, CNT 可以在 TPU 无纺布的纤维层内、层间和表面上均匀地分布; 而当 CNT 浓度增大到 1.2 mg/mL 时, 会在 TPU 无纺布表面形成大量的团聚和缠结, 这对 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的力学性能和电性能都会产生不利影响。

2.2 复合材料热学、力学性能

图 2 为 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的 TGA 曲线。将质量损失为 10wt% 时对应的温度定义为 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的初始分解温度, 即 $T_{10wt\%}$ 。SCF/TPU 的初始分解温度为 304.33℃。加入 CNT 后, CNT_x-SCF/TPU 复合材料的初始分解温度升高, 且随着 CNT 浓度的增加, 其 $T_{10wt\%}$ 呈现出先增加而后略微下降的趋势, 但均高于 SCF/TPU 的初始分解温度。由此可以得出, CNT 的加入可以提高 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的热稳定性能。这是由于 CNT 本身具有优异的热稳定性能和导热性能, 有利于 CNT_x-SCF/TPU 复合材料中热量的快

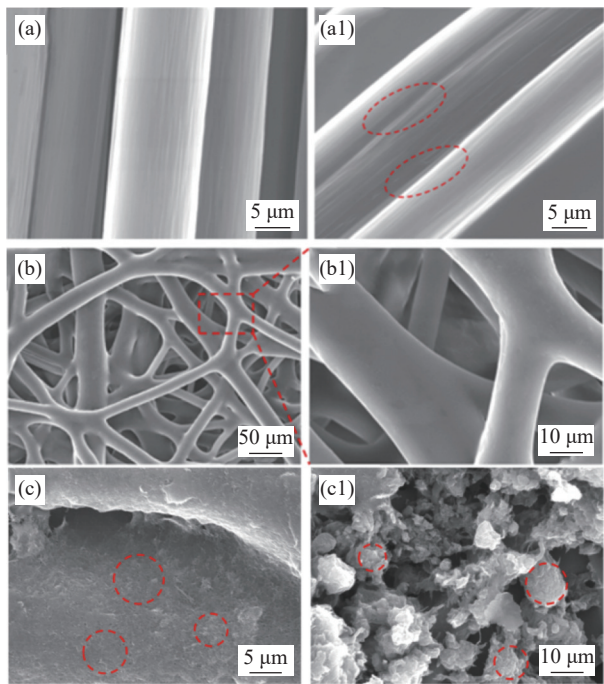


图1 ((a), (a1)) SCF 丙酮处理前后的 SEM 图像; ((b), (b1)) TPU 无纺布的 SEM 图像; 喷涂浓度 1.0 mg/mL (c) 和 1.2 mg/mL (c1) 的 CNT 后 TPU 无纺布的 SEM 图像

Fig. 1 ((a), (a1)) SEM images of SCF before and after acetone treatment; ((b), (b1)) SEM images of TPU non-woven fabric before spraying CNT; SEM images of TPU non-woven fabric after spraying CNT concentration of 1.0 mg/mL (c) and 1.2 mg/mL (c1)

速转移和扩散，并且可以减慢甚至阻止热分解产物的运动，最终使 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的热稳定性得到提高^[26-27]。但是，当 CNT 的浓度过大时，会在 CNT_x-SCF/TPU 复合材料中形成缠结和团聚等缺陷，反而对 CNT_x-SCF/TPU 复合材料热稳定性产生不利影响。

图 3 为 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的 DSC 测试结果。可以看出，SCF/TPU 复合材料的熔融温度为 184.23℃。随着 CNT 浓度的增加，CNT_x-SCF/TPU 复合材料熔融温度呈现先升高后略微降低的趋势；在 CNT 浓度为 1.0 mg/mL 时达到最大，为 190.72℃，这对其作为电热复合材料的应用是非常有利的。但当 CNT 的浓度过大 (1.2 mg/mL) 时，熔融温度又会出现降低的趋势。随着 CNT 含量的增加，熔融温度随之上升，这是由于 CNT 作为纳米填料有着相对高的比表面积，随着 CNT 含量的增加，分子间的相互作用力变强，形成的晶区结构相对更加完善，从而使熔融温度上升。随着 CNT 含量的进一步增加，CNT 加入所产生的吸附作用对分子链运动起到一定程度的限制作用，分

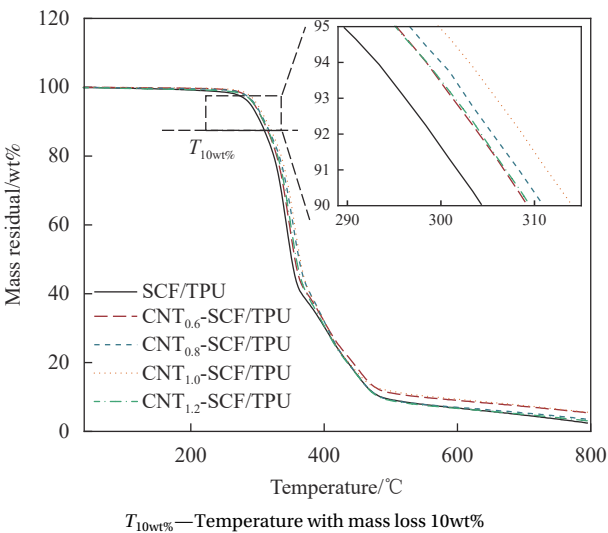


图 2 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA curves of CNT_x-SCF/TPU composites

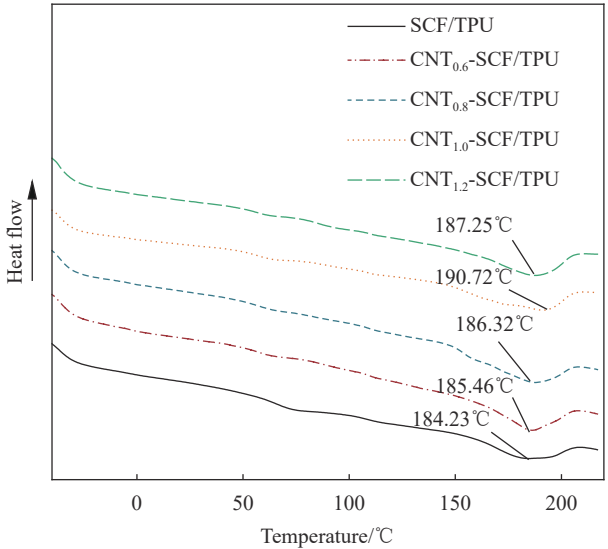


图 3 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of CNT_x-SCF/TPU composites

子链的刚性变大，不容易排入晶格，导致晶区完整性降低，熔融温度也随之下降。

图 4(a) 为 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的应力-应变曲线。可以看出，随着 CNT 浓度的增加，CNT_x-SCF/TPU 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都呈现出先增大后减小的趋势，其中 CNT_{1.0}-SCF/TPU 的拉伸强度和断裂伸长率最大，分别为 41.63 MPa、62.68% (图 4(b))。这是由于 SCF 和 CNT 可形成独特的三维网络结构，有利于应力的传递，降低了界面处 TPU 基体和 SCF 两者之间的应力集中。另外，SCF 和 CNT 都可形成机械连锁效应，限制了 CNT_x-SCF/TPU 复合材料中各相之间的相对滑移。

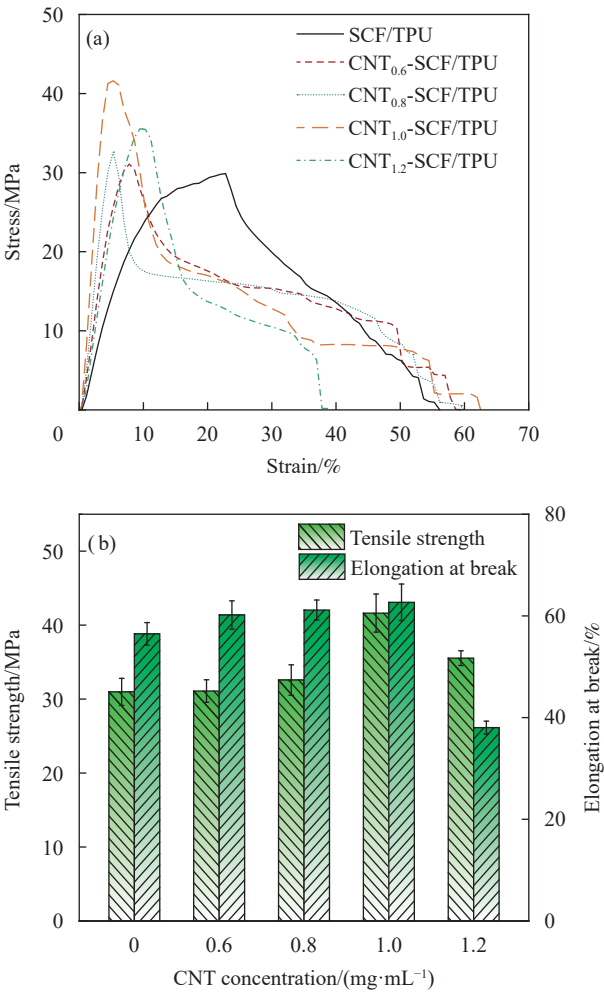


图4 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的应力-应变曲线 (a)、拉伸强度和断裂伸长率 (b)

Fig. 4 Stress-strain curves (a), tensile strength and elongation at break (b) of CNT_x-SCF/TPU composites

TPU 基体与 CNT 之间存在相互作用, CNT 可以承受部分应力, 因此加入 CNT 对拉伸强度有明显的增强效果。纵横交错的 TPU 纤维与 CNT 可限制裂纹的萌生与扩展, 使 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的断裂伸长率略有提高。但是当 CNT 的浓度过大时, 会破坏结构的均匀性, 造成局部应力集中, 导致拉伸强度和断裂伸长率有所下降^[28]。

2.3 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的电热性能

本文采用电导率来表征不同浓度 CNT 对 CNT_x-SCF/TPU 复合材料电性能的影响。如表 2 所示, 随着 CNT 浓度的增加, CNT_x-SCF/TPU 复合材料电导率均有不同程度的提高, 说明引入 CNT 对 CNT_x-SCF/TPU 复合材料电导率的提高有积极的作用。CNT 浓度过高时, 团聚作用导致 CNT 在 CNT_x-SCF/TPU 复合材料中分散不均匀, 对电

导率的提高作用减小。总的来说, 这是由于引入纳米级尺寸 CNT 作为 SCF 之间的导电“桥梁”, 增加了 SCF 之间的导电通路, 从而使导电网络更加完善, 促进了载流子的转移, CNT_x-SCF/TPU 电导率随之提高。

表 2 CNT_x-SCF/TPU 复合材料电导率测试结果
Table 2 Conductivity test results of CNT_x-SCF/TPU composites

Sample	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$		Relatively increasing value/%
	Before spraying CNT	After spraying CNT	
CNT _{0.6} -SCF/TPU	282.66	300.32	6.25
CNT _{0.8} -SCF/TPU	276.84	315.83	14.08
CNT _{1.0} -SCF/TPU	310.01	417.84	34.78
CNT _{1.2} -SCF/TPU	297.67	352.21	18.32

Note: σ —Conductivity of CNT_x-SCF/TPU composites.

图 5 为 4 V 外加电压下, CNT_x-SCF/TPU 复合材料的表面温度变化状况。在 4 V 的外加电压下、240 s 的工作时间内, 复合材料的表面发热温度随着 CNT 浓度的增加表现出先增大后略微减小的趋势, 表面发热温度分别为 159.30、160.06、162.30、195.83 和 163.47℃, 其变化趋势与 CNT_x-SCF/TPU 复合材料导电性能相关。CNT 作为 SCF 之间的导电“桥梁”, 使 CNT_x-SCF/TPU 复合材料内部的导电网络分布更加均匀。随着 CNT 浓度的提高, 导电“桥梁”增多, 因此 SCF 之间导电通路的数量增加, 促进了载流子的转移, CNT_x-SCF/TPU 电导率提高。

电热测试过程中, CNT_x-SCF/TPU 复合材料的电流-电压 (*I-V*) 之间的关系如图 6 所示。虽然 CNT 浓度不同, 但在 1~4 V 的外加电压下, 电流与电压均呈现出良好的线性关系, 这说明电热性能测试过程中 CNT_x-SCF/TPU 复合材料内部的电子传输符合欧姆定律。并且随着外加电压的逐渐增大, 电流与电压之间仍符合欧姆定律, 这进一步说明 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的内部电阻并不随外加电压的增大而发生明显的变化, 表现出良好的电阻稳定性。

2.4 CNT_x-SCF/TPU 复合材料电热稳定性

材料表面发热温度的可控性是衡量电热复合材料性能优劣的一个非常重要的指标^[29-30]。图 7 为外加电压从 1 V 逐渐增加到 3.5 V (4 V 时发热温度过高, 会发生部分材料熔融情况), 随后降到 0 V 时, CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料的实时表面温

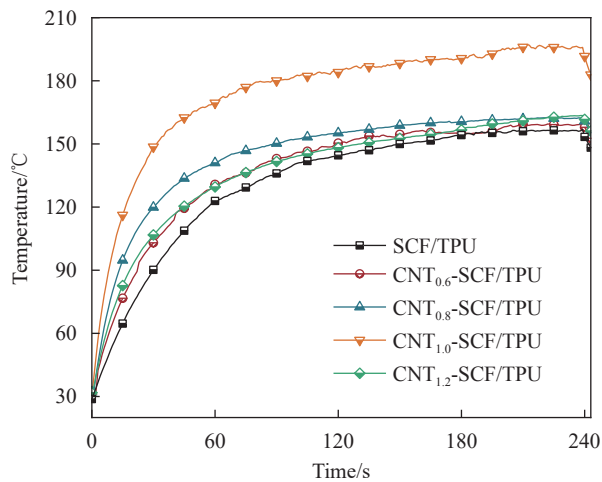


图 5 4 V 电压下 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的温升曲线
Fig. 5 Temperature-rise curves of CNT_x-SCF/TPU composites at 4 V voltage

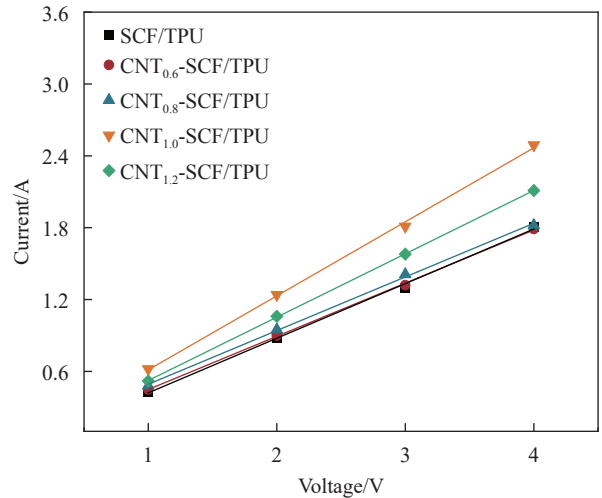


图 6 CNT_x-SCF/TPU 复合材料电流与电压的关系
Fig. 6 Relationship of CNT_x-SCF/TPU composites between current and voltage

度。由此可以看出, CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料的表面发热温度对外加电压有良好的依赖性, 这就使 CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料在不大于 3.5 V 的外加电压下具有超过 160℃ 的电热能力及优良可控的焦耳加热性能。

为了探究 CNT_x-SCF/TPU 复合材料的电热性能稳定性, 本实验选择 CNT_{1.0}-SCF/TPU 作为测试样品, 在 3 V 的外加电压下对其进行 10 次电热循环测试, 测试结果如图 8(a) 所示。在 10 次电热测试循环中, 温度变化曲线基本保持一致, 说明 CNT_x-SCF/TPU 复合材料内部的导电网络结构未发生显著变化, 具有优异的电热性能稳定性。由图 8(b) 中的相对电阻 R/R_0 与循环次数的关系可以

看出, 每一次循环测试, R/R_0 的值近似等于 1, 基本保持稳定。且每一次循环测试的稳态温度均

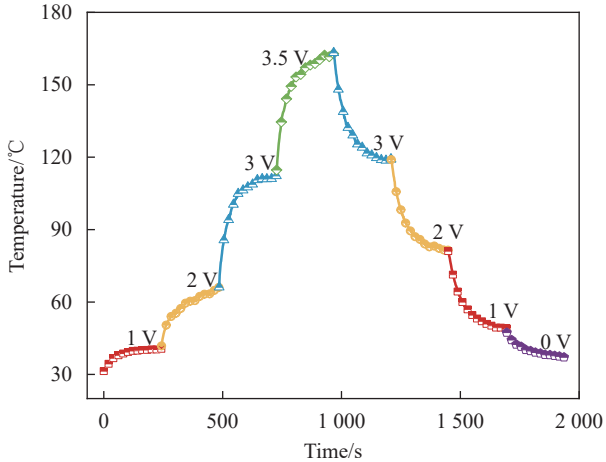


图 7 电压从 1 V 递增至 3.5 V 并降到 0 V 时 CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料实时表面温度
Fig. 7 Real-time surface temperature of CNT_{1.0}-SCF/TPU composite with applied voltage gradually increasing from 1 V to 3.5 V and dropping to 0 V

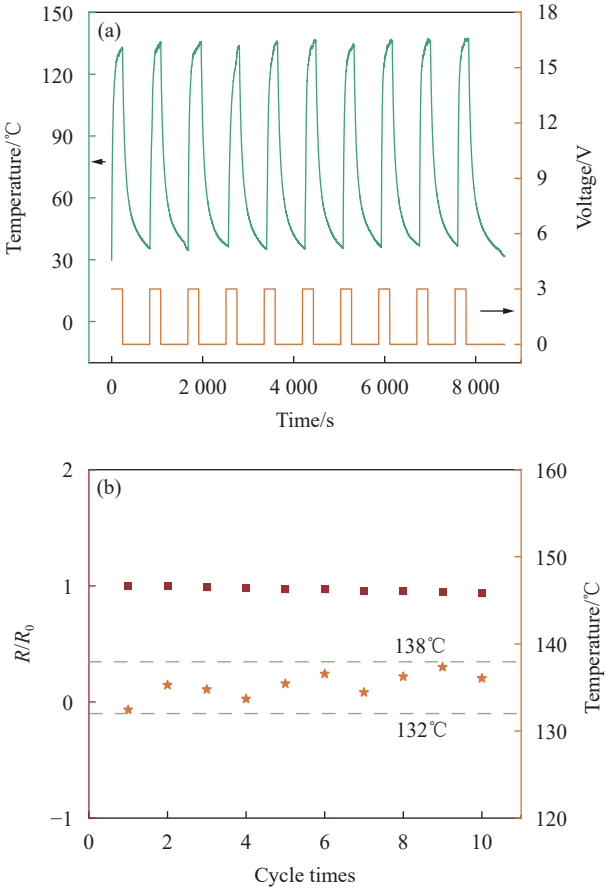


图 8 3 V 周期性循环电压下, CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料实时表面温度 (a)、周期性循环下的相对电阻 R/R_0 和稳态温度 (b) of CNT_{1.0}-SCF/TPU composite

在 132~138℃ 这一很小的温度区间内波动。这些都说明 CNT_{1.0}-SCF/TPU 复合材料作为电热产品具有非常良好的稳定性,能够多次重复使用。

3 结论

(1) 负载有 0.76wt% 碳纳米管 (CNT) 的弹性聚氨酯无纺布能够与原有的短切碳纤维 (SCF) 毡框架有效结合,具有增强增韧的作用,提高了 CNT_x-SCF/热塑性聚氨酯 (TPU) (其中,CF 约占 3.0wt%) 复合材料的力学性能,拉伸强度和断裂伸长率分别达到了 41.63 MPa、62.68%。

(2) 极少量的 CNT (0.76wt%) 负载在 SCF 毡表面即可起到“桥接”的作用,导电网络的愈发完善使电导率进一步提高,因此 CNT_x-SCF/TPU 复合材料在低电压、低填料负载条件下具有较高的发热效率。CNT_{1.0}-SCF/TPU 能够在 3.5 V 外加电压下达到 165℃ 的高温。

(3) CNT_x-SCF/TPU 复合材料还具备电热温度精准可控、电热性能稳定等优势。

综上,本文实现了 CF 边角料的再利用,并将其制备成具有优异电热性能的新型聚合物基复合材料。

参考文献:

- [1] 林刚. 碳纤维产业“聚”变发展—2020 全球碳纤维复合材料市场报告 [J]. 纺织科学研究, 2021, 32(5): 27-49.
LIN Gang. Carbon fiber industry "convergent" development—2020 global carbon fiber composites market report [J]. Textile Science Research, 2021, 32(5): 27-49(in Chinese).
- [2] 包建文, 蒋诗才, 张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势 [J]. 科技导报, 2018, 36(19): 52-63.
BAO Jianwen, JIANG Shicai, ZHANG Daijun. Current status and trends of aeronautical resin matrix composites reinforced by carbon fiber [J]. Science & Technology Review, 2018, 36(19): 52-63(in Chinese).
- [3] 严瑛, 陈燕. 碳纤维技术发展趋势及应用 [J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(5): 134-138.
YAN Ying, CHEN Yan. Discussion on the development trend and application of carbon fiber technology [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(5): 134-138(in Chinese).
- [4] 罗国昕. 高取向度短切碳纤维连续毡的制备及其复合材料性能评价研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
LUO Guoxin. Preparation of short carbon fibers continuous mats with high fiber alignment degree and properties of mat-based composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018(in Chinese).
- [5] SINGH H, SINGH T. Effect of fillers of various sizes on mechanical characterization of natural fiber polymer hybrid composites: A review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 18: 5345-5350.
- [6] DUAN N M, SHI Z Y, WANG Z H, et al. Mechanically robust Ti₃C₂T_x MXene/carbon fiber fabric/thermoplastic polyurethane composite for efficient electromagnetic interference shielding applications [J]. *Materials & Design*, 2022, 214: 110382.
- [7] 石嵩, 张传琪, 张达, 等. 碳纳米管填充聚合物基导热复合材料的研究进展 [J]. *科学通报*, 2022, 67(30): 3531-3545.
SHI Song, ZHANG Chuanqi, ZHANG Da, et al. Progress on carbon nanotube filled polymer-based thermal conductive composites [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2022, 67(30): 3531-3545(in Chinese).
- [8] 高珠怡, 陶瑞祥, 尚梦瑶, 等. 聚合物基碳纳米管电磁屏蔽复合材料研究进展 [J]. *塑料工业*, 2021, 49(5): 20-23, 64.
GAO ZhuYi, TAO Ruixiang, SHANG Mengyao, et al. Research progress of carbon nanotubes/polymer electromagnetic shielding composites [J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(5): 20-23, 64(in Chinese).
- [9] 李天舒, 王绍凯, 顾轶卓, 等. 碳纳米管膜层间改性碳纤维/双马来酞亚胺复合材料的结构调控及性能 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(6): 1784-1794.
LI Tianshu, WANG Shaokai, GU Yizhuo, et al. Structure adjustment and properties of carbon nanotube film interlaminar modified carbon fiber/bismaleimide composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(6): 1784-1794(in Chinese).
- [10] GOMIS J, GALAO O, GOMIS V, et al. Self-heating and deicing conductive cement: Experimental study and modeling [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 75: 442-449.
- [11] TAO X, TIAN D X, LIANG S Q, et al. Research progress on the preparation of flexible and green cellulose-based electrothermal composites for Joule heating applications [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(11): 13096-13112.
- [12] WANG Y D, JIANG H Q, TAO Y F, et al. Polypyrrole/poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofiber composites on polyethylene terephthalate substrate as flexible electric heating elements [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 81: 234-242.
- [13] 韩志勇, 王晓梅, 左进奎, 等. 碳纤维树脂基复合材料电热损伤温度场研究 [J]. *中国民航大学学报*, 2013, 31(2): 63-66.
HAN Zhiyong, WANG Xiaomei, ZUO Jinkui, et al. Research on temperature field of CFRP electric-thermal damage [J]. *Journal of Civil Aviation University of China*, 2013, 31(2): 63-66(in Chinese).

[14] 赵中国, 艾桃桃, 刘国瑞, 等. 多壁碳纳米管-聚氨酯/聚丙烯复合材料导电网络结构的演变与性能调控 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 770-779.

ZHAO Zhongguo, AI Taotao, LIU Guorui, et al. Evolution of conductive network and property regulation of multiwall carbon nanotubes-polyurethane/polypropylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(3): 770-779(in Chinese).

[15] YOON Y H, SONG J W, KIM D, et al. Transparent film heater using single-walled carbon nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(23): 4284-4287.

[16] RASHID T, LIANG H L, TAIMUR M, et al. Roll to roll coating of carbon nanotube films for electro thermal heating [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2021, 182: 103210.

[17] YANG B, DING X Y, ZHANG M Y, et al. Scalable electric heating paper based on CNT/aramid fiber with superior mechanical and electric heating properties [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109242.

[18] HAO Y N, TIAN M W, ZHAO H T, et al. High efficiency electrothermal graphene/tourmaline composite fabric Joule heater with durable abrasion resistance via a spray coating route [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(40): 13437-13448.

[19] 郑林宝, 王延相, 陈纪强, 等. CF-CNTs 多尺度增强体的制备及 CF-CNTs/环氧树脂复合材料力学性能 [J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2428-2436.

ZHENG Linbao, WANG Yanxiang, CHEN Jiqiang, et al. Preparation of CF-CNTs multi-scale reinforcement and mechanical properties of CF-CNTs/epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2428-2436(in Chinese).

[20] 郭妙才, 黑艳伟, 李斌太, 等. 石墨烯/碳纳米管共改性碳纤维复合材料的结构、力学、导电和雷击性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4354-4365.

GUO Miaocai, HEI Yanwei, LI Bintai, et al. Structure, mechanical property, electrical conductivity and lightning strike damage behavior of graphene/carbon nanotube co-modified CFRPs [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(9): 4354-4365(in Chinese).

[21] 代少伟, 周玉敬, 李伟东, 等. 氧化石墨烯-碳纳米管复合膜层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 3862-3873.

DAI Shaowei, ZHOU Yujing, LI Weidong, et al. Interlaminar toughening of carbon fiber/epoxy composites with graphene oxide-carbon nanotube composite film [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 3862-3873(in Chinese).

[22] ASTM. Standard test method for tensile properties of polymer matrix: ASTM D3039/D3039M—2000 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2000.

[23] 刘艳艳, 邱伟峰, 马全胜, 等. 上浆剂含量对碳纤维性能的影响 [J]. 化工新型材料, 2023, 51(7): 111-116.

LIU Yanyan, QIU Weifeng, MA Quansheng, et al. Effect of sizing agent content on properties of domestic high-strength middle-mode carbon fiber [J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(7): 111-116(in Chinese).

[24] 张淑斌, 顾红星, 彭飞, 等. 上浆剂对碳纤维预浸料层压板性能的影响 [J]. 化工新型材料, 2023, 51(2): 169-171, 183.

ZHANG Shubin, GU Hongxing, PENG Fei, et al. Effect of sizing agent on performance of carbon fiber prepreg laminate [J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(2): 169-171, 183(in Chinese).

[25] 王臣辉. 碳纤维上浆剂对复合材料界面性能的影响研究进展 [J]. 化工与医药工程, 2023, 44(2): 1-7.

WANG Chenhui. Research progress on the influence of carbon fiber sizing agents on the interfacial properties of composites [J]. *Chemical and Pharmaceutical Engineering*, 2023, 44(2): 1-7(in Chinese).

[26] TANG X Z, MU C Z, ZHU W Y, et al. Flexible polyurethane composites prepared by incorporation of polyethyleneimine-modified slightly reduced graphene oxide [J]. *Carbon*, 2016, 98: 432-440.

[27] BORA C, BHARALI P, BAGLARI S, et al. Strong and conductive reduced graphene oxide/polyester resin composite films with improved mechanical strength, thermal stability and its antibacterial activity [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 87: 1-7.

[28] MA Y J, FANG M, HUANG M, et al. Simultaneously improved solid particle erosion resistant and strength of graphene nanoplates/carbon nanotube enhanced thermoplastic polyurethane films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(36): 50924.

[29] SUI D, HUANG Y, HUANG L, et al. Flexible and transparent electrothermal film heaters based on graphene materials [J]. *Small*, 2011, 7(22): 3186-3192.

[30] ZHOU B, HAN X Q, LI L, et al. Ultrathin, flexible transparent Joule heater with fast response time based on single-walled carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) film [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 183: 107796.