

高温电热涂料发热特性的影响因素研究

Research on the Investigation of Parameters Influencing the Heating Property of High-temperature Electrothermal Coating

刘伯军

Bojun Liu

国营长虹机械厂 中国·广西 桂林 541002

State-owned Changhong Machinery Factory, Guilin, Guangxi, 541002, China

摘要: 电热涂料是在导电涂料的基础上开发出来的一种新型功能涂料, 但当前电热涂料具有涂层发热温度低, 升温速率难控制等缺点。论文主要研究高温无机电热涂料发热特性的影响因素, 探究了导电填料含量, 基底粘接剂含量两个因素对电热涂料性能的影响, 从而得到了升温温度高、耐高温、升温速率快的电热涂料组成配比。

Abstract: Electrothermal coating is a new type of functional coating developed on the basis of conductive coating, but the current electrothermal coating has the disadvantages of low heating temperature and difficult to control the heating rate. This paper mainly studies the influencing factors of the heating characteristics of high-temperature inorganic electric heating coatings, explores the effects of conductive filler content and substrate adhesive content on the performance of electric heating coatings, and obtains the composition ratio of electric heating coatings with high heating temperature, high temperature resistance, and fast heating rate.

关键词: 电热涂料; 电热性能; 基底粘接剂; 导电填料

Keywords: electrothermal coating; electrothermal performance; binder; conductive filler

DOI: 10.12346/etr.v5i12.8862

1 引言

导电涂料是伴随着现代的科学和技术而飞快发展起来的一种新型特种功能涂料, 其定义为将涂料涂于不导电体的基底板材上, 使具有一定传导电流和消散电荷能力的电热功能性涂料^[1]。主要应用于航空航天、海洋防污染、电子电器业、电磁波屏蔽、防静电、建筑业等方面。电热涂料是在导电涂料的研究基础上研发出来的一种新型功能涂料, 其中炭基电热涂料具有良好的导电性和高的热效率。同时该涂料价格便宜, 绿色环保, 对人体无害, 是市场前景非常广阔的一种新型功能性涂料, 在工农业以及日常生活中的保温加热、保暖方面具有较大的优势与市场发展潜力。例如, 航空方面的飞机机翼除冰; 工业的电热缆线; 低温烘烤电炉、食品烤箱、木材干燥器等; 生活中如室内加热升温、汽车电热座椅以及滑雪融雪装置等; 农业上用于生物育种、孵化电热保温室; 医疗上可产生远红外线辐射, 具有保温保健作用^[2,3]。

2 电热涂料的组成与分类

2.1 电热涂料的组成

电热涂料通常是由基底粘接剂、导电填料、分散介质和助剂组成, 其中基底粘接剂和导电填料是电热涂料的主要组成部分, 分散介质和助剂为少量的辅助性填料, 但是其对涂料过程中的电热性能和涂层质量有很大影响, 也是电热涂料中不可或缺的材料之一^[4,5]。

2.1.1 基底粘接剂

基底粘接剂在电热涂层中作为骨架支撑的主体, 其作用主要有以下三点: ①使分散在电热涂料中的各种粒子之间相互接触, 相互连通从而形成导电通路与网络, 使电流传导; ②使涂料对底板材料有更好的附着力, 提高涂料的抗脱落性, 是影响涂料使用寿命的关键因素; ③给导电粒子提供一个稳定的物理和化学环境, 防止导电粒子随着环境的改变而产生改变, 有利于涂料电热性能的稳定。电热涂料基底粘接

【作者简介】刘伯军(1981-), 男, 中国湖南永州人, 本科, 助理工程师、技师, 从事机械电子工程研究。

剂的种类和其他类型的涂料的粘接剂类似，都是根据涂料的使用环境和物理性能来选择的。例如，在高温的使用环境下，基底粘接剂的选择主要以耐高温的树脂或者无机盐基料为主，但同时也需要考虑基底粘接剂与导电填料之间的相容性与相互浸润性等物理性能，在选择好粘接剂后一般会找与其相容性较好的导电填料。而现在常用的粘结剂有各种碱金属硅酸盐、天然树脂、合成树脂、磷酸二氢化物等。随着科学技术的发展，人们可以通过化学与物理改性得到某些方面性质突出的树脂以满足各种特殊的要求。

2.1.2 导电填料

导电填料是使电热涂料导电的主要原因。导电填料可分为四类，即金属氧化物系、金属系、炭系、复合系。其中炭基填料价格低廉，导电能力强，来源广泛，能极大地改善电热涂料的电热性能，在防静电涂料方面具有广泛的应用，所以各国对炭基涂料的研究都较为热门与重视^[6]。而目前炭基导电填料的研究由以下几方面组成：①对炭表面使用化学接枝法或者偶联热处理法来提高填料的导电性能；②对炭粉表面采用静电复制的方法进行氟化处理，但是此项技术目前被西方发达国家所垄断；③对导电填料炭黑进行表面处理。目前将树脂与炭黑通过化学接枝的方法制得的涂料在生活中得到了广泛的应用。科学技术逐渐发展，各国越来越重视复合型导电填料的开发。

2.1.3 分散介质

分散介质对基底粘接剂具有良好的溶解能力，并且能够使电热涂料中导电填料的导电性能变得稳定。一般都是以水或者有机溶剂作为分散剂。其中水是无机填料的主要溶剂，只有少数的无机填料用醇类溶剂，而有机基填料除乳液外全部需要有机溶剂。分散剂溶剂的选择主要从溶剂的挥发速度快慢、溶解度大小、成本高低以及毒性强弱等各种方面来考虑，但是与一般涂料不同的是分散剂的选择必须不影响电热涂料电热性能和导电性能。

2.1.4 助剂

在日常生活中，电热涂料作为一种商品涂料使用，不仅应该具有优良的导电导热性能，还应该与其他普通涂料一样具有多功能性，如贮存稳定性、对基底粘接剂优良的润湿性与附着性以及成膜后表面的光滑性与平整性等，这就需要添加助剂从而使涂料达到相应的性能与要求。其主要助剂有：防沉剂、流平剂、润湿分散剂、消泡剂以及增稠剂等一系列助剂。

2.2 电热涂料的分类

可以根据涂料配方中是否具有导电粒子将电热涂料分为两类，一类是添加型电热涂料，另一类是非添加型电热涂料。添加型电热涂料的特点是其基底粘接剂不具有导电的能力，是通过添加导电填料在基底粘接剂中形成导电粒子网络，从而使材料导电发热。这种导电发热的特性不是基料所具有的特性，是通过添加导电填料来实现的，基本原理是导电粒

子之间相互接触导电产生热量；非添加型电热涂料是指其基料自身能够导电的一种电热涂料，如某些导电高聚物，因为其本身通过化学与物理改性的方法使得少量的导电物质掺入其中，并使其具有导电导热的特殊性能，所以不需要再次添加导电填料来使其导电导热。

根据填料的种类可分为有机聚合物型和无机型两类。无机型电热涂料，在生活中广泛应用，具有耐高温的优点，属于添加型电热涂料，它是通过添加各种填料来达到电热涂料所需的各种性能，如加入各种金属会使得导电性能大大提高，从而使得涂料的电学性能更好，此外还有石墨、炭黑等一系列添加物。有机型电热涂料是指本身并不能导电，只有添加两种以上的有机导电物质以后才显示出导电性能的一种涂料类型。

按固化条件可分为四类电热涂料，分别为在室温下固化型、加热下固化型、高温烧结陶瓷化转变型以及辐射条件下固化型电热涂料。

3 电热涂料的导电机理与电热机理

3.1 非添加型电热涂料的导电机理

非添加型导电涂料的特点是用一种具有导电能力的高分子聚合物而成膜，利用其自身的导电性来使整个涂料具有导电性的一种电热涂料。导电高聚物是指自身内部结构为共轭体系或通过添加少量的导电填料后能够形成通路，并具有一定传导电流作用的高聚物。高分子中存在共轭结构时，共轭电子体系增大，电子轨道之间相互杂交，使得电子在轨道中的离域性增强，可自由流动与迁移的范围扩大。当共轭结构足够大时，电子在不同轨道之间可以相互跃迁移动，自由电子可以通过电子云轨道的重叠在各个轨道中移动，并产生电流。在高聚物中引入相应的官能团，使得在电压下，官能团电离出载流子，载流子在共轭结构所形成的通道中跃迁，从而导电。

3.2 添加型电热涂料的导电机理

添加型电热涂料的基底粘接剂不具有导电的能力。添加导电粒子后，导电粒子均匀分散在基底粘接剂中，形成一个连续均匀整体的导电网络，在此导电网络中电子可以随意移动与跃迁，从而使电热涂料导电并发热。在电热涂料通过烘烤陶瓷化转变前，导电粒子之间是相互独立的，互不接触，处于绝缘状态，而通过烘烤后将涂层中的水分与醇类等溶剂全部挥发，基料固化，导电粒子之间距离缩短，相互接触，并且基料将导电粒子非常紧密地包裹住，形成基料导电粒子一体化的相互连接，从而形成导电网络，产生导电效果。

从导电机理方面可以将添加型电热涂料分为两种机理，即隧道效应与渗流作用。而电热涂料的热量产生与导电并不是单一机理的作用，是多种机理之间相互作用的一个结果^[7]。

在宏观层面主要表现为渗流作用。电热涂料是因为导电粒子分布在基底粘接剂中相互接触，形成一个连续均匀整体

的导电网络,在此导电网络中电子可以随意移动与跃迁,从而使电热涂料导电发热。在电热涂料的涂层中,当导电填料的填充量过低时无电流通过,只有填充量到达一定的特殊值的时候,才能有足够的导电物质相互接触产生电流通道,涂层才会具有导电性能,此特定值称为渗流临界值。当导电物质填充含量在渗流临界值以下时,导电物质之间相互隔离,导电物质之间由不导电的基料所连接,此时对于涂料而言,电子难以在导电物质之间迁移,没有电流产生;而当导电物质增加量变大直到一个临界值时,涂料中的导电物质均匀分散在基底粘接剂中并且相互之间接触,电子可以在导电物质所形成的通路中迁移,从而形成电流,使得涂料从非导体变成导体。

在微观层面主要表现为隧道效应。在隧道效应的解释中,电热涂层能导电并不是因为渗流效应的作用使得导电物质相互连接,是由于导电物质中的粒子在电压下振动迁移出导电物质从而在短距离范围内形成导电通路。导电物质相互之间距离很小的情况下,在外部电压下,导电填料的电子很容易越过较低的能级势垒而产生流动,该现象称为隧道效应。

3.3 电热涂层的电热机理

在电热涂料中起导电作用的组分可分为两种:一是均匀分散在基底粘接剂导电物质所形成的电流通道,二是有机电热涂料中的共轭结构使得电子可以迁移形成电流通路。在添加型电热涂料中,在电热涂料烘烤陶瓷转变固化以前,各种其他抗氧化,耐高温等填料与导电物质填料之间相互隔离,相互之间不接触,难以形成电流通路;而电热涂料烘烤陶瓷转变固化后,涂层中的基底与填料完美结合一体化,相互接触关联。在外加电压下,自由电子从导电物质中电离出来,由导电物质所形成的通道迁移,形成电流,然后通过电热转换将电能转换成热能,使电热涂料表面涂层发热,其发热的机理满足焦耳定律,如式(1)与式(2)^[8,9]:

$$Q = I^2 \times R \times t \quad (1)$$

$$Q = \frac{U^2}{R} \times t \quad (2)$$

式(1)中, Q 为涂层发热量; I 为流经涂层的电流; R 为涂层的电阻; t 为发热时间。

式(2)中, Q 为涂层发热量; U 为涂层两端的电压; R 为涂层的电阻; t 为发热时间。

而在电热涂料中,涂层的升温是涂料因为焦耳定律而发热使得涂层温度的升高,而电热涂层发热温度要远远大于室温,所以涂料会向空气中进行热传递而损失大量的热量,所以当发热与散热达到一个平衡时,温度会在一定电压下保持恒定。

4 实验过程

4.1 电热涂料的制备与测试

将磷酸盐、二氧化硅、氧化铝溶解在水中;将导电炭黑

溶解在乙醇中。将两种溶液混合搅拌研磨后,涂刷在云母板上。然后再放入烤箱中,在 350℃ 下烤 60min,然后固化成型。将酚醛树脂与石墨粉溶解于无水乙醇中,然后涂在固化成型后的电热涂料两边作为导电电极。将电极接到电源两端,通过调压器改变电压,10min 温度稳定后,记录每个电压下涂层的电流、功率、平均温度。

4.2 优化工艺的探索

4.2.1 探究导电填料含量对电热涂料电热性能的影响

确定一组基本配比填料与基底粘接剂的质量比为不变量,改变填料中导电填料的含量占比为 35%、30%、25%、20%。分别在不同电压下测量四组不同含量得到电热涂料的电流、功率、平均温度,选出电热性能最好的一组。

4.2.2 探究基底粘接剂含量对电热涂料电热性能的影响

由上一阶段得到的电热性能最优的一组导电填料的含量,以这组为标准保持填料内部的比例不变,改变基底粘接剂的含量分别占总质量的 45%、50%、55%、60%、65%。分别在不同电压下测量五组不同含量得到涂料的电流、功率、平均温度,选出电热性能最好的一组。

5 结论

研究发现,导电填料为含量为 25wt%,基底粘接剂的含量为 65wt% 时,涂料电热性能良好,在 220V 电压下温度能够稳定在 300℃ 左右,能很好满足生活中对高温的需要。电热涂层中表面发热温度与外加电压呈线性变化,其线性拟合度较高,可通过调压器迅速改变电压调节温度,在日常生活方面具有实际用途。

参考文献

- [1] 陆文明,袁兴.导电涂料的应用探索[J].涂料技术与文摘,2003,24(6):4.
- [2] 朱剑中,潘见.膜状电热功能材料的开发和应用[J].安徽工学院学报,1995,14(2):8.
- [3] Azim S S, Satheesh A, Ramu K K, et al. Studies on graphite based conductive paint coatings[J].Progress in Organic Coatings, 2006,55(1):1-4.
- [4] 张兴义.导电涂料国内外的发展概况[J].电机电器技术,2000(3):33-36.
- [5] 许均,曾幸荣.导电涂料开发现状及新方法探讨[J].合成材料老化与应用,2003,32(4):7.
- [6] 武俐明,苏勋家,侯根良,等.炭系导电涂料的研究进展[J].热固性树脂,2008,23(5):4.
- [7] 吕月仙.导电涂料的导电机理[J].华北工学院学报,1998(4):329-332.
- [8] 彭贤柱,李建明.电发热涂料的基本原理和应用前景[J].适用技术市场,1995(3):6-7.
- [9] 兰永福.电热的产生与焦耳定律的应用[J].时代教育,2010(9):1.