

正温度系数聚合物复合材料的制备及限流特性的仿真研究

刘获帆, 钟少龙, 党智敏

(清华大学 电机工程与应用电子技术系 电力系统国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 使用正温度系数(PTC)材料制成的用于限流的PTC电阻器件,可作为防止过流故障的无源元件。通过熔融共混法制备了4个不同体系的聚合物基PTC材料,研究导电填料的质量分数、偶联剂和补充导电填料对于聚合物PTC材料性能的影响;根据聚合物PTC材料的温度-电阻特性和传热方程,对其限流过程进行了仿真研究。实验结果表明:提高导电填料的浓度会导致复合材料的室温电阻率减小,使用硅烷偶联剂改性CB能够提高复合材料的PTC性能,多种填料共同作用能够调节复合材料的PTC性能。仿真结果表明,在一定假设条件下,PTC电阻器作为防止过流故障的无源元件,能够在较短时间内限制电力系统的短路电流。

关键词: PTC; 复合材料; 限流特性; 仿真

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)03-0024-05

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.03.004

Preparation of Polymer Composites with Positive Temperature Coefficient and Simulation Study on Its Current Limiting Characteristics

LIU Difan, ZHONG Shaolong, DANG Zhimin

(State Key Laboratory of Electric Power System, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: PTC resistance device, which made by positive temperature coefficient (PTC) material, can be used as a passive component to prevent overcurrent fault. In this paper, four kinds of polymer-based PTC materials were prepared by melting blending method, and the effects of conductive filler concentration, coupling agent, and supplementary conductive filler on their properties were studied. According to the temperature-resistance characteristics and heat transfer equation of polymer PTC composite, its current limiting process was simulated. The experimental results show that increasing the concentration of conductive filler will lead to the decrease of the resistivity of composite at room temperature. The PTC properties of the composites can be improved by using silane coupling agent to modify CB and adjusted by the interaction of various fillers. The simulation results show that under certain assumptions, the PTC resistor, as a passive component to prevent overcurrent fault, can limit the short-circuit current of power system in a short time.

Key words: PTC; composites; current limiting characteristic; simulation

收稿日期: 2020-05-21 修回日期: 2020-06-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0903804); 国家电网公司科学技术项目(5455DW170026)

作者简介: 刘获帆(1997-), 男(汉族), 山东泰安人, 博士生, 研究方向为先进储能材料; 党智敏(1969-), 男(汉族), 陕西白水人, 教授, 研究方向为介电功能高分子材料、绝缘高分子材料、导热高分子材料、介电弹性体材料。

0 引言

正温度系数(PTC)材料即具有正温度系数电阻效应的材料。常见条件下,在温度上升过程中,开始时PTC材料电阻率变化不明显,而当温度继续升高到特定转变温度附近时,PTC材料的电阻率会急剧增大 $10^3 \sim 10^9$ 倍^[1]。目前应用较为广泛的PTC材料大致可以归为聚合物基和陶瓷基两类。陶瓷基

PTC材料主要基于 BaTiO_3 或 V_2O_5 ,经过球磨、烧结等工艺制成^[2-3]。聚合物基PTC材料主要是由导电微粒和高分子基体复合而成。

使用PTC材料制成的用来限流的PTC电阻器件,可作为防止过流故障的无源元件,具有可重复度高和恢复性好等特点^[4-5]。当流经电力设备的电流超过电流限制时,PTC器件的温度升高到阈值温度以上,使得PTC器件的电阻在短时间内迅速增加几个数量级,使短路电流大幅降低。利用PTC器件的这种特性,可在电力系统中使用成本较低的断路器串联PTC器件来断开电路^[6-9]。

聚合物PTC材料的结构和相关性能使其在电磁屏蔽、自控温发热、过流过热保护、微波吸收、温度传感等领域得到了广泛的应用,有着较为广阔的发展前景。本研究使用熔融共混法制备4个不同体系的聚合物基PTC材料,研究导电填料的质量分数、偶联剂和补充导电填料对聚合物PTC材料性能的影响;结合聚合物PTC材料的温度-电阻特性和传热方程,对其限流过程中电路的参数进行仿真研究。

1 实验

1.1 主要原材料

高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)在工业生产中有着较为广泛的应用,且具有较为优异的耐腐蚀性和耐酸碱性,因此选用美国陶氏化学公司生产的DGDK-3364型HDPE作为聚合物PTC材料的基体。

目前聚合物PTC材料所使用的导电填料中,碳系导电填料应用最为广泛。碳黑(CB)具有适应范围广、种类多、成本较低等特点,其导电性能稳定且持久,因此采用CB作为主要导电填料。多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)具有优良的电气、力学和热性能,可以作为补充导电填充微粒。二硼化钛(TiB_2)具有硬度大、熔点高、化学稳定性好等优点,此外 TiB_2 的导热性能和导电性能也较为良好,因此, TiB_2 也可以作为补充导电填充微粒。

1.2 复合材料的制备

在材料制备之前,使用质量分数为1.0%的硅烷偶联剂KH550对CB纳米粒子进行表面改性,以改善其与HDPE基体的相容性及其在基体中的分散性,并与未经表面改性的CB纳米粒子进行对比。

此外,使用超声处理未经表面改性的CB纳米粒子,并与MWCNT、 TiB_2 来改善导电填料粒子的分散性。为便于比较,KH550改性的CB纳米粒子记为CB-1,未改性的CB纳米粒子记为CB-0。

采用熔融共混法制备碳基HDPE复合材料,在材料制备之前,将HDPE基体材料在 120°C 真空干燥箱中干燥2 h备用。具体制备流程如下:将干燥后的HDPE基体材料加入哈克旋转流变仪,再加入导电填料,在 180°C 和60 r/min的条件下熔融混合10 min,趁热将混合物取出,在混合物冷却至室温之前将混合物分散成小块状。将制得的小块状复合材料放入模具,在平板硫化机上于15 MPa压力和 180°C 温度下热压10 min,在此过程中多次降压以排出气泡,最终得到直径为4 cm、厚度为1 mm的片状碳基HDPE复合材料。

为了研究导电填料的质量分数、偶联剂和补充导电填料对聚合物PTC材料性能的影响,制备了4个不同体系的聚合物基PTC材料:① $a\text{CB-0/HDPE}$,CB-0的质量分数 a 分别为5%、10%、15%、20%;② $b\text{CB-1/HDPE}$,CB-1的质量分数 b 分别为5%、20%;③ $10\%\text{CB-0}/c\text{MWCNT/HDPE}$,MWCNT的质量分数 c 分别为2.5%、5.0%;④ $10\%\text{CB-0}/d\text{TiB}_2/\text{HDPE}$, TiB_2 的质量分数 d 分别为5%、10%。

1.3 测试方法

室温电阻测试:在室温下,样品电阻较小时使用万用表进行测试,样品电阻较大时使用自行搭建的高场电导采集系统进行测试。

升降温电阻测试:使用烘箱来调节样品的温度,升温过程由烘箱的温度控制系统来调节,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$;降温过程为自然冷却。在升、降温过程中,样品电阻较小时使用万用表进行测试,样品电阻较大时使用自行搭建的高场电导采集系统进行测试。

2 实验结果

CB-0/HDPE复合材料的室温电阻率(ρ)随CB含量的变化情况如图1所示,本研究中电阻率均取对数作图。从图1可见,随着CB含量的不断增加,CB/HDPE复合材料的室温电阻率不断下降;当CB/HDPE复合材料中CB的质量分数为10%左右时,电阻率急剧下降。这是由于随着CB质量分数的增加,相邻CB纳米导电颗粒间的距离减小,CB纳米导电颗粒间更容易接触,从而形成导电网络,导致

复合材料从绝缘体向导体转变。

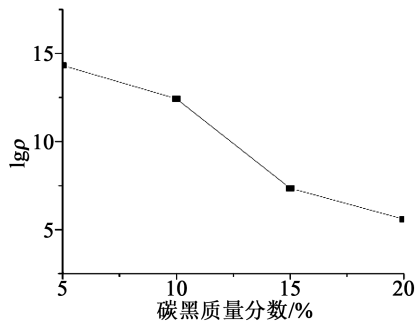


图1 CB/HDPE复合材料的室温电阻率
Fig.1 Resistivity of CB/HDPE composites at room temperature

分别填充了质量分数为20% CB-0和20% CB-1的CB/HDPE复合材料的PTC性能如图2所示,其中PTC强度是指升温过程中的最大电阻率与室温电阻率的比值再以10为底取对数所得的数值,用 $\lg\rho$ 表示。从图2可以得出,填充20% CB-0和20% CB-1的CB/HDPE复合材料的PTC强度分别为5.5和6.4。这是由于经过表面改性的CB纳米导电颗粒比未经表面改性的CB颗粒在HDPE基体中分散更均匀。同时,硅烷偶联剂与CB纳米颗粒表面极性基团的相互作用有利于电子的传递。因此,经过表面改性的CB/HDPE复合材料表现出了较好的PTC性能。

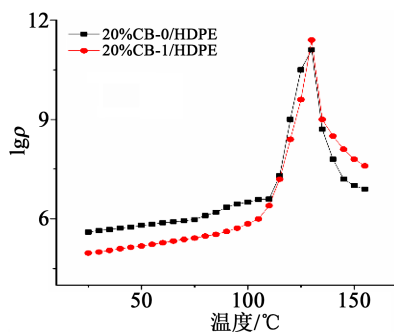


图2 CB/HDPE复合材料的温度-电阻率特性
Fig.2 Temperature - resistivity characteristics of CB/HDPE composites

10%CB-0/2.5%MWCNT/HDPE和10%CB-0/5%MWCNT/HDPE复合材料的PTC性能如图3所示。对比图1和图3可以看出,填充MWCNT的CB/MWCNT/HDPE复合材料在室温下的电阻率要小于未填充MWCNT的CB/HDPE复合材料;从图3还可以看出,随着MWCNT含量的增加,复合材料的室

温电阻率和最大电阻率均有所减小。

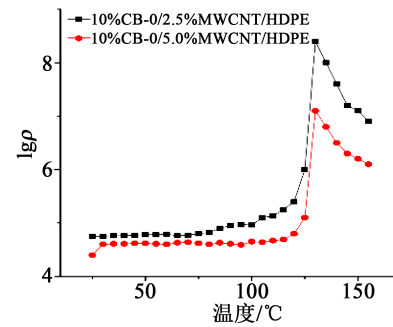


图3 CB/MWCNT/HDPE复合材料的温度-电阻率特性
Fig.3 Temperature - resistivity characteristics of CB/MWCNT/HDPE composites

10%CB-0/5%TiB₂/HDPE和10%CB-0/10%TiB₂/HDPE复合材料的PTC性能如图4所示。从图4可以得出,两种复合材料的PTC强度分别为4.0和2.2,数值均比较小。这是因为小粒径CB的加入填补了大颗粒TiB₂之间的间隙,使得导电链更加稳固,隧道效应出现,温度升高时,聚合物的体积膨胀对导电链的影响下降,因此PTC强度较小。一般而言,HDPE的PTC转变温度在其熔融温度(130°C)附近,从图4可以看出,CB/TiB₂/HDPE复合材料的电阻率在温度达到聚合物基体HDPE的熔融温度之前就已经急剧增大,表明TiB₂的加入降低了复合材料的PTC转变温度。

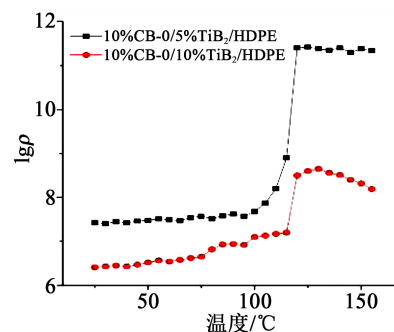


图4 CB/TiB₂/HDPE复合材料的温度-电阻率特性
Fig.4 Temperature - resistivity characteristics of CB/TiB₂/HDPE composites

3 交流中压限流特性

3.1 基本结构

由于本研究只是对聚合物PTC材料在限流过程中的限流特性作简单的描述,因此选择最简单的电路拓扑结构进行分析,即串接了聚合物PTC材料

制成的PTC电阻器件R、保护电阻R_s、交流电源AC和负载阻抗Z_{load}的交流回路。电路的结构如图5所示。

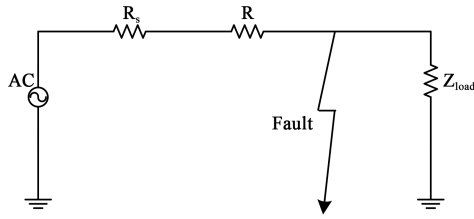


图5 限流电路结构图

Fig.5 Current limiting circuit structure diagram

3.2 电路建模

假设整个限流过程中PTC器件不对外损失热量,即电流在PTC器件上产生的焦耳热全部用来改变器件的电阻,如式(1)所示。

$$cm\Delta T = I^2 R_{PTC} t \quad (1)$$

式(1)中: c 为PTC材料的比热容; m 为PTC材料的质量; ΔT 为PTC材料的温升; I 为流过PTC材料的电流; R_{PTC} 为PTC材料的电阻值; t 为升温时间。假设在整个过程中聚合物PTC器件的比热容为定值,并使用体积分数占绝对优势的聚合物基体的比热容值来近似。

温度相对较低时,PTC材料的电阻与温度之间呈现线性关系,如式(2)所示。

$$R = R_0(1 + k\Delta T) \quad (2)$$

式(2)中: R 为PTC材料在某温度下的电阻值; R_0 为聚合物PTC材料在室温下的电阻值; k 为聚合物PTC材料的线性正温度电阻系数; ΔT 为聚合物PTC器件在限流过程中的温升。

定义PTC材料的电阻率开始急剧增大的温度为 T_m ,室温为 T_0 ,即在温度 T 满足 $T_m > T \geq T_0$ 时,聚合物PTC材料的电阻与温度之间呈现线性关系;而当温度升高到 T_m 以上时,聚合物PTC材料的电阻开始随温度增加而急剧增大。假定PTC材料在这一条件下的电阻与温度之间呈现指数增长型关系,如式(3)所示。

$$R = R_m e^{\alpha(T - T_m)} \quad (3)$$

式(3)中: R 为某温度下(T_m 以上)的电阻值; R_m 为聚合物PTC材料在 T_m 下的电阻值; α 为聚合物PTC材料的指数温度电阻系数; $T - T_m$ 为聚合物PTC器件在限流过程中的温升。

3.3 离散化求解

为了快速达到PTC材料电阻率开始急剧增大的温度(T_m),将PTC器件预先加热到 $T_1 = 50^\circ\text{C}$,仍处在PTC材料电阻率随温度线性变化的区间内。在温度相对较低时,即在温度 T 满足 $T_m > T \geq T_1$ 时,对式(1)进行差分处理,可得式(4)。

$$cm(T[n+1] - T[n]) = I^2[n] R_0 [1 + k(T[n] - T[0])] \Delta t \quad (4)$$

式(4)中: c 为聚合物PTC器件的比热容; m 为器件的质量; $T[n]$ 为第 n 个时间点下的器件温度; $I[n]$ 为第 n 个时间点下的回路电流; R_0 为聚合物PTC材料在室温下的电阻值; k 为聚合物PTC材料的线性正温度电阻系数; Δt 为限流过程中相邻两个采样时间点之间的时间间隔。

对于第 n 个时间点下的电流 $I[n]$,可以得到式(5)。

$$I[n] = \frac{U[n]}{R_s + R_0 [1 + k(T[n] - T[0])]} \quad (5)$$

式(5)中, $U[n]$ 为交流电源在第 n 个时间点下的电压值。特别地,在起始时刻,即 $n=0$ 时,对于 $I[n]$ 有式(6)。

$$I[0] = \frac{U[0]}{R_s + R_0} \quad (6)$$

由式(4)可以得到式(7)。

$$T[1] = I^2[0] R_0 \Delta t / cm + T[0] \quad (7)$$

类似地,可以得到式(8)。

$$T[n+1] = I^2[n] R_0 [1 + k(T[n] - T[0])] \Delta t / cm + T[n] \quad (8)$$

通过循环计算可以迭代得到在限流过程中一系列的温度值 $T[n]$ ($n=1, 2, \dots, n$),当温度上升到 T_m 时,可以得到一个时间序列值,进而可以得到PTC器件的温度达到 T_m 所用的时间。

当PTC器件的温度值上升到 T_m 之后,PTC材料的电阻与温度之间开始呈现出指数增长关系,同样地,通过进行差分处理,可得到式(9)。

$$cm(T[n+1] - T[n]) = I^2[n] R_m e^{\alpha(T[n] - T_m)} \Delta t \quad (9)$$

对于 $I[n]$ 则有式(10)。

$$I[n] = \frac{U[n]}{R_s + R_m e^{\alpha(T[n] - T_m)}} \quad (10)$$

通过循环计算可以迭代得到在限流过程中一系列的电流值 $I[n]$ (此时应有 $T[n] > T_m$),当电流值下

降到检测阈值以下时,可以认为限流过程已经结束,得到另外一个时间序列值,进而可以得到PTC器件的电流降为0所用的时间,此时可以认为限流过程结束。

3.4 计算结果

在本次交流中压条件下的低压限流特性的仿真中,选择文献[3]中的温度-电阻率数据来进行仿真计算。电路中交流电源电压值的有效值设为12 kV,回路中串接的保护电阻值设为 0.24Ω 。通过计算可以得到聚合物PTC材料的线性正温度电阻系数 k 为 $0.009/^\circ\text{C}$,聚合物PTC材料的指数温度电阻系数 α 为 $0.5/^\circ\text{C}$ 。初始条件下,PTC电阻的电阻值为 0.0307Ω ,PTC材料的 T_m 为 120°C ,限流PTC电阻器件在温度 T_m 下的电阻 R_m 为 0.0822Ω 。仿真结果如图6所示。

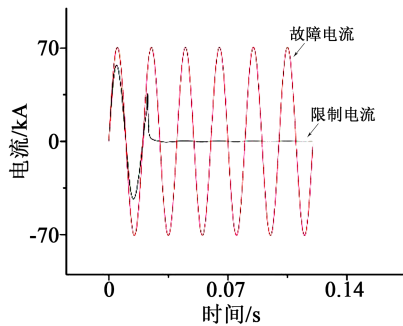


图6 交流限流过程的仿真电流

Fig. 6 Simulation current of AC current limiting process

图6的仿真结果显示,电路中没有PTC电阻器件限流时,故障电流峰值达到70.7 kA,而增加PTC电阻器件限流后,故障电流峰值在1.5个工频周期之内被限制在60 kA以内。

4 结论

通过熔融共混方法制备了多种聚合物PTC材料,并对聚合物PTC材料的限流特性进行了研究,主要得到如下结论:

(1)随着CB含量的不断增加,CB/HDPE复合材料的室温电阻率不断下降,渗流阈值为10%左右;硅烷偶联剂能够通过改善导电纳米颗粒在聚合物基体中的分散性和相容性来提高复合材料的PTC性能;加入MWCNT可以提高复合材料的导电性能,降低PTC强度;加入 TiB_2 可以降低复合材料的PTC转变温度。

(2)结合聚合物PTC材料的温度-电阻特性和热平衡方程,对聚合物PTC材料限流过程中电路的参数进行了仿真研究。假设在整个限流过程中PTC器件不对外损失热量、聚合物PTC器件的比热容为定值的条件下,PTC电阻器作为防止过流故障的无源元件,能够在较短时间内限制短路电流,而且可重复性高、恢复性好,对电力设备的维护和电能质量保障有非常重要的意义。

参考文献:

- [1] 易回阳. 基于HDPE/CB PTC复合材料的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2005.
- [2] 周东祥,龚树萍. PTC材料及应用[M]. 武汉:华中理工大学出版社,1989:4-15.
- [3] 储九荣,徐传骧. PTC陶瓷粉末掺杂高分子PTC材料的阻-温特性模拟分析[J]. 绝缘材料,2000,33(5):43-45.
- [4] ZHA Junwei, WU Donghong, YANG Yu, et al. Enhanced positive temperature coefficient behavior of the high-density polyethylene composites with multi-dimensional carbon fillers and their use for temperature-sensing resistors[J]. RSC Advances, 2017, 7: 11338-11344.
- [5] 高海林. 高分子PTC电阻限流特性建模与实验研究[J]. 船电技术,2017,37(2):39-42.
- [6] 杨锋. 基于PTC材料的短路限流保护方案及PTC限流特性研究[J]. 电力系统保护与控制,2007,35(12):10-14.
- [7] 惠飞飞,杨锋. 基于PTC材料的限流保护研究现状[J]. 船电技术,2015,35(12):36-40.
- [8] 杨锋,张晓锋,庄劲武,等. 基于正温度系数热敏电阻的新型限流保护方法研究[J]. 中国电机工程学报,2007,27(34):59-63.
- [9] 陈德桂. 应用PTC限流元件的低压断路器[J]. 电器与能效管理技术,2001(3):3-5.