

自控温复合材料的制备与性能

李 静^{1,3} 张 希¹ 沈 斌² 李金环² 段诗雨¹

(1 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510641)

(2 上海卫星工程研究所, 上海 200240)

(3 华南理工大学珠海现代产业创新研究院, 珠海 519175)

摘 要 为解决航空领域现存的热控系统质量重、体积大的问题,本文以室温硫化硅橡胶为基体,炭黑(CB)、碳纳米管(CNTs)和镍(Ni)为导电填料,并且添加一系列助剂,采用溶液共混法制备室温硫化硅橡胶基PTC材料,并对其进行了阻-温性能测试和自控温性能测试,验证了复合材料的PTC效应及温控能力;并对材料的微观结构进行了分析,提出了交链-膨胀结构理论模型。结果表明,当CB/CNTs/Ni混合填充量为16 wt%时,复合材料的室温电阻率较低,为 $19.95 \Omega \cdot \text{cm}$,PTC强度较高,为4.73,并且在经过300次冷热循环后,仍表现出较好的升温能力和控温能力。TG分析可以看出CB/Ni/CNTs的加入提高了硅橡胶的耐热性能;通过SEM分析可以看出,极大长径比的CNTs具有一定抑制CB团聚的作用;通过XRD分析可以得出导电填料在硅橡胶基质中分散较为均匀的结论。基于微观结构的分析,对内部导电网络通道和结构变化进行对比分析,构建了影响PTC效应的因素分析模型,为解决航空领域的热控系统减重问题提供了可行性参考。

关键词 自控温复合材料,硅橡胶,正温度系数,交链-膨胀结构理论模型

中图分类号:TQ336.8

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.02.007

Preparation and Properties of Self-controlled Temperature Composites

LI Jing^{1,3} ZHANG Xi¹ SHEN Bin² LI Jinhuan² DUAN Shiyu¹

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(2 Shanghai Institute of Satellite Engineering, Shanghai 200240)

(3 SCUT-Zhuhai Institute of Modern Industrial Innovation, Zhuhai 519175)

Abstract In order to solve the problems of heavy weight and large volume of thermal control systems for the aerospace applications, in this study, a PTC (Positive Temperature Coefficient) material based on RT-vulcanized silicone rubber was synthesized via the solution blending method. The composite comprised RT-vulcanized silicone rubber as matrix, and carbon black (CB), carbon nanotubes (CNTs), and nickel (Ni) as conductive fillers. Additionally, various additives were incorporated into the composite. To evaluate the material's performance, its resist-temperature characteristics and automatic temperature regulation capabilities were assessed, confirming its PTC effect and temperature control efficiency. Furthermore, the microstructure of the material was analyzed, leading to the proposal of a theoretical model for the cross-linking expansion structure. The results demonstrate that when the filling amount of CB/CNTs/Ni mixture is 16wt%, the room temperature resistivity of the composite material is significantly reduced to $19.95 \Omega \cdot \text{cm}$, exhibiting a high PTC strength of 4.73. Additionally, after undergoing 300 cold and hot cycles, excellent heating and temperature control performance of the composite are preserved. Thermogravimetric (TG) analysis demonstrates that the incorporation of CB/Ni/CNTs significantly enhance the thermal stability of silicone rubber. Scanning electron microscopy (SEM) reveals that CNTs with a high aspect ratio exert a notable inhibitory effect on the agglomeration of carbon black (CB). X-ray diffraction (XRD) analysis

收稿日期:2023-02-24

基金项目:珠海市基础与应用基础课题基金(ZH22017003210078PWC);上海航天科技创新基金(SAST2022-047)

第一作者简介:李静,1966年年出生,教授,长期从事航空功能复合材料的研究。E-mail:ljing@scut.edu.cn

indicates that the dispersion of conductive fillers within the silicone rubber matrix is relatively uniform. Based on the analysis of microstructure, the internal conductive network channels and structural changes are compared and analyzed, and an analytical model of factors affecting the PTC effect is constructed, which provides a feasible reference for solving the problem of weight reduction of the thermal control system in the field of aviation.

Key words Self-controlled temperature compound, Silicone rubber, Positive temperature coefficient, Theoretical model of cross-chain expansion structure

0 引言

随着天基信息传输要求的不断提升,航空装备也朝着大规模、复杂性的方向发展^[1],复杂多变的空间热环境必然给这些大型复杂卫星的温度稳定及均匀性带来极大的挑战^[2-3]。对于航空领域使用的科学仪器,在严寒环境下,需要一定的保温措施才可以维持其内部零部件稳定工作^[4]。但现有的温控技术较为复杂,质量较大,如Space Bus 4000卫星平台仅加热器控制器质量达5 kg,结合配电部分和传感器质量可达10 kg以上^[5],2015年12月成功发射的暗物质粒子探测卫星,其子探测器BGO量能器(BGO, Bi₂O₃-GeO₂, Bismuth Germanate)采用被动加热为主,主动加热为辅的加热机制,其热控部件不含控制器质量就达到了2.65 kg^[6],这势必会影响到探测器的续航能力^[7]。小型化、轻量化^[8]的高分子基正温度系数(PTC, Positive Temperature Coefficient)材料是近年来得到广泛关注的一种多功能新型材料,其质量以克为单位,显著特点是在某一较窄的温度范围内,电阻率可以跃升3~9个数量级,发生突变的温度被称为居里温度^[8],利用这一特性材料自身便可实现自主控温,被广泛用于电路控制^[9]和自适应温度控制^[10]等方面,可用来减轻温控系统的重量和体积。关于产生PTC效应的机理解释有1966年F. KOHLER等人^[11]提出的导电链和热膨胀理论,但该理论无法解释负温度系数(NTC, Negative Temperature Coefficient)现象,此外,也有隧道模型^[12]、微晶薄膜模型^[13, 14]、欧姆导电效应理论^[15]等理论模型,但均存在一定局限性。

目前PTC材料主要存在居里温度偏高(>50℃)、NTC效应明显和重复性较差等问题,为了提高其适用范围,主要从居里温度、NTC效应及重复性方面展开研究。为了获得低居里温度的高分子基PTC材料,目前常采用的手段为添加有机酸晶体作为相变材料来降低居里温度^[16-18],但是这往往涉及到复合材料达到居里温度及以上时,材料的相变可能会带来软化甚至泄漏的风险。NTC效应及重复性较差的问题常认为是在加热过程中导电填料在聚合物基质内自由移动造成的,解决方式有提高聚合物基质的

黏度^[19]、使用长径比较大的导电填料^[20]等。硅橡胶具有优良的稳定性、耐高低温、耐紫外线等性能,广泛用于航天航空领域^[21-23]。并且因为硅橡胶具有热膨胀性能,添加发泡剂可以起到降低居里温度的作用,从而避免添加有机酸晶体而发生相变软化甚至泄漏的风险,这对于航空航天领域更加安全可靠,此外较大的黏度系数更利于复合材料的重复性。

本文通过以室温硫化硅橡胶为基体,炭黑(CB)、碳纳米管(CNTs)和镍粉(Ni)为导电填料,并且添加一系列助剂,采用溶液共混法制备室温硫化硅橡胶基PTC材料,并对其进行阻-温测试、自控温性能测试,验证复合材料的PTC效应及温控能力;此外,本文还对材料的微观结构进行分析,并提出自适应PTC效应机理模型,为解决航空领域的热控系统减重问题提供可行性参考。

1 实验

1.1 试样

1.1.1 导电填料的预处理

为提高碳系填料CB和CNTs在硅橡胶中的分散程度,采用硅烷偶联剂对其进行表面修饰预处理,过程为:在盛有无水乙醇的烧杯中浸入4.0wt%的CB/CNTs,加入1.0wt%的硅烷偶联剂KH-570,混合均匀后将溶液在室温下搅拌0.5 h,超声处理1 h,然后在100~110℃下干燥24 h,去除溶剂,在干燥箱中冷却至室温。

1.1.2 复合材料的制备

在正己烷溶剂中加入Ni、CB、CNTs,混合后加入偶联剂,超声处理30 min、高速搅拌30 min后加入偶氮二甲酰胺、氧化锌和分散剂,再高速搅拌30 min后得到混合溶液;将不同黏度的硅橡胶混合并加入二甲基硅油和紫外线吸收剂UV-531后高速搅拌30 min;将混合溶液与硅橡胶混合,高速搅拌1 h后加入正硅酸乙酯和二甲基锡,继续混合搅拌至均匀。最后将混合液体用刮涂法(模板厚度为1 mm)涂布于40 mm×200 mm蚀刻有铜电极板的聚酰亚胺薄膜上。使用电动鼓风机干燥箱150℃维持15 min,随箱冷却至室温。室温下放置24 h后成型。

1.2 测试与表征

阻-温性能测试:根据国家标准 GB/T 29470—2012 中 PTC 强度的测试标准,本文利用组建的测试装置测定导电复合材料 0~60℃ 内的阻-温性能,装置如图 1 所示,以此来测定材料的居里温度、PTC 强度以及热稳定性。其中万用表分辨率为 0.01 Ω,材料电阻率 $\rho=RS/L$,其中 R 为材料两端的电阻, L 为材料两端加电压时电流流通的长度, S 为电流流通方向的截面积。PTC 强度 I 是 PTC 性能的重要参考指标,为研究范围内高温电阻率 ρ_{\max} 与室温电阻率 ρ_{\min} 的以 10 为底的对数比值,即 $I=\lg(\rho_{\max}/\rho_{\min})$ 。

自控温性能:依据国标 GB/T 29470—2012 中的升温时间实验的测试标准,通过记录材料两端加直流电压后的材料表面温度随时间的变化情况,验证导电复合材料的自控温性能。其中测量温度的热电偶为粘贴式 T 型热电偶,测量误差为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。数字式测温仪的分辨率为 0.1°C 。具体测试过程为:将制得的样品进行保温处理后,置于相对恒温的环境中,在样品两端加上设定的直流电压,测定材料样品表面温度随时间的变化情况,同时参照材料的阻-温曲线,对材料的升温性能和温控能力做出判断。

表征手段:采用热重分析仪对材料进行热稳定性性能测试,型号为 STA449C;采用扫描电镜(SEM)对材料进行截面形貌观察,型号 SU8220;采用 X 射线衍射仪对材料进行结构分析,型号 X'Pert PRO 型。

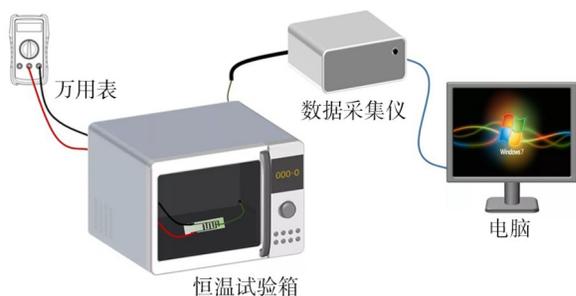


图 1 组建的阻-温性能测试装置图

Fig. 1 Diagram of the formed resistance-temperature performance test apparatus

2 结果与讨论

2.1 导电填料对材料室温电阻率和 PTC 强度的影响

CB 的导电性较强而直径较小,易发生团聚现象;CNTs 具有极大的长径比,更易在材料中形成导电通路;Ni 具有良好的导电性,与橡胶基体材料的相容性较好,但其作为导电填料填充硅橡胶时有较高的渗流阈值,而填充量较大时会使材料的机械性能降低,同时负担成本较大。因此考虑将 3 种导电填料复配混合填充到硅橡胶基质中,CNTs 通过橡胶分子的高

分子链与 CB、Ni 间接相连,构成导电网络。同时,CNTs 也可起到固定其他导电粒子的作用,在一定程度上可以减少 CB 的团聚,有效提高材料的导电性能以及稳定性。图 2 为填充不同含量 CB/CNTs/Ni 的硅橡胶基复合材料的室温电阻率和 PTC 强度曲线,可以看到,复合材料的 PTC 强度表现出随导电填料的含量增加先增大后降低的趋势,这是因为导电填料含量较少时,材料内部无法形成有效的导电通路,材料的室温电阻率较大。随着导电填料含量的增加,复合材料内部形成的有效导电通路增多,使得电阻率有一个迅速降低的趋势,电阻率急剧突变时对应的填料添加量,为该体系内导电填料的渗流阈值,当含量超过渗流阈值时,电阻率变化幅度减小。从图中看出,当导电填料用量为 16wt% 时,PTC 强度有最大值,约为 4.73。

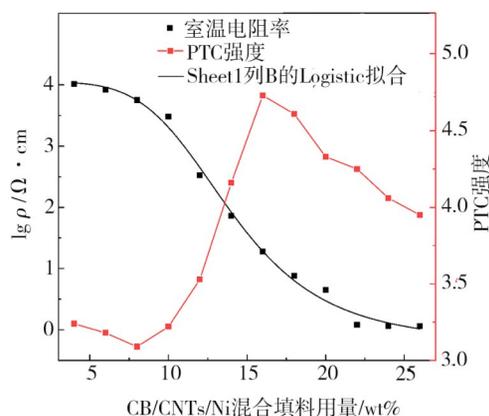


图 2 不同导电填料含量的室温电阻率和 PTC 强度变化

Fig. 2 Room temperature resistivity and PTC strength changes with different conductive filler contents

2.2 硅橡胶基复合材料的性能测试及表征分析

2.2.1 阻-温性能

图 3 是填充不同含量 CB/CNTs/Ni 的硅橡胶基复合材料的阻-温变化曲线,可以看出,随着导电填料含量的增加,初始电阻率逐渐减小,相应的,最大电阻率也大致依次减小,这和基体中形成的导电网络有关,当导电填料含量增加时,导电网络也逐渐完善,需要更大的膨胀度才可以破坏原来的导电网络,形成较大的电阻率。此外,不同导电填料含量的复合材料均有较为明显的 PTC 效应。可以观察到,3 种导电粒子(CB/CNTs/Ni)混合填充量达到 16wt% 时,导电复合材料的室温电阻率较低,同时 PTC 强度较高,NTC 效应较弱,其室温电阻率为 $19.95 \Omega \cdot \text{cm}$,由 PTC 强度的计算公式可以得出,PTC 强度为 4.73,并且此时居里温度约为 48°C ,低于绝大多数橡胶基正温度系数材料的居里温度。

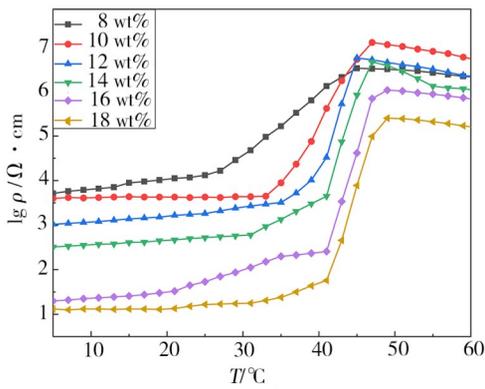
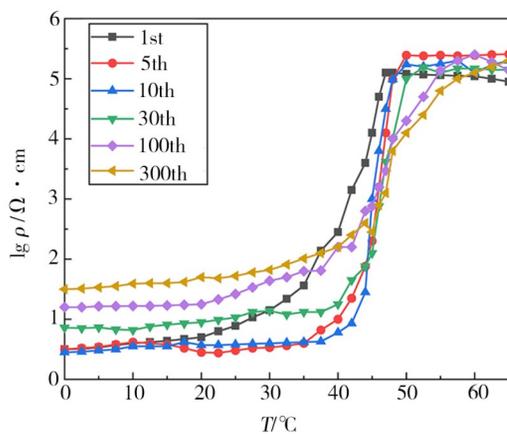


图3 CB/CNTs/Ni不同含量的材料阻-温变化曲线

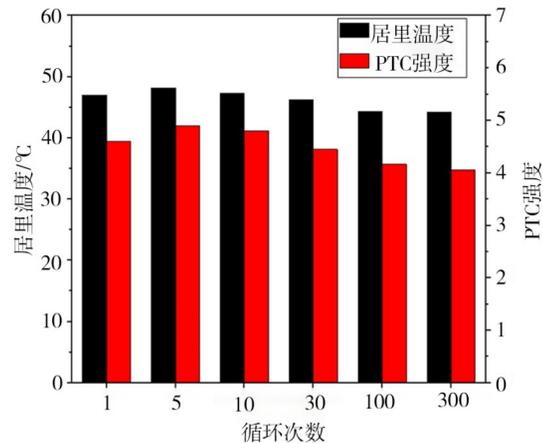
Fig. 3 Resistance-temperature variation curves of materials with different contents of CB/CNTs/Ni

2.2.2 阻-温循环稳定性

选用混合填料用量为16wt%的CB/CNTs/Ni硅橡胶



(a) 300次阻-温循环曲线



(b) PTC强度和居里温度的变化

图4 复合材料300次热循环

Fig. 4 300 thermal cycles of the composite

2.2.3 自控温性能

复合材料在导电过程中的自控温性能也是重要参考指标。在室温环境下,材料两端加上27 V电压,观察并记录材料表面温度随时间的变化情况。当材料表面温度稳定后,去掉电压使材料冷却至室温,稳定一定时间后,继续在材料两端加上27 V电压,进行下一轮测试,如此循环300次,得到如图5所示的升温曲线。可知,在循环实验中,材料表面温度均可在20 min内从室温升至平衡温度附近,并最终稳定,在经过300次热循环后仍具有较好的自控温性能和PTC特性。但同样可以看出,多次热循环后,材料的室温电阻率升高,PTC强度降低,最终的平衡温度略有下降。分析认为,随着热循环次数的增加,复合材料发生热膨胀后,循环降温无法恢复到材料的初始状态,一定程度上使导电粒子间距增大,造成材料的电阻率升高,电压不变时,产热功率有所下降,于是

胶导电复合材料进行材料PTC特性的阻-温循环稳定性研究。将复合材料置于恒温试验箱中,记录材料在升温过程中的电阻率随温度的变化情况。当温度达到预设的温度后,稳定10 min后对恒温试验箱进行程序降温,降至5°C后再稳定30 min,再对材料进行新一轮的程序升温,照此循环300次,在循环过程中复合材料的电阻率随温度的变化情况见图4(a),其对应居里温度及PTC强度的变化情况见图4(b)。可得,经过300次冷热循环后,材料的PTC强度有所下降,居里温度无显著变化。原因可能是经过多次热循环后,材料中的导电粒子间存在范德华力,随着基体材料温度的升高,聚合物基质的黏度会降低,导电粒子会重新产生接触聚集形成导电通路和导电网络,导致电阻率降低,出现NTC现象,PTC强度下降。

平衡温度跟随下降。总体而言,经过300次热循环,材料仍具有较好的自控温性能和稳定性。

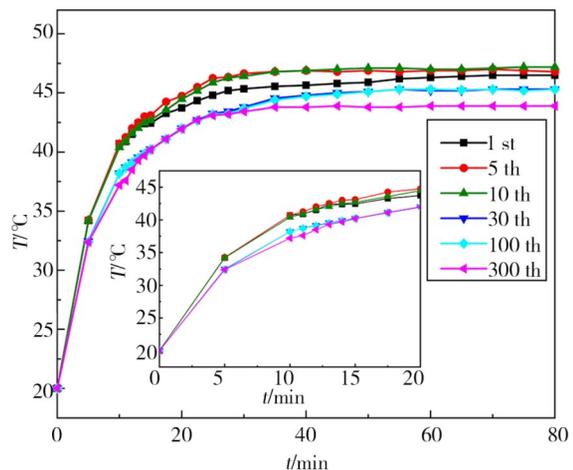


图5 复合材料在27 V电压下300次循环的升温试验

Fig. 5 Rising temperature test of composite material under 27 V voltage for 300 cycles

2.2.4 热重分析

硅橡胶导电复合材料作为温控材料,可应用于航空航天、精密仪器设备等多种需要耐温的工作场合,因此硅橡胶导电复合材料也需要具备良好的热稳定性。选用混合填充CB/CNTs/Ni的硅橡胶导电复合材料进行材料热稳定性的研究,采用综合热分析仪进行TG分析。其中降解温度 T_i ,考虑到硅橡胶复合材料内残存一些制备时加入的助剂,通常选择材料失重5%时对应的温度(T_d^5)作为复合材料的起始分解温度。图6为硅橡胶导电复合材料的热重分析图,可以看出硅橡胶导电复合材料的 T_d^5 为348°C,而纯硅橡胶的 T_d^5 为301.2°C。这表明材料在300°C下没有明显的热分解现象,同时混合填料的加入提高了硅橡胶的耐热性能,原因可能与碳系填料具备较好的导热性能有关。

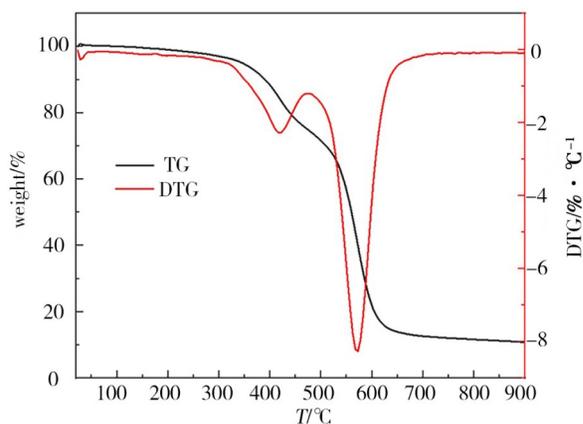


图6 复合材料的热重图

Fig. 6 Thermogram of composite materials

2.2.5 导电填料分布

为观察制得的硅橡胶基导电复合材料内部的微观结构和导电粒子的分布情况,对经过30次热循环后的导电复合材料截面进行SEM观察分析和XRD表征。从图7可以观察到,热循环后的复合材料内部导电填料镶嵌在硅橡胶基质中,从而形成导电网络。导电粒子CB/CNTs/Ni混合填充体系中,CB、Ni粒子实际接触较少,具有极大长径比的CNTs分布在硅橡胶基体中,增强了基体材料的强度,也使其他导电粒子不易发生团聚。同时,硅橡胶基质具有一定的粘结性,且在升温范围内无相变,从而使导电粒子被牢固地固定在橡胶基质内,避免其在基质中的自由移动而出现的NTC效应。

为了进一步说明导电填料在体系内的分布情况,对热循环30次后的样品进行XRD测试,结果如图8所示。从图8可以看出硅橡胶结晶度较低,PTC复合材料在12.4°的强吸收峰对应硅橡胶在该位置处的吸收峰,CB和CNTs在 $2\theta=25.6^\circ$ 左右有宽而弱

的衍射峰,而在导电PTC复合材料中,CB和CNTs在 $2\theta=25.6^\circ$ 处的特征峰均消失,说明CB和CNTs在硅橡胶基质中分散较为均匀,几乎没有团聚现象。在 44.7° 、 52.2° 和 76.7° 处的吸收峰均为Ni的特征衍射峰,在复合材料中的衍射峰比较明显是因为Ni含量较大,与碳系材料的团聚情况相比,Ni的团聚情况可以忽略不计,所以不考虑是团聚情况引起的。

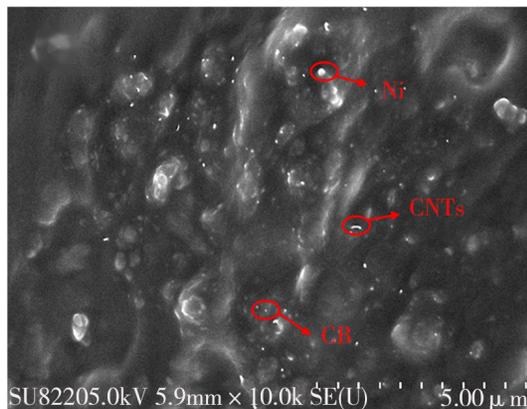


图7 热循环30次后样品的SEM图

Fig. 7 SEM image of the sample after 30 thermal cycling

由此,结合材料的SEM和XRD表征分析,可以得到导电填料在橡胶基质中以比较分散的状态进行分布。

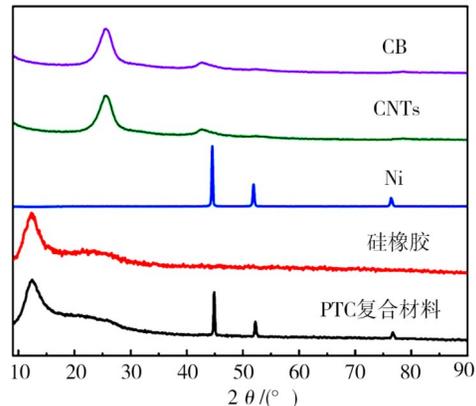


图8 原料及热循环30次后样品的XRD图

Fig. 8 XRD patterns of raw materials and samples after 30 thermal cycles

2.3 交链-膨胀结构理论模型

研究者们陆续提出一些模型和理论来试图解释PTC效应和导电机理,除上文所述的导电链和膨胀效应外,还有如隧道效应^[24-26]、场致发射^[27, 28]、应力模型^[29]等理论学说。这些理论各自从不同的角度对PTC效应进行了解释,但目前仍没有一个理论可以对PTC现象进行完善的解释。结合研究所做的测试与表征,提出交链-膨胀结构模型,尝试从复合材料的内部微观结构层面对PTC效应机理进行解释。

CNTs具有极大的长径比,与CB、Ni并用填充后会在硅橡胶内部产生协同作用,通过橡胶分子链将CNTs与CB、Ni连接起来,CNTs不仅提供远程导电,而且还对相邻的CB、Ni起了“桥接”作用,形成交链的结构,从而有效地提高复合材料的导电性和稳定性。由于硅橡胶与CB、CNTs的相互作用,硅橡胶分子会吸附到导电粒子的表面上,吸附在导电粒子上

的橡胶分子会产生一个黏度很高的橡胶壳,其模型如图9(a)所示。当材料温度升高时,橡胶的线胀系数大于导电粒子,橡胶壳内的橡胶会发生热膨胀,如图9(b)所示,由收缩到膨胀,就像玩具“魔术伸缩球”一样,由收缩状态转变为伸展状态,导致发生隧道效应的导电粒子间的距离增加,从而使复合材料的电阻变大,产生PTC效应。

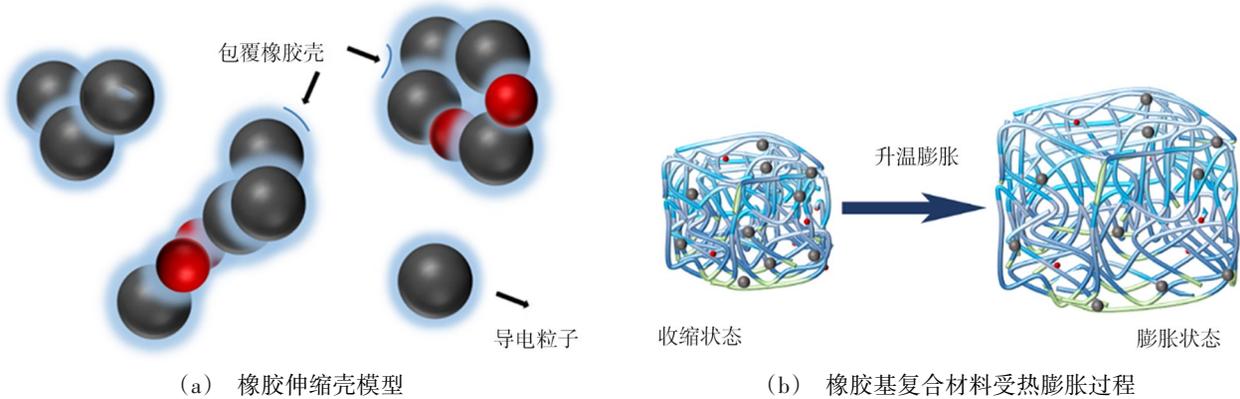


图9 橡胶伸缩壳模型以及受热膨胀过程

Fig. 9 Rubber shell model with telescopic structure and Thermal expansion process

2.4 与文献中关键指标数据对比

为了与现有硅橡胶基导电复合材料的性能进行多方面比较,表1列出了5种以硅橡胶为基质的正温度系数复合材料的性能指标。在本研究中,采用溶液混合法制备了以硅橡胶为聚合物基质,CB、CNTs

和Ni为导电填料的正温度系数复合材料,当混合导电填料为16wt%时,复合材料的居里温度更低,为48°C,其他居里温度均高于50°C;且有较大的PTC强度,为4.73,这个数值也是高于大多数已有的研究。

表1 5种以硅橡胶为基质的正温度系数复合材料的性能指标

Tab. 1 Performance index of 5 kinds of composite materials with positive temperature coefficient based on silicone rubber

聚合物	导电填料	制备方法	最优结果			数据来源
			导电填料含量/wt%	居里温度/°C	PTC强度	
硅橡胶	炭黑(CB)/碳纳米管(CNTs)/镍粉(Ni)	溶液混合法	16	48	4.73	本工作
硅橡胶	炭黑(CB)	高温硫化法	50	60	0.2	文献[30]
硅橡胶	炭黑(CB)	溶液混合法	14.8	65	1.78	文献[31]
三元乙丙橡胶	碳纤维(CF)	熔融混合法	8	80	5	文献[32]
硅橡胶	碳纤维(CF)	3D打印	含量不详	100	3.5	文献[33]
硅橡胶	导电炭黑(CCB)	共混加压法	5.98	140	2.88	文献[34]

3 结论

当CB/CNTs/Ni含量为16wt%时,硅橡胶基复合材料的室温电阻率为 $19.95 \Omega \cdot \text{cm}$,PTC强度为4.73,居里温度为48°C,且NTC效应较弱,并对其进行多次阻-温性能测试和自控温性能测试,均表现出良好的重复性,总体来说,本项研究工作得到的复合材料的性能要优于大多数此类研究。TG分析可以看出CB/Ni/CNTs的加入提高了硅橡胶的耐热性能;通过SEM分析可以看出,极大长径比的CNTs具有一定抑制CB

团聚的作用;通过XRD分析可以得出导电填料在硅橡胶基质中分散较为均匀的结论。基于微观结构的分析,对内部导电网络通道和结构变化进行对比分析,构建了影响PTC效应的因素分析模型,为解决航空领域的热控系统减重问题提供了可行性参考。

参考文献

[1] 高震宇,王民建,黄帆,等. 深空探测科学仪器研究进展[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2021, 13(03): 257-268.

- GAO Z Y, WANG M J, HUANG F, et al. Research progress of scientific instruments for deep space exploration [J]. Journal of Nanjing University of Information Engineering (Natural Science Edition), 2021, 13(03): 257-268.
- [2] 王晶, 高文. 深空探测环境模拟试验技术进展[J]. 国际太空, 2021(12): 26-32.
- WANG J, GAO W. Advances in deep space exploration environment simulation experiment technology [J]. International Space, 2021(12): 26-32.
- [3] 白刚, 肖伟, 高峰, 等. 功能型复合材料在深空探测任务中的应用研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(05): 41-50.
- BAI G, XIAO W, GAO F, et al. Research progress of functional composite materials in deep space exploration missions [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(5): 41-50.
- [4] 张源博, 孔林, 李强, 等. 无载荷舱航空相机的热控设计与试验验证[J]. 航天器环境工程, 2022, 39(02): 153-160.
- ZHANG Y B, KONG L, LI Q, et al. Design and test verification of thermal control of an aerial camera without payload module [J]. Spacecraft Environmental Engineering, 2022, 39(2): 153-160.
- [5] 董仲博. 航天器配电热控管理一体化产品设计[D]. 西安:西安电子科技大学, 2011.
- DONG Z B. Integrated product design for spacecraft distribution and thermal control management [D]. Xi'an: Xian University of Electronic Science and Technology, 2011.
- [6] HU Y M, CHANG J, CHEN D Y, et al. Thermal design and validation of DAMPE BGO calorimeter [J]. Chinese Journal of Space Science, 2017, 37(01): 114-121.
- [7] 沈自才, 欧阳晓平, 高鸿. 我国深空探测对航天材料及工艺的需求[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(05): 1-14.
- SHEN Z C, OUYANG X P, GAO H. Demand for aerospace materials and processes for deep space exploration in China [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(05): 1-14.
- [8] 李雪. 常温型高分子基正温度系数复合材料制备和研究[D]. 广州:华南理工大学, 2018.
- LI X. Preparation and research of normal temperature polymer-based positive temperature coefficient composites [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [9] 周秀娟, 刘心宇. PTC陶瓷材料的发展及应用[J]. 电工材料, 2005, 13(03): 38-41.
- ZHOU X J, LIU X Y. Development and application of PTC ceramic materials [J]. Electrical materials, 2005, 13(03): 38-41.
- [10] MOHAMMED H A. Electrically conductive carbon nanotube/polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties [J]. Materials & Design, 2015, 85: 76-81.
- [11] FRED K. Resistance element : US3243753 [P]. 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 第2期 1966-03-29[1966-03-29].
- [12] KAZUYUKI O, YOSHIHIDE N. A New Resistor having an anomalously large positive temperature coefficient [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(01): 99.
- [13] MEYER J. Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials [J]. Polymer Engineering & Science, 1973, 13(06): 462-468.
- [14] MEYER J. Stability of polymer composites as positive-temperature - coefficient resistors [J]. Polymer Engineering & Science, 1974, 14(10): 706-716.
- [15] ALLAK H M A, BRINKMAN A W, WOODS J. I-V characteristics of carbon black-loaded crystalline polyethylene [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(01): 117-120.
- [16] CHENG W L, WU W F, SONG J L, et al. A new kind of shape-stabilized PCMs with positive temperature coefficient (PTC) effect [J]. Energy Conversion and Management, 2014, 79: 470-476.
- [17] LI J, CHANG C, LI X, et al. A new thermal controlling material with positive temperature coefficient for body warming: preparation and characterization [J]. Materials, 2019, 12(11): 1758.
- [18] 张宏亮. 正温度系数热敏材料的制备与研究[D]. 南京理工大学, 2019.
- ZHANG H L. Preparation and study of thermosensitive materials with positive temperature coefficients [D]. Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [19] XIONG C X, ZHOU Z Y, XU W, et al. Polyurethane/carbon black composites with high positive temperature coefficient and low critical transformation temperature [J]. Carbon, 2005, 43(08): 1788-1792.
- [20] WANG X, ZHANG G, LI J, et al. PTC/NTC behavior of PVDF composites filled with GF and CF [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2008, 24(05): 648-652.
- [21] 武海生, 田桂芝, 吴跃民, 等. 深空探测用柔性太阳毯的制备及性能 [J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(05): 161-164.
- WU H S, TIAN G Z, WU Y M. et al. Preparation and performance of flexible solar blankets for deep space exploration [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(05): 161-164.
- [22] 郭平军, 梁国正, 张增平. 胶黏剂在航天工业中的应用 [J]. 中国胶黏剂, 2009, 18(03): 56-60.
- GUO P J, LIANG G Z, ZHANG Z P. Application of adhesives in the aerospace industry [J]. China Adhesives, 2009, 03(18): 56-60.
- [23] 杨始燕, 汪倩, 谢择民, 等. 空间级加成型室温硫化硅橡胶粘结剂的研究 [J]. 宇航材料工艺, 2000(01): 42-45.
- YANG S Y, WANG Q, XIE Z M, et al. Study of space

grade additive molding room temperature vulcanized silicone rubber binder [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2000 (01): 42-45.

[24] 孙震兴. Ni/硅橡胶导电复合材料的粒径效应[D]. 河南师范大学, 2011.

SUN Z X. Particle size effect of Ni/silicone rubber conductive composites[D]. Henan Normal University, 2011.

[25] CHEAH K, FORSYTH M, SIMON G P. Conducting composite using an immiscible polymer blend matrix [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 102(01): 1232-1233.

[26] NOGALES A, BROZA G, ROSLANIEC Z, et al. Low percolation threshold in nanocomposites based on oxidized single wall carbon nanotubes and poly (butylene terephthalate) [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(20): 7669-7672.

[27] NARKIS M, RAM A, STEIN Z. Electrical properties of carbon black filled crosslinked polyethylene [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1981, 21(16): 1049-1054.

[28] POURABBAS B, PEIGHAMBARDUST J S. PTC effect in HDPE filled with carbon blacks modified by Ni and Au metallic particles [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(03): 1031-1041.

[29] 李荣群, 李威, 苗金玲, 等. 高分子PTC材料的一种新理论模型[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(05): 42-45.

LI R Q, LI W, MIAO J L, et al. A new theoretical model of polymer PTC materials [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003, 19(05): 42-45.

[30] ZHANG J, FENG S Y. Temperature effects of electrical resistivity of conductive silicone rubber filled with carbon blacks[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90 (14): 3889-3895.

[31] LIU P, LIU C X, HUANG Y, et al. Transfer function and working principle of a pressure/temperature sensor based on carbon black/silicone rubber composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(07): 42979.

[32] WANG X L, ZHANG G. PTC effect of carbon fiber filled EPDM rubber composite [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, 19: 1105-1108.

[33] HUANG P, XIA Z D, CUI S, et al. Potential temperature sensing of oriented carbon-fiber filled composite and its resistance memory effect [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2019, 30: 9612-9622.

[34] SONG P, WANG G, ZHANG Y. Enhanced positive temperature coefficient effect by crosslinking reaction for silicone rubber/carbon black composites with high pressure sensitivity [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139 (08) : 52682.