



# 竹木电热复合材料的通电老化性能研究

肖瑞崇, 陈玉和, 包永洁, 黄成建

(国家林业局竹子研究开发中心; 浙江省竹子高效加工重点实验室, 浙江杭州 310012)

**摘要:** 以4种胶黏剂制备竹木电热复合材料, 并在160 W/m<sup>2</sup>功率下通电12周, 测试通电过程材料的老化性能。结果表明: 随通电时间延长, 材料的电阻减小, 明度、光泽度降低, 色差增大, 颜色变深; 耐湿、热尺寸稳定性和翘曲度均达到相关标准的要求。除异氰酸酯胶制备的复合材料外, 其他3种复合材料的浸渍剥离性能亦达到标准要求; 酚醛胶竹木电热复合材料的电阻变化最小, 温度-时间效应较好, 性能最佳。

**关键词:** 竹木电热复合材料; 通电; 老化性能; 稳定性

中图分类号: TS66 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2017) 04-0019-05

## Electrifying Aging Performance of Bamboo-wood Thermoelectric Composites

XIAO Rui-chong, CHEN Yu-he, BAO Yong-jie, HUANG Cheng-jian

(China National Bamboo Research Center; Key Laboratory of High Efficient Processing of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

**Abstract:** Four kinds of adhesives were selected to prepare bamboo-wood thermoelectric composites. Electrifying tests for the composite samples were conducted under electric power 160 W/m<sup>2</sup> for 12 weeks while the aging performances of the samples were evaluated every two weeks. The results showed that: 1) when electrifying testing time increased, electrical resistance of the four kinds of composite samples declined with decreased weight and gloss as well as increased total color difference; 2) dimensional stability and longitude warp met with relevant standard requirements. Immersion performance of the composite samples met with relevant standard requirements except the one glued with aqueous isocyanate adhesive. Electric resistance of the composites glued with phenolic resin adhesive declined the least with good time-temperature effect.

**Key words:** bamboo-wood thermoelectric composite materials; electrifying; aging performance; stability

竹木电热复合材料是以竹单板为面板, 柳桉胶合板为基材, 碳纤维纸为发热层, 经热压制备的一种新型功能性材料, 其电热转换效率高, 具有很好

的红外热辐射特性<sup>[1-3]</sup>, 可用于制备地热地板、发热墙板等产品, 具有清洁节能、成本低且易安装、升温快、采暖舒适性能好等特点<sup>[4-6]</sup>, 以竹木电热复合材料为主体开发的分室分户、即开即热的电热地板市场前景广阔。

目前, 关于地热地板的制备工艺、尺寸稳定性、导热性能<sup>[7-8]</sup>和电热材料机理<sup>[9]</sup>已有研究。竹木电热复合材料在长期通电状态及环境因素的综合作用下, 化学组成及物理力学性能改变, 如变脆、变色、强度降低等<sup>[10-11]</sup>, 对竹木电热复合地板的安全性和稳

收稿日期: 2017-01-17; 修改日期: 2017-06-20

基金项目: 浙江省科技计划项目(2014NM009); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFYBB2016ZD008); 浙江省竹子高效加工重点实验室(2014F10047)。

作者简介: 肖瑞崇(1990—), 女, 国家林业局竹子研究开发中心硕士研究生。

责任作者: 陈玉和, 男, 国家林业局竹子研究开发中心研究员, 博士生导师。

定性提出了更高的要求。因此,有必要对长期通电的竹木电热复合材料的老化性能进行系统研究和科学评价,以掌握复合材料的老化规律,不断完善其性能。

笔者对4种胶黏剂制备的竹木电热复合材料,进行12周通电试验,测试材料的电阻、温度-时间效应、表面性能、浸渍剥离及尺寸稳定性等指标,为开发适用于长期通电的竹木电热复合地板提供技术依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1) 试材 均外购。

竹单板面板,规格为2 440 mm×1 220 mm×2 mm(长×宽×厚)。

柳桉胶合板基材,规格为2 440 mm×1 220 mm×13 mm(长×宽×厚)。

碳纤维导电纸,厚度0.02 mm,方阻210  $\Omega$ ,购于北京某特种材料公司。

铜箔,裁剪为长140 mm、宽12 mm备用。

2) 胶黏剂 4种,均外购。

① 水性高分子异氰酸酯胶黏剂(API),主剂pH值6.0~8.0,黏度8 000~25 000 mPa·s(25  $^{\circ}\text{C}$ );固化剂为异氰酸酯化合物,pH值6.0~8.0,黏度150~250 mPa·s(25  $^{\circ}\text{C}$ );

② 环氧树脂胶黏剂(EP),型号E-44,环氧当量为210~250(g/mol),固化剂为酚醛胺,胺值(KOH)为450~550 mg/g;

③ 三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂(MUF),固化剂为粉红色氨基树脂,pH值1.5~3.5,黏度3 000 mPa·s(胶与水质量比2:1,25  $^{\circ}\text{C}$ );

④ 酚醛树脂胶黏剂(PF),黏度77.5 mPa·s(25  $^{\circ}\text{C}$ ),固体含量56.01%。

### 1.2 试验设备及仪器

接触式调压器;SMT 温度测试仪;万用表;色度仪;60 $^{\circ}$  通用型光泽度仪。

### 1.3 试验方法

1) 竹木电热复合材料的制备:以4种胶黏剂热压制备竹木电热复合材料。工艺流程为:涂胶→陈放→组坯→热压→养生。

竹单板面板和柳桉胶合板基材均裁剪成幅面为410 mm×150 mm,单面涂胶;碳纤维纸幅面为380 mm×140 mm,置于面板和基材之间;取两条铜箔置于碳纤维纸和面板之间;分别在基材和碳纤维纸两端钻孔,孔径为7 mm,两端装电极。

根据市场上相关产品的制备工艺并参考胶黏剂生产厂家建议,复合材料的制备工艺参数列于表1。

表1 试样类别及制备工艺参数

Tab.1 Experimental samples and pressing parameters

| 试样类别   | 热压时间/<br>min | 热压压力/<br>MPa | 热压温度/<br>$^{\circ}\text{C}$ | 单面涂胶量/<br>( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) |
|--------|--------------|--------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| API 材料 | 15           | 1.1          | 110                         | 200                                         |
| EP 材料  | 120          | 1.1          | 38                          | 150                                         |
| MUF 材料 | 15           | 1.1          | 110                         | 200                                         |
| PF 材料  | 15           | 1.1          | 135                         | 150                                         |

2) 通电试验:参照木质电热产品常用功率为120~400  $\text{W}/\text{m}^2$ ,同时根据产品使用者需求,电热材料在通电30 min左右温度升高20  $^{\circ}\text{C}$ ,本试验选择功率为160  $\text{W}/\text{m}^2$ ,每个胶种选取6块电阻相近的试板与调压器并联连接,对竹木电热复合材料进行12周通电试验,每2周为1个测试周期。

### 1.4 性能测试

1) 电阻:参照GB/T 7287-2008《红外辐射加热器试验方法》,测试通电后的材料电阻。断电后2 min内测得的电阻为热态电阻,冷却至室温后测得的电阻为冷态电阻,并与未通电时材料的电阻对比。

2) 温度-时间效应:参照GB/T 7287-2008《红外辐射加热器试验方法》,采集断电前后(3 h)复合材料的表面温度,时间间隔为1 min。

3) 表面性能:测试指标包括色度和光泽度。每个胶种6块试样,每块试样上取3个测试点,如图1所示。其中B点为材料的中心点,A、C点距端部距离均为50 mm。

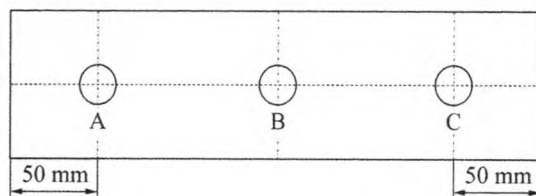


图1 色度、光泽度测试点示意图

Fig.1 Sketch of chromaticity and gloss test points

根据 ASTM E1347-2015 “Standard Test Method for Color and Color-Difference Measurement by Tristimulus Colorimetry”, 采用 CIE1976 ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) 系统, 测定材料的明度指数 ( $L^*$ )、红绿轴色度指数 ( $a^*$ )、黄蓝轴色度指数 ( $b^*$ ), 计算色差  $\Delta E$ 。

根据 ASTM D523-2014《Standard Test Method for Specular Gloss》, 测试材料通电前后的光泽度, 并计算光泽度变化率。

$$\Delta G = (G_t - G_0) / G_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $G_t$  为材料通电  $t$  周后光泽度,  $G_0$  为材料通电前光泽度。

4) 浸渍剥离: 参考 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》II 类胶合板规定, 观测通电 12 周后, 复合材料面板和基材之间的剥离或分层情况。

5) 尺寸稳定性: 参考 GB/T 18103-2013《实木复合地板》和 LY/T 1700-2007《地采暖用木质地地板》, 观测材料的耐湿、热尺寸稳定性和翘曲度。

## 2 结果与分析

### 2.1 电阻变化

通电后碳纤维间的接触电阻, 是影响碳纤维纸电阻的重要因素<sup>[12]</sup>。随通电时间的延长, 4 种竹木电热复合材料电阻值的变化如图 2 所示。

由图 2 可知, API 材料、EP 材料、MUF 材料电阻值均随通电时间增加, 呈现先降低后趋于稳定的趋势。通电前后 2 周的电阻值变化较大, 冷态电阻分别下降了 71、14、12  $\Omega$ 。根据通道导电理论, 在电场作用下, 电流冲击碳纤维导电纸内的导电网格间的绝缘材料, 产生局部介电击穿或隧道导电, 碳纤维单丝间接触点数目增加, 导电网格相互连通<sup>[13]</sup>。

同时, 材料在电热作用下温度逐渐升高, 产生的热量使得碳纤维表面的化学基团间形成化学结合, 促进碳纤维间的接触, 导致电阻下降。随着通电时间的延长, 这种化学搭接趋于稳定, 电阻值不再发生明显变化<sup>[14-15]</sup>。

由于制备 PF 材料的热压温度为 150  $^{\circ}\text{C}$ , 高于其他三种材料, 而碳纤维材料具有温敏性 (电阻随温度升高而减小), 且通电后能继续连接的接触点数目较少, 因此, 测试周期内材料的电阻下降仅 3  $\Omega$ 。

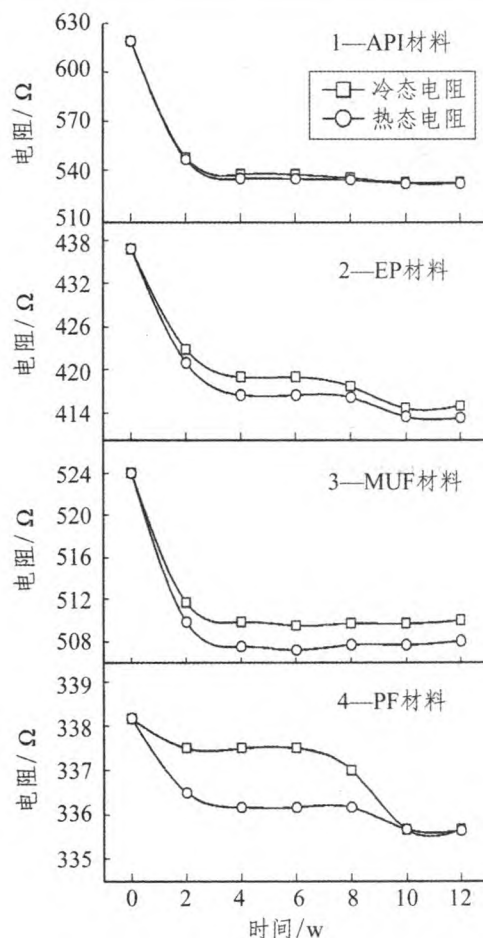


图 2 试样电阻随通电时间的变化规律

Fig.2 Electric resistance vs. conduction time of samples

4 种材料的冷态电阻略高于热态电阻, 主要原因是材料达到常温状态时, 一些碳纤维的内部搭接由于冷缩而分开, 接触点数目减少, 电阻升高。还因为碳纤维经过高温碳化后, 形成一种稳定的六角碳平面堆积乱层石墨结构, 电热性能趋于稳定<sup>[16]</sup>, 故冷、热态的电阻相差仅在 3  $\Omega$  以内。

### 2.2 温度-时间关系

随通电时间增加, 4 种复合材料表面温度变化如图 3 所示。

图 3 显示, 通电 30 min 左右, 4 种材料的温度均趋于稳定, 分别为 32、33、36、37  $^{\circ}\text{C}$ , 表明 4 种材料均有很好的温度-时间效应。通电 1 h 后, 材料表面温度升高了 13.5、14.2、15.8、18  $^{\circ}\text{C}$ , 达到 LY/T 1700-2007 标准中通电 1 h 温度升高 8  $^{\circ}\text{C}$  的要求。

随着通电时间增加, 材料内水分变少, 温度趋于稳定。由于电压的不稳定性, 温度在一个稳定值附近存在波动, 但没有明显变化。断电后, 材料温

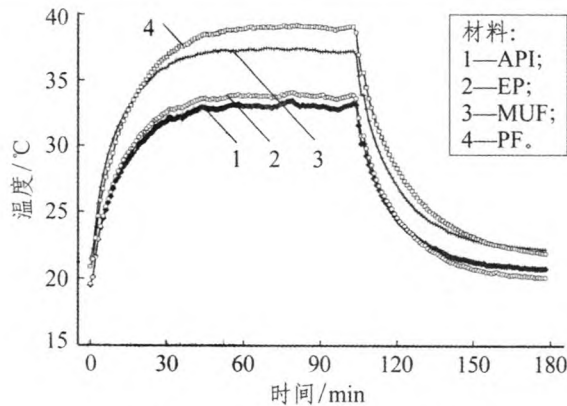


图3 试样表面温度随通电时间的变化

Fig.3 Temperature vs. conduction time of samples

度下降,整体下降速率先快后慢,在60 min时恢复到未通电时温度,说明材料具有一定的蓄热能力。

API材料和PF材料的表面温度与电阻有很好的相关性;EP材料电阻虽低于MUF材料,表面温度却相对低了4℃。这可能是因为EP胶导热系数较小,仅为0.19 W/(m·K),且具有隔热性<sup>[17]</sup>,致使材料发热层热量不能传导到面板,具体原因有待进一步研究。

### 2.3 色度、光泽度

4种材料表面明度、色差、光泽度的变化如图4所示。

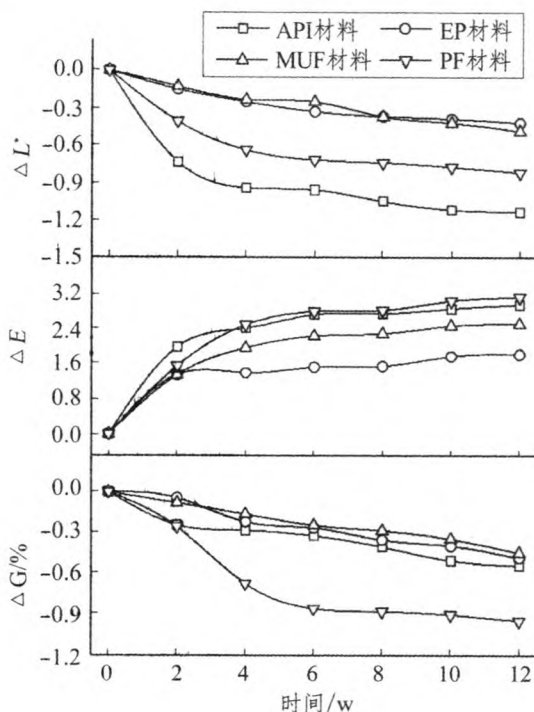


图4 试样明度、色差、光泽度变化率随通电时间的变化

Fig.4  $\Delta L^*$ 、 $\Delta E$ 、 $\Delta G$  vs. conduction time of samples

图4显示,随着通电时间延长,4种材料的明度和光泽度变化率呈现减小趋势,而总色差逐渐增加。总色差变化排序为:PF材料>API材料>MUF材料>EP材料;光泽度变化依次是:PF材料>API材料>EP材料>MUF材料,且后三者变化率差别很小。明度对热量敏感,通电后温度升高,竹材颜色逐渐变暗<sup>[18-19]</sup>。热作用使材料产生溶解、氧化、抽提物分解等化学反应,半纤维素和部分纤维素发生分解<sup>[20-23]</sup>,这些化学反应导致板材的颜色变深。

材料的光泽度随通电时间增加逐渐降低,这可能是由于电热导致材料内部水分蒸发,竹材表面粗糙度增加,从而影响了光线的反射,降低了材料表面光泽度。材料表面光泽度的变化率和通电时间呈正相关关系。

### 2.4 浸渍剥离性能

通电12周后,试样浸渍剥离测试结果列于表2。

表2 试样浸渍剥离性能

Tab.2 Immersion performance of samples

| 试样类别  | 有/无剥离 | 剥离长度/mm | 合格与否 |
|-------|-------|---------|------|
| API材料 | 胶层有剥离 | 120     | 不合格  |
| EP材料  | 无     | 0       | 合格   |
| MUF材料 | 无     | 0       | 合格   |
| PF材料  | 无     | 0       | 合格   |

由表2可知,API试件经浸渍和干燥处理后,湿胀干缩导致的胶层间应力大于竹木间粘结力,胶合层产生剥离;其他3种材料因胶液易渗透电热纸层,形成良好胶合,胶层均无开裂现象,抗浸渍剥离性能强。

### 2.5 尺寸稳定性

竹木电热复合材料的耐湿、热尺寸稳定性测试结果,列于表3。试件规格为200 mm×60 mm。

表3 试样耐湿、热尺寸稳定性

Tab.3 Dimensional stability of samples

| 试样类别           | 耐湿性/% |       | 耐热性/% |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                | 长度变化率 | 宽度变化率 | 长度变化率 | 宽度变化率 |
| API材料          | 0.10  | 0.15  | 0.08  | 0.11  |
| EP材料           | 0.15  | 0.19  | 0.02  | 0.09  |
| MUF材料          | 0.13  | 0.22  | 0.12  | 0.07  |
| PF材料           | 0.12  | 0.11  | 0.08  | 0.15  |
| LY/T 1700-2007 | ≤0.15 | ≤0.22 | ≤0.15 | ≤0.22 |

表 3 显示, 4 种材料的耐湿、热尺寸稳定性均符合 LY/T 1700-2007 的要求, 长度方向的耐湿、热尺寸变化率 $<0.15\%$ , 宽度方向耐湿、热尺寸变化率 $<0.22\%$ , 表明电热层对竹木电热复合材料的尺寸稳定性影响不明显。

因试样宽度尺寸较小, 翘曲可忽略不计, 故只测定材料长度方向上的翘曲度变化, 结果见表 4。

表 4 试样长度方向的翘曲度变化  
Tab.4 Variation of longitude warp of samples

| 试样类别           | 翘曲度/%       |      |      |
|----------------|-------------|------|------|
|                | 初始状态        | 最终状态 | 变化量  |
| API 材料         | 0.08        | 0.29 | 0.21 |
| EP 材料          | 0.06        | 0.19 | 0.13 |
| MUF 材料         | 0.11        | 0.42 | 0.31 |
| PF 材料          | 0.08        | 0.31 | 0.23 |
| LY/T 1700-2007 | $\leq 1.00$ |      |      |

经过 12 周的通电试验, 在电热作用下, 4 种复合材料试样的含水率降低, 吸湿作用大于解吸作用, 因面板和基材组成材料不同, 导致材料产生差异性干缩湿胀, 形成内应力, 从而出现翘曲现象。从表 4 结果可知, 4 种复合材料试样的翘曲度均符合 GB/T 18103-2013 的要求。

### 3 结论

1) 随通电时间的延长, 4 种材料的电阻均呈降低趋势, 并趋于稳定, 其中 PF 材料电阻值下降最小; 4 种材料均具有良好的温度-时间效应, 通电 30 min 后温度接近稳定值, 并具有一定的蓄热能力。

2) 随着通电时间增加, 4 种材料的明度、光泽度逐渐减小, 色差增大, 表面颜色变深; 耐湿、热尺寸稳定性和翘曲度亦达到相关标准的要求; 除 API 材料外, 浸渍剥离性能亦达到国家标准的要求。

3) 利用 PF 树脂胶制备的竹木复合电热材料升温速度快, 电阻变化幅度小, 热稳定性好, 更适用于制备电热地板; 后续试验将对其甲醛等有害物质释放量进行检测, 保证产品的环保性能。

### 参考文献:

[1] 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.  
[2] Sarbu I, Sebarchievici C. A study of the performances of low-

temperature heating systems [J]. Energy Efficiency, 2015, 8 (3): 609-627.  
[3] Sarbu I, Sebarchievici C. Performance evaluation of radiator and radiant floor heating systems for an office room connected to a ground-coupled heat pump [J]. Energies, 2016, 9 (4): 228.  
[4] Blomqvist C. Conversion of electric heating in buildings: An unconventional alternative [J]. Energy and Buildings, 2008, 40 (12): 2188-2195.  
[5] Johnston J H, Richardson M J, Moraes J, et al. New conducting polymer and metallized composites with paper and wood and their potential applications[C] International Symposium on Wood, Fibre and Pulp Chemistry. Australia: Appita Inc, 2005.  
[6] Manocha L M, Warriar A, Manocha S, et al. Thermophysical properties of densified pitch based carbon/carbon materials: I. Unidirectional composites [J]. Carbon, 2006, 44 (3): 480-487.  
[7] 张泽前, 吴再兴, 陈玉和, 等. 电热竹木复合地板的制备工艺[J]. 木材工业, 2016, 30 (1): 14-17, 30.  
[8] 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.  
[9] 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.  
[10] 关明杰, 朱一辛, 张晓冬, 等. 湿热条件对木竹复合胶合板弯曲性能的影响[J]. 南京林业大学学报 (自然科学版), 2005, 29 (6): 106-108.  
[11] 郭晓磊, 曹平祥, 那斌. 竹木复合地木地板表板开裂的研究[J]. 木工机床, 2009 (2): 19-22.  
[12] 钟林新, 张美云, 陈均志, 等. 碳纤维导电纸导电性能影响因素的研究[J]. 中国造纸, 2008, 27 (4): 1-4.  
[13] 杨小平. 碳纤维层压导电复合材料及其活性炭纤维纸功能化的研究与应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2001.  
[14] 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 (9): 11-14.  
[15] 杨小平, 荣浩鸣, 沈曾民. 碳纤维面状发热材料的性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2000 (3): 39-42.  
[16] 方修睦, 周志刚, 寇广忠, 等. 建筑用电热膜的开发研究[J]. 暖通空调, 2003, 33 (1): 53-55.  
[17] Ivanov E, Kotsilkova R, Krusteva E, et al. Effects of processing conditions on rheological, thermal, and electrical properties of multiwall carbon nanotube/epoxy resin composites[J]. Polymer Physics, 2010, 49 (6): 431-442.  
[18] Sundqvist B, Karlsson O, Westermark U. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness [J]. Wood Science and Technology, 2006, 40 (7): 549-561.  
[19] 张亚梅, 余养伦, 于文吉. 热处理对毛竹竹材颜色变化的影响[J]. 木材工业, 2009, 23 (5): 5-7.  
[20] Varga D, Van der Zee M E. Influence of steaming on selected wood properties of four hardwood species[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2008, 66 (1): 11-18.  
[21] 包永洁. 高温热处理前后竹材主要化学成分及物理力学性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.  
[22] 汤颖, 余肖红, 宋舟麒, 等. 热处理温度对竹材主要化学成分影响的研究[J]. 林业机械与木工设备, 2013, 41 (10): 36-37.  
[23] 张亚梅, 于文吉. 热处理对竹基纤维复合材料性能的影响[J]. 林业科学, 2013, 49 (5): 160-168.

(责任编辑 向 琴)