



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103173003 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310062282. 3

(22) 申请日 2013. 02. 27

(73) 专利权人 国家纳米科学中心

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条
11 号

(72) 发明人 曾志辉 金灏 张忠 高峰

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

C08L 75/04(2006. 01)

C08K 9/04(2006. 01)

C08K 7/00(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

H05B 3/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101497701 A, 2009. 08. 05,

CN 102421838 A, 2012. 04. 18,

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

审查员 陈涛

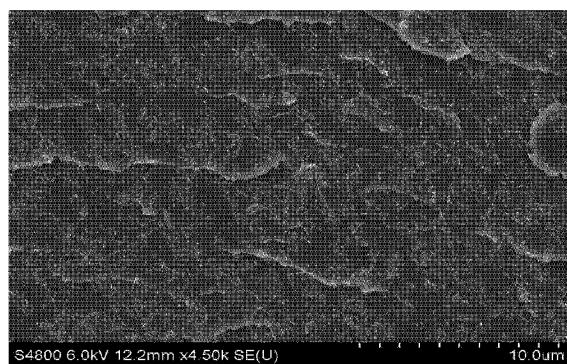
(54) 发明名称

一种碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热
薄膜、制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔
性电热薄膜及其制备方法。所述复合电热薄膜包
括水溶性聚合物基体和分散在所述水溶性聚合物
基体中的碳纳米管。所述碳纳米管在所述水溶性
聚合物基体中形成大量导电网络。所述复合电热
薄膜具有良好的柔韧性、环境友好性及人体亲和
性。所述制备方法可用于制备碳纳米管含量介于
0~95wt% 之间(不包括0wt%)的电热薄膜，从而可
以通过调节电阻率在很大范围内调节所述复合电热
薄膜的发热功率，使所述复合电热薄膜在直流低
电压电源，一般指电压低于24V，特别是12V以下
即达到快速、稳定的发热升温效果，并且操作工艺
简便、成本低廉，适用于大规模工业化生产。

CN 103173003 B



1. 一种取暖用具，其含有碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜，所述电热薄膜由水溶性聚合物基体以及分散于基体中的表面活性剂修饰的碳纳米管组成，以电热薄膜的质量为 100wt% 计，所述表面活性剂修饰的碳纳米管的质量为 8 ~ 95wt%，所述表面活性剂修饰的碳纳米管为水解马来酸酐苯乙烯共聚物 (HSMA) 修饰的碳纳米管，所述水溶性聚合物为水性聚氨酯；

所述的碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜的制备方法，包括如下步骤：

(1) 配制碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液；

(2) 将碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液混合均匀，脱泡后，放置在疏水性的模具中，除去溶剂水后，得到所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜；所述脱泡在常温真空下进行，所述脱泡的时间为 10 ~ 30min。

2. 如权利要求 1 所述的取暖用具，其特征在于，所述电热薄膜由水溶性聚合物基体以及分散于基体中的表面活性剂修饰的碳纳米管组成，以电热薄膜的质量为 100wt% 计，所述表面活性剂修饰的碳纳米管的质量为 8 ~ 90wt%。

3. 如权利要求 2 所述的取暖用具，其特征在于，以电热薄膜的质量为 100wt% 计，所述表面活性剂修饰的碳纳米管的质量为 8 ~ 85wt%。

4. 如权利要求 1 所述的取暖用具，其特征在于，所述脱泡的时间为 15 ~ 25min。

5. 如权利要求 4 所述的取暖用具，其特征在于，所述脱泡的时间为 20min。

6. 如权利要求 1 所述的取暖用具，其特征在于，所述模具为聚四氟乙烯模具。

7. 如权利要求 1 所述的取暖用具，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

(1) 配制表面活性剂修饰的碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液；

(2) 将碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液混合均匀，脱泡后，放置在聚四氟乙烯模具中，除去溶剂水后，得到所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜。

一种碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜、制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种柔性电热薄膜及其制备方法,尤其涉及一种碳纳米管 - 聚合物复合柔性电热薄膜及其制备方法,所述复合电热薄膜使用水分散的碳纳米管与水溶性聚合物制备而得。

背景技术

[0002] 自从碳纳米管被发现以来,以其优异的力学、热学、电学等性质受到广泛的研究应用。其中以碳纳米管作为添加剂改性高聚物性质是研究热点之一。在碳纳米管聚合物基复合材料中,主要存在碳纳米管分散不均及碳纳米管与高聚物材料界面结合能力低等主要问题。为提高碳纳米管分散性及碳纳米管与高聚物的界面结合性能,往往对碳纳米管进行表面改性。其中比较常见的如对碳纳米管进行强酸处理,在碳纳米管表面接枝亲水性官能团,从而取得水溶性碳纳米管。这种方法处理过程中产生的废酸等往往对环境造成污染破坏,增加了处理回收成本,并且由于是化学功能化碳纳米管,会对碳纳米管表面结构造成较大的破坏,影响碳纳米管本征的力学、电学等性质,如造成碳纳米管聚合物复合材料的电学性质降低,不利于在电学方面的使用。而另一种方法是使用表面活性剂对碳纳米管进行表面修饰,使碳纳米管分散在水溶液或者有机溶剂中,由于表面活性剂表面修饰改性碳纳米管,没有对碳纳米管表面结构造成破坏,使得碳纳米管的理化性质得以保持,如碳纳米管表面共轭结构的完整使其电学性质得以保持,能更好地提高制备的碳纳米管复合材料的电导率等电学性质。

[0003] 近年来由于环境友好的理念日渐深入人心,以水作为溶剂的水溶性聚合物逐渐受到人们的重视,例如早在 2003 年美国胶黏剂中水溶性已占 62%。水溶性聚合物以水代替了有机溶剂,不仅可以满足无 VOC(挥发性有机化合物) 排放的环保要求,而且廉价安全,同时可以得到与有机溶剂型相似的形态,在基本不改变有机溶剂型使用工艺前提下保持有机溶剂型的产品性能。水溶性聚合物综合性能优良并且安全环保,因而其应用范围涉及涂料,粘接剂,灌装材料等许多领域,在建筑、家具、皮革、纺织、汽车、印刷等部门使用越来越普遍,已成为新兴领域。

[0004] 电热材料是指通过自身电阻将电能转换为热能的一种材料,主要包括金属及半导体等。然而传统的金属或半导体电热材料由于具有室温下不易变形、电阻率过小易导致过热、密度较大、人体亲和性低甚至可能有害等缺点而受到使用限制。因此开发出一种质轻、柔性、人体亲和性高的电热材料成为迫切需要。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜,所述复合柔性电热薄膜低电压下能快速发热升温,具有良好的柔性,可任意弯曲,并可通过调节碳纳米管含量以及复合柔性电热薄膜的尺寸得到具有不同发热升温效果的碳纳米

管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0007] 一种碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜,所述电热薄膜包括水溶性聚合物基体以及分散于基体中的碳纳米管。

[0008] 所述碳纳米管优选为表面活性剂修饰的碳纳米管,表面活性剂修饰的碳纳米管在水溶性聚合物基体中形成大量导电网络结构,不同碳纳米管含量的电热薄膜具有不同的电阻率,通过调节电阻率以及电热薄膜尺寸得到具有不同发热升温效果的碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜。

[0009] 所述碳纳米管可以为单壁碳纳米管(SWNTs)、双壁碳纳米管(DWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)中的任意一种或者至少两种的混合物。所述混合物例如MWNTs和DWNTs的混合物,DWNTs和SWNTs的混合物,MWNTs和SWNTs的混合物,MWNTs、DWNTs和SWNTs的混合物。

[0010] 所述电热薄膜由水溶性聚合物基体以及分散于基体中的表面活性剂修饰的碳纳米管组成,以电热薄膜的质量为100wt%计,所述表面活性剂修饰的碳纳米管的质量为0~95wt%,不包括0wt%,优选4~90wt%,进一步优选8~85wt%。所述表面活性剂修饰的碳纳米管的质量为2wt%、5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、40wt%、50wt%、60wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、92wt%、94wt%。

[0011] 电热薄膜中的碳纳米管的质量可调(0~95wt%,不包括0wt%),可以实现高碳纳米管含量聚合物基复合材料的制备。

[0012] 所述水溶性聚合物的选择本发明对此不作限制,示例性的水溶性聚合物例如为淀粉、纤维素、植物胶、动物胶、羟甲基淀粉、醋酸淀粉、羟甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、水性聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚马来酸酐或聚乙二醇中的任意一种或者至少两种的混合物。所述混合物例如淀粉和纤维素的混合物,植物胶和动物胶的混合物,羟甲基淀粉和醋酸淀粉的混合物,羟甲基纤维素和羧甲基纤维素的混合物,聚丙烯酰胺和水性聚氨酯的混合物,聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酸的混合物,聚乙烯醇、聚马来酸酐和聚乙二醇的混合物。作为优选技术方案,本发明所述水溶性聚合物优选水性聚氨酯或/和聚乙烯醇,进一步优选水性聚氨酯。

[0013] 所述复合柔性电热薄膜柔韧性优异,可任意弯曲,人体亲和性高,且含碳量高。

[0014] 本发明的目的之二在于提供一种如上所述的碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0015] (1)配制碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液;

[0016] (2)将碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液混合均匀,脱泡后,放置在疏水性的模具中,除去溶剂水后,得到所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜。

[0017] 所述碳纳米管的水溶液的浓度没有限制,只需要获得碳纳米管分散均匀的溶液,并且满足碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜中碳纳米管的含量要求即可。示例性的碳纳米管的水溶液的浓度例如为1~10wt%,如1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%。

[0018] 所述混合均匀可通过搅拌来实现,例如可以通过磁力搅拌器搅拌,以使两种溶液混合均匀。所述脱泡在常温真空下进行,所述脱泡的时间为10~30min,例如12min、14min、

16min、18min、21min、23min、25min、27min、29min，优选 15~25min，进一步优选 20min。

[0019] 所述模具为聚四氟乙烯模具，所述模具的尺寸的选择，可以根据所要得到的碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜的尺寸进行具体选择。

[0020] 所述除去溶剂水的方法既可以将模具置于烘箱中，在一定的温度下去除水，也可以是常温自然去除水。室温下挥发水溶剂得到复合柔性电热薄膜，耗能成本低，可用于大规模工业化的生产制备。

[0021] 优选地，所述方法包括如下步骤：

[0022] (1) 配制表面活性剂修饰的碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液；

[0023] (2) 将碳纳米管的水溶液和水溶性聚合物的水溶液混合均匀，脱泡后，放置在聚四氟乙烯模具中，除去溶剂水后，得到所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜。把碳纳米管使用表面活性剂进行修饰分散在水性溶液中，以不破坏碳纳米管表面结构的方式来保持其电学性质。将碳纳米管水溶液与水溶性聚合物进行混合，搅拌均匀后置于疏水的聚四氟乙烯模具中，除去水溶剂即可得到不同尺寸的碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜。

[0024] 所述常温即室温，指 25℃。

[0025] 本发明的目的之三在于提供一种如上所述的碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜在取暖用具中的用途。

[0026] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0027] (1) 本发明采用溶液共混法制备得到碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜，制备工艺简单方便，操作成本低，适用于工业化大量生产；

[0028] (2) 本发明选取水为溶剂代替有机溶剂，碳纳米管与水溶性聚合物都是分散在水溶液中进行混合制备得到，全过程中不涉及对环境有害溶剂的使用，不对环境造成污染破坏，符合环境友好的无 VOC 排放要求，并且价廉安全；

[0029] (3) 本发明所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜具有良好的力学强度，室温下有很好的柔韧性，可任意弯曲，人体亲和性高，可用于电热毯等生活取暖；

[0030] (4) 碳纳米管含量可从低含量至高含量调节，从而实现对本发明所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜电阻率的大范围调节，且电热效果快速、稳定、可重复，所需工作电压低；

[0031] (5) 本发明所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜在直流低电压电源，一般指电压低于 24V，特别是 12V 以下即可实现明显、快速、稳定的发热升温效果，并且具有良好的柔韧性、环境友好性及人体亲和性；所述制备方法可用于制备碳纳米管含量介于 0~95wt% (不包括 0wt%) 之间的复合柔性电热薄膜，使复合柔性电热薄膜电阻率可在极大范围内进行调节(例如当碳纳米管含量为 2.0wt% 时，复合柔性电热薄膜电导率约为 2.0×10^{-2} S/m，比纯聚氨酯薄膜高 8 个数量级；而当碳纳米管含量为 19.4wt% 时，复合柔性电热薄膜电导率约为 1.0×10^2 S/m，比纯聚氨酯薄膜高 12 个数量级)，从而可通过调节电阻率在很大范围内调节所述复合电热薄膜的发热功率，使所述复合柔性电热薄膜在直流低电压电源，一般指电压低于 24V，特别是 12V 以下即达到快速、稳定的发热升温效果；

[0032] (6) 当所制备的复合柔性电热薄膜碳纳米管含量为 13.8wt% 时，所对应的电导率为 62.7S/m；对于尺寸为 $10 \times 5 \times 0.3\text{mm}^3$ 的样品，在长度方向上施加 8V、10V 直流电压时分

别可使复合柔性电热薄膜发热升温至 51℃、75℃（误差为 ±2℃），升至最高温度值的 90% 所需时间分别为 66 秒、65 秒；对于尺寸为 $20 \times 5 \times 0.3\text{mm}^3$ 的样品，在长度方向上施加 10V、12V 直流电压时分别可使复合柔性电热薄膜发热升温至 39℃、47℃，升至最高温度值的 90% 所需时间分别为 45 秒、55 秒，响应时间在 60 秒以内，本发明所述的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合材料具有稳定可重复的电热效应，有良好的重复稳定发热升温效果，并且具有较短的响应时间；薄膜材料电极制作时采用平行排列的方式，例如取电极间距为 50mm，尺寸为 $50 \times 100 \times 0.3\text{mm}^3$ 样品，所对应电阻为 26.6Ω ，在 20℃ 室温下对样品施加 10V 直流电压时，可稳定升温至 72℃（误差为 ±2℃），达到最终恒定温度所需时间 1800 秒，上升至最终恒定温度的 80% 所需时间为 110 秒；

[0033] (7) 水溶性聚合物基体中的碳纳米管具有正温度系数效应，当温度升高时，样品电阻增大，故恒定电压下加热功率降低，起到自调节、自保护功能，可防止材料内部温度过高造成的热损坏。

[0034] 在本发明所述的碳纳米管 - 水溶性聚合物复合材料中，碳纳米管在聚合物基体中形成网络结构，使碳纳米管 - 水溶性聚合物复合材料具有导电性。复合材料的电阻率可由不同的碳纳米管含量调节，从而可调节相应的电热升温效果。结合水溶性聚合物所具有的柔性、环境友好、成本低、以及良好保温性能等特点，故使用碳纳米管 - 水溶性聚合物复合材料制备电热薄膜是理想的选择。

附图说明

[0035] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0036] 图 1：碳纳米管含量为 13.8wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜的 SEM 形貌分布图；

[0037] 图 2：碳纳米管含量为 13.8wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜的 SEM 形貌分布图；

[0038] 图 3：碳纳米管含量为 5.7wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜表面光学图像；

[0039] 图 4：尺寸为 $20\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ 的碳纳米管含量为 13.8wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜在不同电压下的温升曲线；

[0040] 图 5：不同碳纳米管含量的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜的电导率；

[0041] 图 6：尺寸为 $30\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ 的碳纳米管含量为 16.7wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜在不同电压下温升曲线；

[0042] 图 7：尺寸为 $50\text{mm} \times 100\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ 的碳纳米管含量为 13.8wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜不同电压下温升曲线。

具体实施方式

[0043] 为更好地说明本发明，便于理解本发明的技术方案，本发明的典型但非限制性的实施例如下：

[0044] 实施例 1

[0045] 制备碳纳米管含量为 16.7wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜并研

究其电致生热效应：取水解马来酸酐苯乙烯共聚物(HSMA)修饰的碳纳米管分散液浓度为3.3wt%的溶液6.42g，固含量为26.5%的水性聚氨酯(WPU)乳液4.0g，使用磁力搅拌器进行搅拌2.5h，混合均匀后，在常温真空下除去气泡20min，最后置于长宽为60mm×60mm的聚四氟乙烯模具中，除去水溶剂，制备得到尺寸为60×60×0.3mm³薄膜，进行裁剪并使用银胶涂附电极，电极间距为30mm，所得薄膜样品最终尺寸为30×50×0.3mm³。在电极间施加电压，使用热电偶在表面进行点温度测量，得到温升与时间的曲线，如附图6所示。可见在8V电压下，薄膜可上升至67.6℃并保持稳定，而电压为10V、12V时，薄膜将迅速升温直至超过90℃。考虑本发明中所述水性聚氨酯材料在90℃后开始熔化，故中断加载电压。综上所述，尺寸为30×50×0.3mm³的碳纳米管含量为16.7wt%的复合柔性电热薄膜可在低电压下快速、稳定地发热升温。

[0046] 实施例2

[0047] 制备碳纳米管含量为13.8wt%的碳纳米管-水性聚氨酯合柔性电热薄膜并研究其电致生热效应：取水解马来酸酐苯乙烯共聚物修饰的碳纳米管分散液浓度为3.3wt%的溶液17.9g，固含量为26.5%的水性聚氨酯乳液14.0g，使用磁力搅拌器进行搅拌2.5h，混合均匀后，在常温真空下除去气泡20min，最后置于长宽为210mm×60mm的聚四氟乙烯模具中，除去水溶剂，制备得到尺寸为210×60×0.3mm³薄膜，进行裁剪并使用银胶涂附电极，电极间距为50mm，所得薄膜样品最终尺寸为50×100×0.3mm³。在电极间施加电压，使用热电偶在表面进行点温度测量，得到温升与时间的曲线，如图7所示。可见在10V电压下，薄膜可上升至72℃，误差为±2℃，且进行多次长时间加载电压，所得曲线重复性好，薄膜材料温升稳定性好，且上升至80%最大温度所需时间为110秒，响应时间较短。综上所述，尺寸为50×100×0.3mm³的13.8wt%的复合柔性电热薄膜可在低电压下快速、稳定地发热升温。其中，“30min-10V-1、30min-10V-2、30min-10V-3、30min-10V-4”分别表示对同样的样品4次进行性能实验测试，所得4条曲线重复性好，薄膜材料温升稳定性好。“30min-12V-1和30min-12V-2”分别表示对同样的样品2次进行性能实验测试，所得2条曲线重复性好，薄膜材料温升稳定性好。所述碳纳米管在聚合物基体中形成导电网络结构，图1和图2显示了该复合柔性电热薄膜的不同放大倍数的SEM形貌分布图。

[0048] 实施例3

[0049] 制备碳纳米管含量为13.8wt%的碳纳米管-水性聚氨酯合柔性电热薄膜并研究其电致生热效应：取水解马来酸酐苯乙烯共聚物修饰的碳纳米管分散液浓度为3.3wt%的溶液17.9g，固含量为26.5%的水性聚氨酯乳液14.0g，使用磁力搅拌器进行搅拌2.5h，混合均匀后，在常温真空下除去气泡20min，最后置于长宽为210mm×60mm的聚四氟乙烯模具中，除去水溶剂，制备得到尺寸为210×60×0.3mm³薄膜，进行裁剪并使用银胶涂附电极，电极间距为20mm，所得薄膜样品最终尺寸为20×5×0.3mm³，通电进行电热升温研究，得到不同电压下的温升效果如图4所示，其中室温为20℃。

[0050] 对样品进行多次重复研究(包括隔天进行重复试验)，有良好的重复稳定发热升温效果，对不同电压、样品所升至的最终温度以及温度上升至最终温度90%时所需的响应时间进行统计，如表1所示，可见响应时间均在60秒以内。测量结果表明本发明所述的碳纳米管-水性聚氨酯复合材料具有稳定可重复的电热效应，并且具有较短的响应时间。

[0051] 如图4中对于碳纳米管含量为13.8wt%、尺寸为20×5×0.3mm³的样品可实现低于

12V 直流电压下重复稳定的电热效果,且其温度上升到最高温度的 90% 时所需时间低于 60 秒,可实现较快速的电热温升效果。

[0052] 表 1

[0053]

施加电压 (V)	5	8	10	12
温度 (℃)	26.3	32.6	39	47
达到最终温度 90% 所需时间 (s)	23.6	49.5	45.1	55.2

[0054] 实施例 4

[0055] 制备碳纳米管含量为 5.7wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯合柔性电热薄膜并研究其电致生热效应 : 取水解马来酸酐苯乙烯共聚物修饰的碳纳米管分散液浓度为 3.3wt% 的溶液 6.75g, 固含量为 26.5% 的水性聚氨酯乳液 14.0g, 使用磁力搅拌器进行搅拌 2.5h, 混合均匀后, 在常温真空下除去气泡 20min, 最后置于长宽为 210mm×60mm 的聚四氟乙烯模具中, 除去水溶剂, 制备得到尺寸为 210×60×0.3mm³ 薄膜, 制备所得的复合薄膜具有良好的柔韧性, 并且表面平整光滑, 如图 3 所示。通过调节样品尺寸, 在材料两端施加相应电压能得到类似的电致生热现象。

[0056] 实施例 5

[0057] 制备碳纳米管含量为 0.1wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜并研究其电致生热效应 : 取水解马来酸酐苯乙烯共聚物 (HSMA) 修饰的碳纳米管分散液浓度为 1wt% 的溶液 0.392g, 固含量为 26.5% 的水性聚氨酯 (WPU) 乳液 14.0g, 使用磁力搅拌器进行搅拌 2.5h, 混合均匀后, 在常温真空下除去气泡 10min, 最后置于长宽为 210mm×60mm 的聚四氟乙烯模具中, 除去水溶剂, 制备得到尺寸约为 210×60×0.3mm³ 薄膜。通过调节样品尺寸, 在材料两端施加一定电压能得到类似的电致生热现象。

[0058] 实施例 6

[0059] 制备碳纳米管含量为 95wt% 的碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜并研究其电致生热效应 : 取水解马来酸酐苯乙烯共聚物 (HSMA) 修饰的碳纳米管分散液浓度为 10wt% 的溶液 700.5g, 固含量为 26.5% 的水性聚氨酯 (WPU) 乳液 14.0g, 使用磁力搅拌器进行搅拌 2.5h, 混合均匀后, 在常温真空下除去气泡 10min, 最后置于长宽为 60mm×60mm 的聚四氟乙烯模具中, 除去水溶剂, 制备得到尺寸为 60×60×0.3mm³ 薄膜。通过调节样品尺寸, 在材料两端施加低电压时, 便能得到更加明显的电致生热现象。

[0060] 图 5 为不同碳纳米管含量碳纳米管 - 水性聚氨酯复合柔性电热薄膜的电导率, 在碳纳米管含量为 19.4wt% 时, 复合薄膜电导率为 $1.41 \times 10^2 \text{ S/m}$, 比纯聚氨酯薄膜提高了 12 个数量级; 通过调节复合材料电阻可调节在不同电压下的电致发热升温效果。

[0061] 本发明所述碳纳米管 - 水溶性聚合物复合柔性电热薄膜在直流低电压电源, 一般指电压低于 24V, 特别是 12V 以下即可实现明显、快速、重复稳定的发热升温效果, 具有稳定可重复的电热效应, 较短的响应时间, 并且具有良好的柔韧性、环境友好性及人体亲和性,

碳纳米管具有正温度系数效应,当温度升高时,样品电阻增大,故恒定电压下加热功率降低,起到自调节、自保护功能,可防止材料内部温度过高造成的热损坏;所述制备方法可用于制备碳纳米管含量介于0~95wt% (不包括0wt%)之间的复合柔性电热薄膜,使复合柔性电热薄膜电阻率可在极大范围内进行调节。

[0062] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

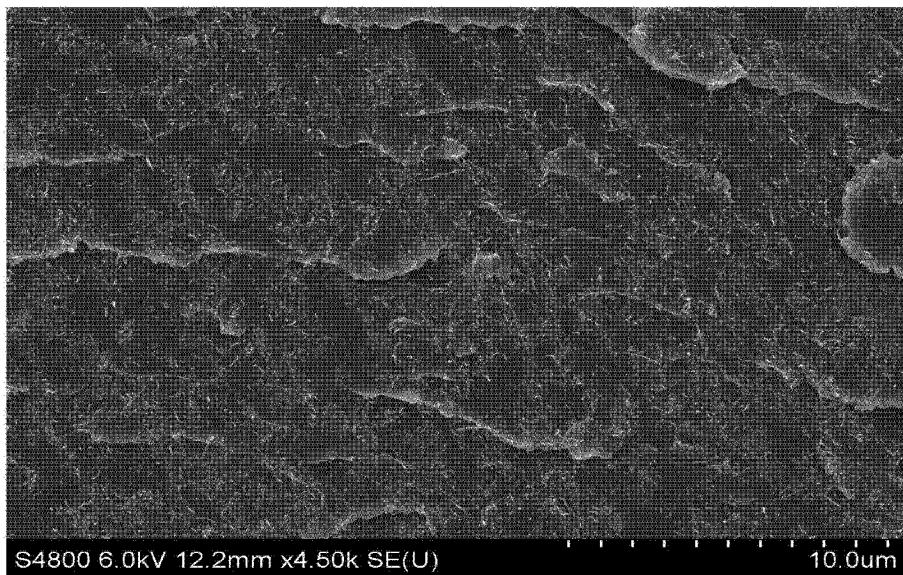


图 1

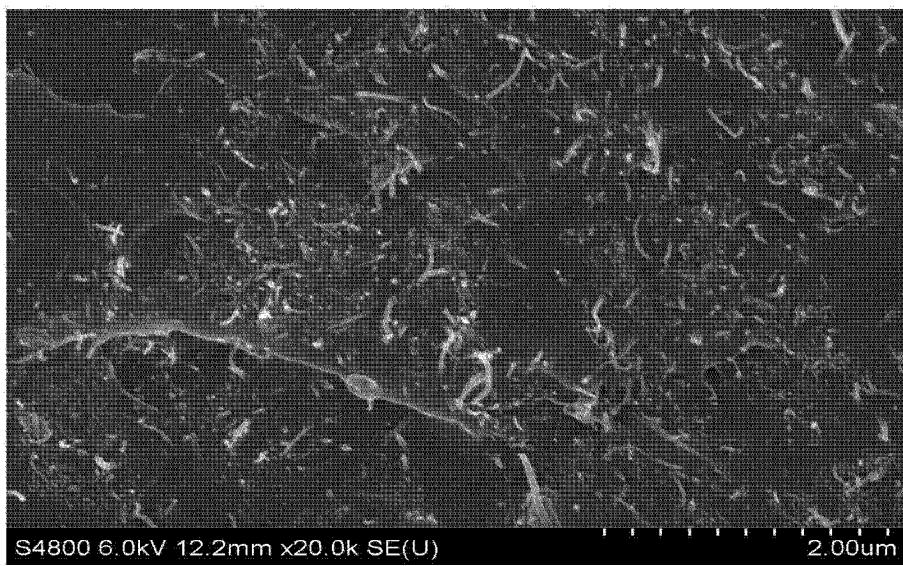


图 2

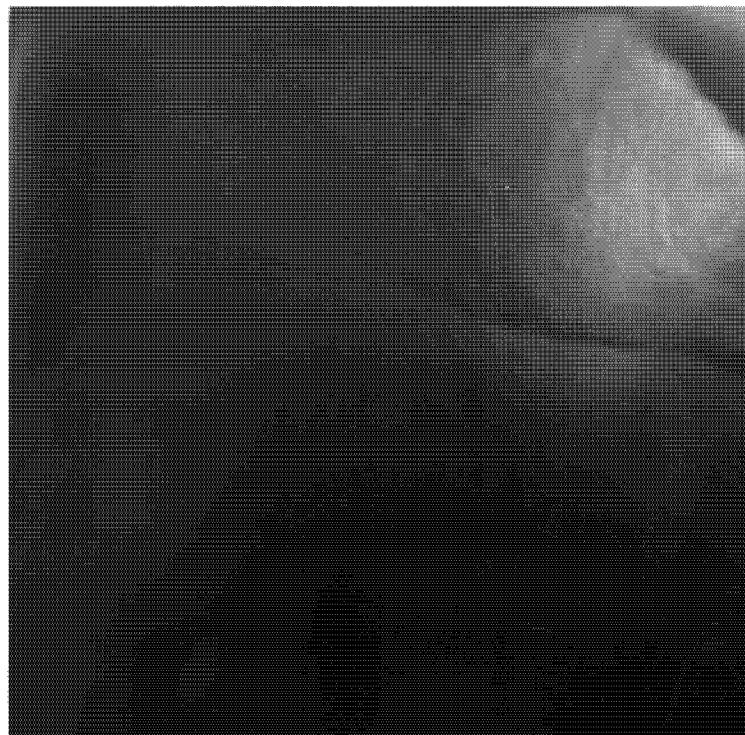


图 3

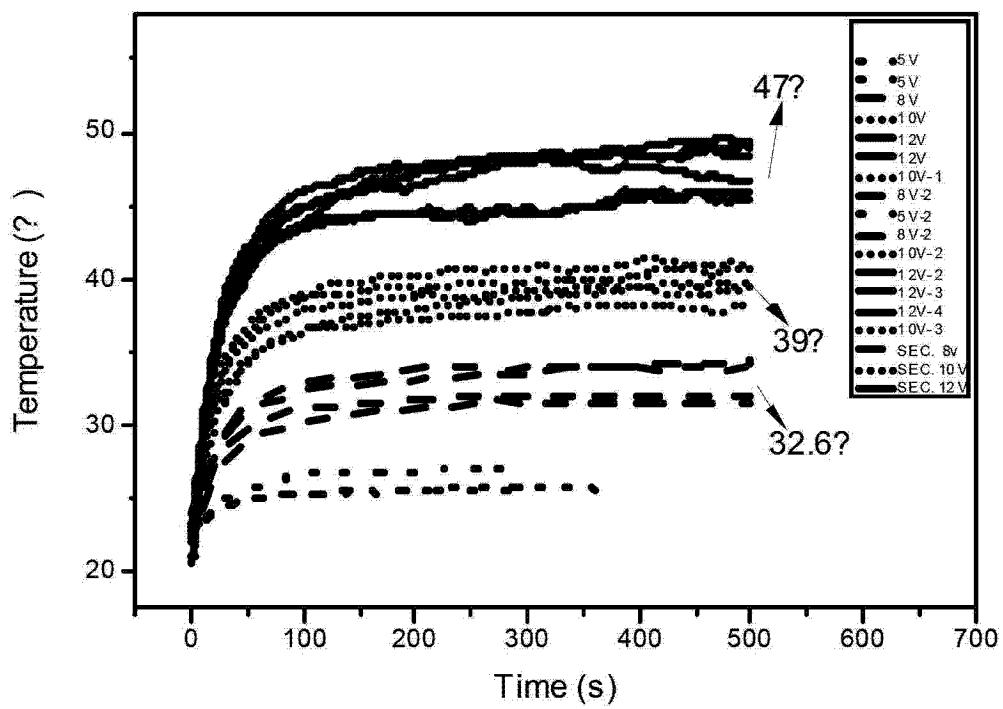


图 4

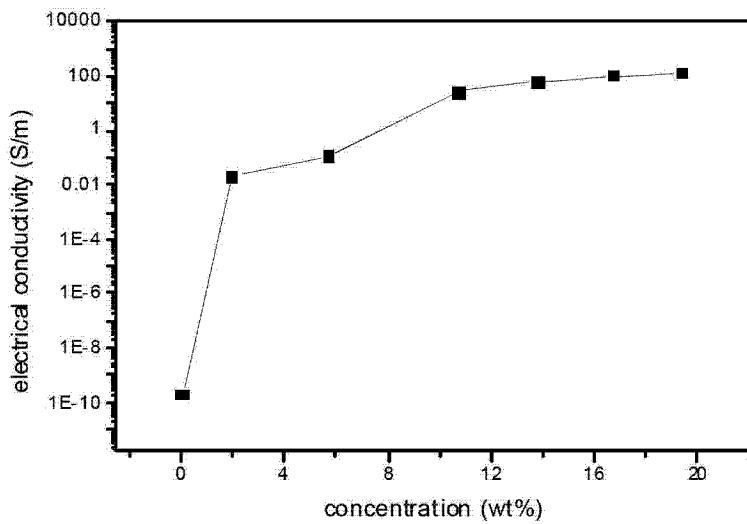


图 5

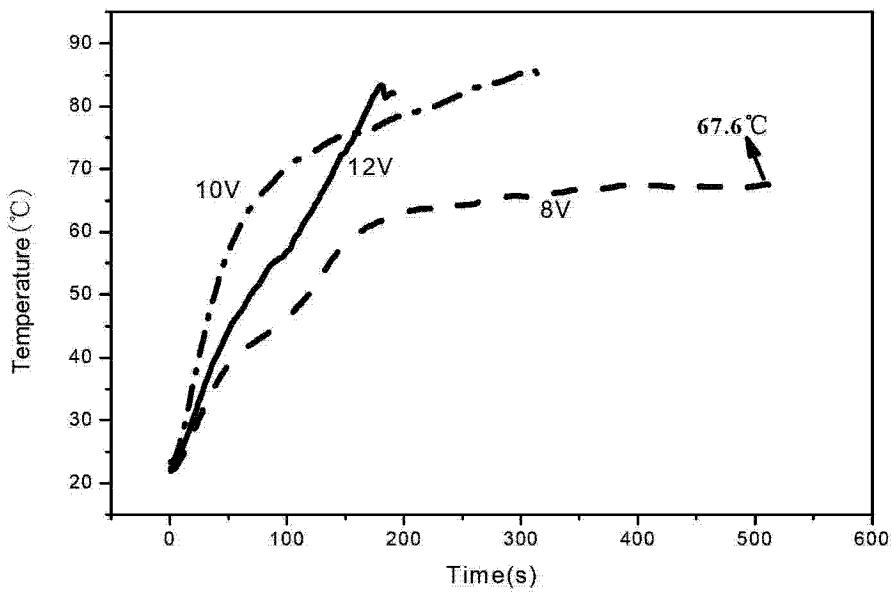


图 6

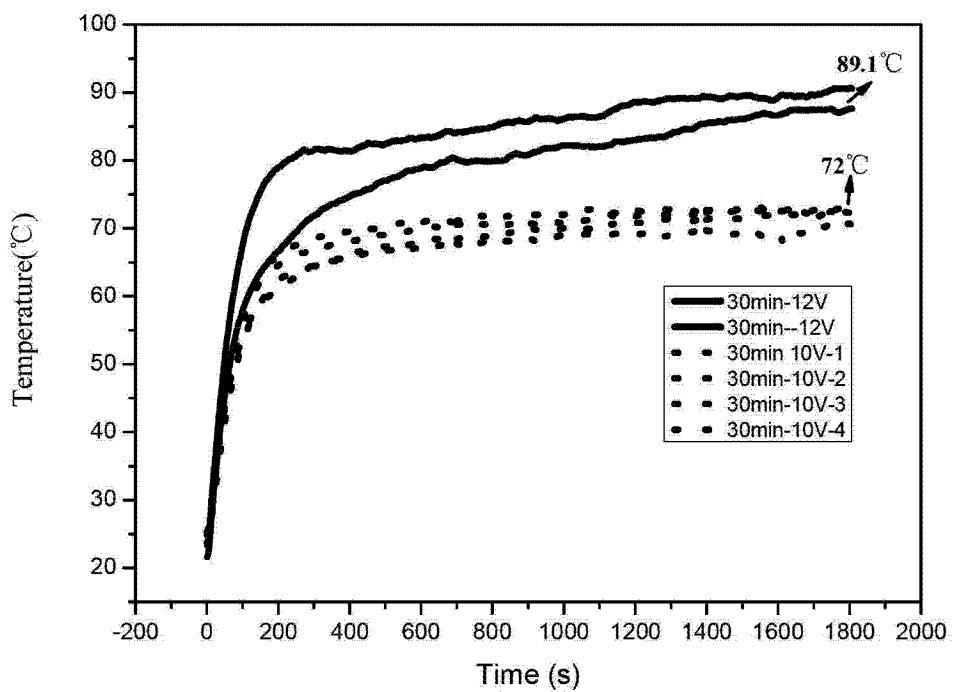


图 7