



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102470570 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201080031758.1

(22)申请日 2010.07.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102470570 A

(43)申请公布日 2012.05.23

(30)优先权数据

61/225,767 2009.07.15 US

61/225,802 2009.07.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.01.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/042185 2010.07.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/008993 EN 2011.01.20

(73)专利权人 阿克伦大学

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 M·恰克马克 W·赵 B·亚尔钦

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 朱慧宁

(51)Int.Cl.

B29C 39/20(2006.01)

D01D 5/08(2006.01)

(56)对比文件

US 20080191606 A1, 2008.08.14, 说明书第0008段, 第0010段, 第0061段.

US 20090020921 A1, 2009.01.22, 说明书第0026-0028段, 第0036-0037段, 0042段, 第0065段, 权利要求8、图1.

审查员 何文

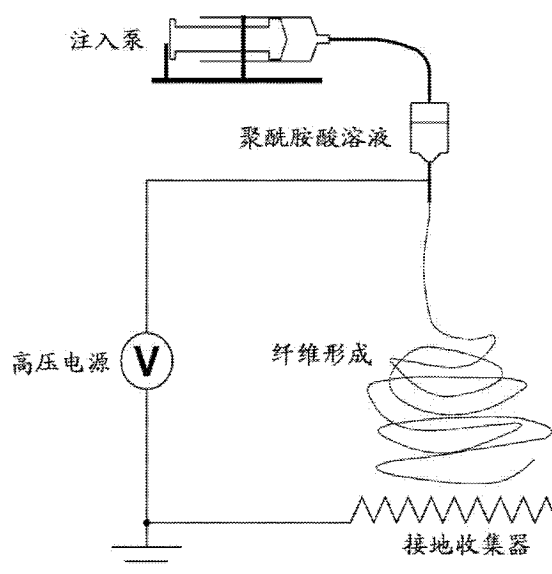
权利要求书2页 说明书12页 附图10页

(54)发明名称

多功能性导电性/透明的/挠性膜的制造

(57)摘要

本发明涉及用于制造挠性、可拉伸的、透明的和高导电性杂化的聚合物膜的方法,所述聚合物膜包含嵌入溶液浇铸介电膜中的导电性电纺纳米纤维。在一个实施方案中,本发明利用嵌入合适的聚合物膜中的导电性纳米纤维、或纳米结构。在一个实施方案中,能够将导电性纳米纤维、或纳米结构从合适的聚合物溶液中电纺,所述聚合物溶液含有合适量的例如至少一种导电性材料。在一个实施方案中,能够从聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或聚酰亚胺中形成本发明的挠性聚合物膜部分。在另一实施方案中,本发明涉及具有嵌入其中的导电性结构的挠性聚合物膜,其中通过浇铸法形成所述挠性聚合物膜部分,从而从例如聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物组合中制造透明的膜。



1. 一种挠性、透明的和导电性聚合物膜, 包含:

一种纳米纤维结构, 该纳米纤维结构全部或部分嵌入至少一种挠性、透明的聚合物膜, 所述挠性、透明的聚合物膜由选自聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物的聚合物形成, 所述纳米纤维结构由可电纺的聚合物组合物电纺形成, 其中可电纺的聚合物组合物包括至少一种导电性材料和至少一种可电纺聚合物, 所述可电纺聚合物选自聚(环氧乙烷)、聚酰亚胺类、聚苯胺类(PANI)、聚吡咯烷类、聚(茛)类、聚(茈)类、聚萘类、聚萘类、聚(吡咯)类(PPY)、聚吡唑类、聚吡唑类、聚吡唑类、聚吡唑类、聚(噻吩)类(PT)、聚(p-亚苯硫醚)(PPS)、聚(乙炔)类(PAC)、聚(p-苯撑乙烯)(PPV)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)、PEDOT/PSS的混合物、或其任意两种或多种的合适的混合物, 从而纳米纤维结构是使膜导电的导电性网状物, 并且导电性网状物具有空隙以在挠性、透明的和导电性聚合物膜中保持透明性。

2. 权利要求1所述的聚合物膜, 其中从一种或多种纳米纤维中形成所述纳米纤维结构, 所述一种或多种纳米纤维具有以范围为1纳米至25,000纳米的平均直径。

3. 权利要求2所述的聚合物膜, 其中从一种或多种纳米纤维形成所述纳米纤维结构, 所述一种或多种纳米纤维具有以范围为10纳米至500纳米的平均直径。

4. 权利要求1所述的聚合物膜, 其中所述挠性、透明的和导电性聚合物膜具有在可见光区中至少50%的透光度。

5. 权利要求4所述的聚合物膜, 其中所述挠性、透明的和导电性聚合物膜具有在所述可见光区中至少75%的透光度。

6. 权利要求1所述的聚合物膜, 其中所述至少一种导电性材料选自: 一种或多种碳基组分; 一种或多种导电性金属粒子或结构; 一种或多种导电性金属合金粒子或结构; 或其两种或更多种的组合。

7. 权利要求1所述的聚合物膜, 其中所述至少一种导电性材料以范围为0.1重量%至50重量%的所述纳米纤维结构存在。

8. 权利要求7所述的聚合物膜, 其中所述至少一种导电性材料以范围为5重量%至35重量%的所述纳米纤维结构存在。

9. 权利要求1所述的聚合物膜, 其中所述纳米纤维结构含有取向的纳米纤维。

10. 权利要求1所述的聚合物膜, 其中所述至少一种导电性材料选自: 一种或多种碳基组分; 一种或多种导电性金属纳米粒子或纳米结构; 一种或多种导电性金属合金纳米粒子或纳米结构; 或其两种或更多种的组合。

11. 一种制造挠性、透明的和导电性聚合物膜的方法, 包括下列步骤:

(i) 将至少一种挠性、透明的, 选自聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物的聚合物膜浇铸在合适的表面上;

(ii) 由至少一种导电材料和至少一种可电纺聚合物的组合制备至少一种可电纺的聚合物组合物, 所述可电纺聚合物选自聚(环氧乙烷)、聚酰亚胺类、聚苯胺类(PANI)、聚吡咯烷类、聚(茛)类、聚(茈)类、聚萘类、聚萘类、聚(吡咯)类(PPY)、聚吡唑类、聚吡唑类、聚吡唑类、聚吡唑类、聚(噻吩)类(PT)、聚(p-亚苯硫醚)(PPS)、聚(乙炔)类(PAC)、聚(p-苯撑乙烯)(PPV)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)、PEDOT/PSS的混合物、或其任意两种或多种的合适的混合物;

(iii) 在步骤(i)的聚合物膜上直接电纺所述至少一种可电纺的聚合物组合物以制造全部或部分嵌入步骤(i)的浇铸膜中的纳米纤维结构,所述步骤(i)的聚合物提供液体层,使得至少一种可电纺聚合物组合物部分或全部地渗透入液体层,

其中纳米纤维结构是使得膜导电的导电性网状物,并且导电性网状物具有空隙以在挠性、透明的和导电性聚合物膜中保持透明性。

12. 权利要求11所述的方法,其中从一种或多种纳米纤维中形成所述纳米纤维结构,所述一种或多种纳米纤维具有以范围为1纳米至25,000纳米的平均直径。

13. 权利要求12所述的方法,其中从一种或多种纳米纤维中形成所述纳米纤维结构,所述一种或多种纳米纤维具有以范围为10纳米至500纳米的平均直径。

14. 权利要求11所述的方法,其中所述挠性、透明的和导电性聚合物膜具有在可见光区中至少50%的透光度。

15. 权利要求14所述的方法,其中所述挠性、透明的和导电性聚合物膜具有在所述可见光区中至少75%的透光度。

16. 权利要求11所述的方法,其中所述至少一种导电性材料选自:一种或多种碳基组分;一种或多种导电性金属粒子或结构;一种或多种导电性金属合金粒子或结构;或其两种或更多种的组合。

17. 权利要求11所述的方法,其中所述至少一种导电性材料以范围为0.1重量%至50重量%的所述纳米纤维结构存在。

18. 权利要求17所述的方法,其中所述至少一种导电性材料以范围为5重量%至35重量%的所述纳米纤维结构存在。

19. 权利要求11所述的方法,其中所述纳米纤维结构含有取向的纳米纤维。

20. 权利要求11所述的方法,其中所述至少一种导电性材料选自:一种或多种碳基组分;一种或多种导电性金属纳米粒子或纳米结构;一种或多种导电性金属合金纳米粒子或纳米结构;或其两种或更多种的组合。

多功能性导电性/透明的/挠性膜的制造

[0001] 相关申请资料

[0002] 本专利申请要求2009年7月15日提交的、命名为“Manufacturing of Multi-Functional Conductive/Transparent/Flexible Films”的美国临时专利申请No.61/225,767,和2009年7月15日提交的、命名为“Hybrid Manufacturing Method to Produce Stretchable, Flexible, Transparent and Electrically Conductive Polymer Films”的美国临时专利申请No.61/225,802的优先权,其全部通过引用方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于制造挠性、可拉伸的、透明的和高导电性杂化的聚合物膜的方法,所述聚合物膜包含嵌入溶液浇铸介电膜中的导电性电纺纳米纤维。在一个实施方案中,本发明利用嵌入合适的聚合物膜中的导电性纳米纤维、或纳米结构。在一个实施方案中,能够将导电性纳米纤维、或纳米结构从合适的聚合物溶液中电纺,所述聚合物溶液含有合适量的例如至少一种导电性材料。在一个实施方案中,能够从聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或聚酰亚胺中形成本发明的挠性聚合物膜部分。在另一实施方案中,本发明涉及具有嵌入其中的导电性结构的挠性聚合物膜,其中通过浇铸法形成所述挠性聚合物膜部分,从而从例如聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物组合物中制造透明的膜。

背景技术

[0004] 透明的导电膜是重要的组件,在其它的申请中,将该透明的导电膜用作用于各种电子器件(例如液晶显示(LCD)、等离子显示(PD)、触摸面板、有机发光二极管(OLED)和光电池)的电极。还发现将透明的导电膜用于静电放电(ESD)应用,尽管与通常低于 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 的显示器行业相比,表面电阻率需要的范围很高, 10^9 至 $10^{12} \Omega/\text{s}$ 。目前铟锡氧化物(ITO)是用于这些膜的选择,因为它表现出非常独特的性质、联合光学透明度(大约90%)和低的电阻率($100 \Omega/\text{sq}$)。然而,当最终装置的改善的挠性是期望的/需要的时,铟锡氧化物(ITO)造成数个问题。当被反复弯曲和轧制性时,在诸如PET的挠性基板上的薄ITO层是易碎的和易于打碎的。这典型地导致在非常小的应变下丢失导电性,例如在2.5%下(例如,参见Darran R.Cairns et al.; Applied Physics Letters; 2000; Vol.76; No.11; pp.1425 to 1427)。当需要与弯曲性和可轧制性偶联的对大的应变的拉伸性时,该问题变得更加严重。还有数种状况,其中在包括显示器的电子材料中,除了挠性外拉伸性是需要。在显示器制造的连续的卷绕式(roll to roll) (R2R)加工中,将基板暴露于高水平的应变,特别是在热成形期间,这是可能的。此外,未来的显示器、太阳能电池、可佩带的电子装置以及接触皮肤的植入式传感器(skin attached implant sensors)需要拉伸性和在停止压力后更为理想的随后的恢复。

[0005] 数个研究描述透明的导电性挠性膜的制造,其中将ITO完全地淘汰。碳纳米管、石墨烯和诸如PEDOT-PSS的固有导电性与溶液可加工的聚合物已经为最常规使用的材料(例如,参见(1) Zhuangchun Wu et al.; Science; 2004; Vol.305; pp.1273至1276; (2) Keun Soo

Kim et al.;Nature,2009;Vol.457;pp.706至710;(3)Yue Sun et al.;Synthetic Metals;1996;Vol.82;pp.35至40;(4)Jinyeol Kim et al.;Synthetic Metals;2003;Vol.139;pp.485至489;(5)Jyongsik Jang et al.;Advanced Functional Materials;2005;Vol.15;No.3;pp.494至502;(6)Jianyong Ouyang et al.;Advanced Materials;2006;Vol.18;pp.2141至2144.)。

[0006] 诸如碳纳米管的碳基膜和石墨烯都依赖于在挠性基板的顶端上连续的薄碳膜层的形成。对于这些膜的制造,典型地需要转移步骤,连续的卷绕式(R2R)加工的复杂化。溅射、反应蒸发、化学气相沉积、溶剂凝胶过程以及喷雾涂覆均是其它的用于在挠性基板上涂覆导电性层的薄的连续的层的方法。尽管沉积在挠性聚合物基板上的导电性碳基材料的这些有机薄层如最近所证实能够容忍反复的弯曲和挠曲,这些薄的涂覆层对于高水平的拉伸的耐受度同时保持导电性为更具挑战性。

[0007] 因此,对于改善的可拉伸的、挠性、透明的导电性聚合物,以及用于制备其的方法在本领域是有需求的。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及用于制造挠性、可拉伸的、透明的和高导电性杂化的聚合物膜的方法,所述聚合物膜包含嵌入溶液浇铸介电膜中的导电性电纺纳米纤维。在一个实施方案中,本发明利用嵌入合适的聚合物膜中的导电性纳米纤维、或纳米结构。在一个实施方案中,能够将导电性纳米纤维、或纳米结构从合适的聚合物溶液中电纺,所述聚合物溶液含有合适量的例如至少一种导电性材料。在一个实施方案中,能够从聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或聚酰亚胺中形成本发明的挠性聚合物膜部分。在另一实施方案中,本发明涉及具有嵌入其中的导电性结构的挠性聚合物膜,其中通过浇铸法形成所述挠性聚合物膜部分,从而从例如聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物组合物中制造透明的膜。

[0010] 在一个实施方案中,本发明涉及挠性和导电性聚合物膜,包含:嵌入、位于、或附接至少一种聚合物膜的至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构,其中从电纺法中形成所述至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构以及其中所述至少一种聚合物膜是挠性。

[0011] 在一个实施方案中,本发明涉及一种挠性、透明的和导电性聚合物膜,包含:一种纳米纤维结构,该纳米纤维结构全部或部分嵌入至少一种挠性、透明的聚合物膜,所述挠性、透明的聚合物膜由选自聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物的聚合物形成,所述纳米纤维结构由可电纺的聚合物组合物电纺形成,其中可电纺的聚合物组合物包括至少一种导电性材料和至少一种可电纺聚合物,所述可电纺聚合物选自聚(环氧乙烷)、聚酰亚胺类、聚苯胺类(PANI)、聚吡咯烷类、聚(芴)类、聚(茈)类、聚萘类、聚萘类、聚(吡咯)类(PPY)、聚呋唑类、聚吡啶类、聚吡啶庚因类、聚(噻吩)类(PT)、聚(p-亚苯硫醚)(PPS)、聚(乙炔)类(PAC)、聚(p-苯撑乙烯)(PPV)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)、PEDOT/PSS的混合物、或其任意两种或多种的合适的混合物,从而纳米纤维结构是使膜导电的导电性网状物,并且导电性网状物具有空隙以在挠性、透明的和导电性聚合物膜中保持透明性。

[0012] 在另一实施方案中,本发明涉及一种制造挠性和导电性聚合物膜的方法,包括下列步骤:(A)将至少一种可电纺的聚合物组合物制备;(B)将所述至少一种可电纺的聚合物组合物电纺以制造至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构;以制造导电性电纺结构;以及

(C) 将至少一种聚合物膜浇铸在步骤(B)的所述导电性电纺结构上以产生挠性和导电性聚合物膜;其中步骤(A)的所述可电纺的聚合物组合物为自身导电性,或所述可电纺的聚合物溶液在其中含有至少一种导电性材料,以及其中所述至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构位于步骤(C)的浇铸膜上或中、或部分嵌入所述步骤(C)的浇铸膜中。

[0013] 在又一实施方案中,本发明涉及一种制造挠性和导电性聚合物膜的方法,包括下列步骤:(i)将至少一种聚合物膜浇铸在合适的表面上;(ii)将至少一种可电纺的聚合物组合物制备;(iii)将所述至少一种可电纺的聚合物组合物电纺以制造至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构位于步骤(i)的浇铸膜上或中、或部分嵌入所述步骤(i)的浇铸膜中。其中步骤(ii)的所述可电纺的聚合物组合物为自身导电性,或所述可电纺的聚合物溶液在其中含有至少一种导电性材料。

[0014] 在又一实施方案中,本发明涉及一种制造挠性、透明的和导电性聚合物膜的方法,包括下列步骤:(i)将至少一种挠性、透明的,选自聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物的聚合物膜浇铸在合适的表面上;(ii)由至少一种导电材料和至少一种可电纺聚合物的组合制备至少一种可电纺的聚合物组合物,所述可电纺聚合物选自聚(环氧乙烷)、聚酰亚胺类、聚苯胺类(PANI)、聚吡咯烷类、聚(茚)类、聚(茈)类、聚萘类、聚萘类、聚(吡咯)类(PPY)、聚吡唑类、聚吡啶类、聚吡啶庚因类、聚(噻吩)类(PT)、聚(p-亚苯硫醚)(PPS)、聚(乙炔)类(PAC)、聚(p-苯撑乙烯)(PPV)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)、PEDOT/PSS的混合物、或其任意两种或多种的合适的混合物;(iii)在步骤(i)的聚合物膜上直接电纺所述至少一种可电纺的聚合物组合物以制造全部或部分嵌入步骤(i)的浇铸膜中的纳米纤维结构,所述步骤(i)的聚合物提供液体层,使得至少一种可电纺聚合物组合物部分或全部地渗透入液体层,其中纳米纤维结构是使得膜导电的导电性网状物,并且导电性网状物具有空隙以在挠性、透明的和导电性聚合物膜中保持透明性。

[0015] 附图简述

[0016] 图1是在铝箔上导电性纤维的SEM的照片;

[0017] 图2是具有附接的电极的导电膜的照片;

[0018] 图3是导电膜的透光度的曲线图;

[0019] 图4是导电性PMMA膜的照片;

[0020] 图5是PMMA导电膜的透光度的曲线图;

[0021] 图6是详述简单的弯曲试验的绘图;

[0022] 图7是导电性PMMA膜的循环弯曲试验的曲线图;

[0023] 图8是导电性PAN膜的透光度的曲线图;

[0024] 图9是杂化膜生产线的绘图;

[0025] 图10是多喷嘴电纺和单一喷丝头的绘图;

[0026] 图11是用于表面电阻率测量的几何形状的绘图;

[0027] 图12是在小室中用于弯曲试验的夹钳(左)、具有电线连接的应变试验样品(中)、在夹钳中的应变试验样品的照片;

[0028] 图13是大面积PMMA透明的导电性膜的照片;

[0029] 图14是导电性PEDOT:PSS/PEO纳米纤维的光学显微术(左)和SEM(右)的照片;

[0030] 图15是在拉伸中表面电阻率的描绘；

[0031] 图16是单轴拉伸机器的照片；

[0032] 图17是透光度测量的描绘；

[0033] 图18是图示波纹的收集器的绘图，能够连同本发明的一个实施方案利用该波纹的收集器以产生取向的纳米纤维；

[0034] 图19是与图10所述类似的多喷嘴电纺平台的绘图，能够将该多喷嘴电纺平台用于将取向的纳米纤维沉积在图18的波纹表面上；

[0035] 图20是图示具有波纹表面的旋转圆筒的绘图，依照本发明的一个实施方案能够将该旋转圆筒用于收集取向的纳米纤维；以及

[0036] 图21是图示示例性电纺设置的绘图，连同本发明能够使用该电纺设置。

[0037] 发明详述

[0038] 本发明涉及用于制造挠性、可拉伸的、透明的和高导电性杂化的聚合物膜的方法，所述聚合物膜包含嵌入溶液浇铸介电膜中的导电性电纺纳米纤维。在一个实施方案中，本发明利用嵌入合适的聚合物膜中的导电性纳米纤维、或纳米结构。在一个实施方案中，能够将导电性纳米纤维、或纳米结构从合适的聚合物溶液中电纺，所述聚合物溶液含有合适量的例如至少一种导电性材料。在一个实施方案中，能够从聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 或聚酰亚胺中形成本发明的挠性聚合物膜部分。在另一实施方案中，本发明涉及具有嵌入其中的导电性结构的挠性聚合物膜，其中通过浇铸法形成所述挠性聚合物膜部分，从而从例如聚碳酸酯、聚氨酯和/或环聚烯烃聚合物组合物中制造透明的膜。

[0039] 应当注意，依照本发明制造的结构厚度不是关键性的，只要对于所述的挠性、透明的、导电性膜，其厚度符合期望的最终用途的设计标准。

[0040] 在一个实施方案中，本发明公开高拉伸的、挠性、和透明的导电性杂化的聚合物膜的制造，该聚合物膜包含嵌入溶液浇铸介电膜中的导电性电纺纳米纤维，例如聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 或聚酰亚胺。

[0041] 在另一实施方案中，本发明涉及用于制造超挠性、透明的和高导电性薄聚合物膜的方法。能够将这种膜用于挠性显示应用中。最近几年已经兴起挠性装置和电器的新概念。如本领域已知“刚性”装置使用透明的导电膜，由于脆性顾虑和其它的缺点，该透明的导电膜不能够抵挡反复的挠曲。这些装置利用铟锡氧化物涂覆的玻璃、聚合物膜和其它各种材料。在另一实施方案中，在本发明的膜中能够并入另外的材料。这些另外的材料包括但不限于导电性聚合物涂覆的基板。这些导电性聚合物包括但不限于：聚吡咯、聚苯胺和类似的聚合物。

[0042] 就其本身而论，在一个实施方案中，本发明涉及杂化流程，其通过各种处理策略联合电纺和溶液浇铸(从诸如聚苯胺、聚吡咯烷的固有导电性聚合物导电纳米纤维电纺)。这些工序使得为全部或部分嵌入另一挠性或透明的基板内的导电性连续的纳米纤维形成。这些纳米纤维应该为可纺的，同时含有必要的组分以制造最终固态导电性而还维持挠性。就其本身而论，含有混合物的聚合物/无机/有机/溶剂组分的各种新型共混物为本文中公开的。这些混合物可含有长链聚合物分子、碳基组分，包括碳单壁或多壁纳米管、导电性聚合物、或能够达到期望的挠性的其它合适的导电性材料。

[0043] 在一个实施方案中，依照本发明的方法涉及在预-沉积的导电性纳米纤维、或纳米

结构上将聚合物溶液浇铸成膜形状,以及然后将膜/纳米纤维联合固化。在小的负荷下的嵌入的纳米纤维在没有牺牲挠性和透明性下给予完整的膜导电性。本发明的方法区别于利用静电喷雾的那些方法。在后者中,喷雾沉积的导电膜的薄的连续的层在紧邻膜表面处作为导电性途径。在本发明的方法中,导电性纳米纤维是在纤维之间具有空隙的导电性网状物,其改善最终膜的透明性。此外,薄纳米纤维是挠性以及连续的弯曲和轧制施加期间不易于破裂,否则在很长一段服务时间后这能有害于导电性。

[0044] 来自诸如聚苯胺、聚吡咯烷的固有导电性聚合物被电纺的导电性纳米纤维是本领域已知的。然而,不能够将这些聚合物溶解在常规有机溶剂中以及这些聚合物通常不能够适用于工业生产环境。因此,在本发明的一个实施方案中,将聚环氧乙烷 (PEO) 与水溶性 PEDOT:PSS (聚 (3,4-乙烯二氧噻吩):聚 (苯乙烯磺酸盐)) 和/或单壁纳米管混合以形成电纺溶液。

[0045] 如本文使用的术语一种纳米纤维,或多种纳米纤维是指具有以范围为约1纳米至约25,000纳米 (25微米) 的平均直径的纤维。在另一实施方案中,本发明的纳米纤维是具有以范围为约1纳米至约10,000纳米、或约1纳米至约5,000纳米、或约3纳米至约3,000纳米、或约7纳米至约1,000纳米、或甚至约10纳米至约500纳米的平均直径的纤维。在另一实施方案中,本发明的纳米纤维是具有小于25,000纳米、或小于10,000纳米、或甚至小于5,000纳米的平均直径的纤维。在又一实施方案中,本发明的纳米纤维是具有小于3,000纳米、或小于约1,000纳米、或甚至小于约500纳米的纤维。在此,以及说明书和权利要求中其它处,能够联合个别的数字范围值、或限值以形成另外的非公开的或新的范围。

[0046] 在一个实施方案中,本发明涉及从一种或多种纳米纤维、或纤维的联合形成的透明的、挠性和导电性结构,所述一种或多种纳米纤维、或纤维嵌入、位于、或附接透明的聚合物膜。本发明的透明的聚合物膜部分应该具有在可见光区约50%、至少约55%、至少约60%、至少约65%、至少约70%、至少约75%、至少约80%、至少约85%、至少约90%、或甚至至少约95%的透光度。在此,以及说明书和权利要求中其它处,能够联合个别的数字范围值、或限值以形成另外的非公开的或新的范围。因此,对于本领域技术人员明显的是,测定可见光穿过聚合物膜的透光度的方法是本领域已知的,以及因此,本文中为了简洁省略这类讨论。

[0047] 在一个实施方案中,能够联合本发明利用通过使用合适的电纺溶液能够经过电纺的任何合适的导电性聚合物化合物。这些聚合物包括但不限于:聚苯胺类 (PANI)、聚吡咯烷类、聚 (茛) 类、聚 (茈) 类、聚萘类、聚萘类、聚 (吡咯) 类 (PPY)、聚吡唑类、聚吡啶类、聚吡啶类、聚 (噻吩) 类 (PT)、聚 (p-亚苯硫醚) (PPS)、聚 (乙炔) 类 (PAC)、聚 (p-苯撑乙烯) (PPV)、聚 (3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT)、聚 (苯乙烯磺酸盐) (PSS)、PEDOT/PSS的混合物、或其任意两种或多种的合适的混合物。

[0048] 在另一实施方案中,能够联合本发明利用能够被电纺成期望的纳米纤维、或纳米结构的任何合适的聚合物,无论这些聚合物是否为自身导电性,只要将这些聚合物的电纺溶液与至少一种导电性材料联合、注入、或混合。用于在、或随着聚合物的电纺溶液利用的合适的导电性材料包括但不限于:碳基组分 (例如,但不限于碳纳米管或纳米结构、一旦加热和/或石墨化产生导电性碳化合物或结构的前体化合物)、导电性金属粒子和/或纳米粒子 (例如,金、银、铜等纳米粒子)、导电性金属合金粒子和/或纳米粒子、或其两种或更多种

的组合。

[0049] 能够被电纺的合适的聚合物是本领域已知的。这些聚合物包括但不限于：聚(环氧乙烷)、聚酰亚胺类、或能够经过电纺法的任何其它的聚合物(这些聚合物组合物是本领域技术人员已知的)。

[0050] 在一个实施方案中，本发明利用依照本发明用于形成膜结构的两部分的方法。在该实施方案中，两部分方法的第一部分为从合适的聚合物、或导电性聚合物、以及如果为期望的，一种或多种导电性材料中形成的电纺溶液。然后将该电纺溶液用于制造期望的一种纳米纤维、多种纳米纤维、或纳米结构。在实施方案中，其中将一种或多种导电性材料加入上述电纺溶液，一种或多种导电性材料的量不是关键性，只要一种或多种导电性材料被加入的溶液能够被电纺。在一个实施方案中，一种或多种导电性材料的量为以约0.1重量%至约20重量%、约0.5重量%至约17.5重量%、约1重量%至约15重量%、约2.5重量%至约12.5重量%、约5重量%至约10重量%、或甚至从约6重量%至约8重量%的范围。在此，以及说明书和权利要求中其它处，能够联合个别的数字范围值、或限值以形成另外的非公开的或新的范围。在一个实施方案中，两部分方法的第二部分是从如上所述的合适的透明的聚合物组合物中形成的浇铸溶液。

[0051] 下列例子描述电纺和溶液浇铸工序，从而高导电性和透明性的制造杂化膜。然而，本发明不受仅下面的例子的限制。而且，能够被纺的和然后被嵌入合适的聚合物中从而产生期望的透明的、挠性和导电膜的可纺的导电性材料的任何合适的联合是在本发明的范围内。

实施例

[0052] 实施例1:

[0053] 在小瓶中将聚(环氧乙烷)(PEO)(MW=400,000-0.484克)和聚(环氧乙烷)(PEO)(MW=900,000-0.09克)加入来自Agfa的13mL Orgacon S-200HT(市售PEDOT:PSS)和2mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合物内。通过磁性搅拌体系将溶液搅拌直至得到均匀的溶液。然后，将来自Carbon Solution的0.04克的P3-SWNT(单壁碳纳米管)加入溶液内。该步骤后跟在超声清洗器中超声处理40分钟。然后将所得溶液准备电纺。

[0054] 将三克的聚碳酸酯(例如，来自GE Plastic的Lexan DMX等级)溶解至30mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)内以产生用于膜浇铸的溶液。

[0055] 将电纺溶液加入具有连接的高压电源的瓶子内。在一个实施方案中，电纺喷嘴为21G一次性针头。将具有接地的板的镜面抛光铝板(4英寸×5英寸)用作收集器。施加8KV的电压以及喷嘴-收集器距离为10cm。将在杂化加工体系中的线性传动装置用于将喷嘴移动从而覆盖收集器的整个区域。在这种条件下收集纤维约1小时。纳米纤维的形态学显示在图1中。

[0056] 在电纺后，将约10mL的膜浇铸溶液手动浇铸在收集器上。然后将收集器放置在烘箱中水平的工作台内以及在60℃下干燥2小时、然后80℃下干燥24小时。然后将膜从收集器中剥落。所得的膜显示在图2中。在合成的膜中，纳米纤维部分的总含量为小于1重量%。在膜的导电性纤维部分，碳纳米管含量为纳米纤维的总重量的约7重量%。

[0057] 测定所得膜的表面电阻率为20KOhm/sq.，膜的透光度在可见区如在图3中所示为

约75%。

[0058] 实施例2:

[0059] 将来自Agfa的五毫升(5mL)的Orgacon(市售PEDOT:PSS)和来自H.C.Stark的5mL的Baytron(市售PEDOT:PSS)混合在小瓶中以得到均匀溶液。将来自SP2的半克PEO(聚(环氧乙烷))(MW=400,000)加入混合物内,并且通过磁性搅拌体系搅拌直至溶液为均匀的。将来自Carbon Solution的约0.005克的P3-SWNT(单壁碳纳米管)加入溶液以及后跟超声处理以得到SWNT在溶液中的良好的分散。然后将所得溶液准备电纺。将三克的来自Rohm&Haas的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)溶解至27mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中以产生用于膜浇铸的溶液。

[0060] 将电纺溶液加入具有连接的高压电源的瓶子内。电纺喷嘴为21G一次性针头。将具有接地的板的镜面抛光铝板(4英寸×5英寸)用作收集器。施加8KV的电压以及喷嘴-收集器距离为10cm。将在杂化加工体系中的线性传动装置用于将喷嘴移动从而覆盖收集器的整个区域。在这种条件下收集纤维约40分钟。

[0061] 在电纺后,将约10mL的膜浇铸溶液手动浇铸在收集器上。然后将收集器放置在烘箱中水平的工作台内以及在60℃下干燥2小时、然后80℃下干燥24小时。接着,将膜从收集器中剥落。膜显示在图4中。在合成的膜中,纳米纤维部分的总含量为小于1重量%,以及在导电性纤维中,碳纳米管含量为小于纳米纤维的总重量的1重量%。所得膜的表面电阻率为约100KOhm/sq.,以及膜的透光率在可见区如图5所示为85%以上。

[0062] 为了测试导电膜的挠性,在导电膜上进行简单的循环弯曲试验,同时监控膜的电阻。弯曲试验的草图显示在图6中。将膜的电阻以及十字头的位置按照时间标绘在如图7中。显然,当将膜弯曲至200环时膜的电阻保持相同。

[0063] 实施例3:

[0064] 将来自Agfa的五毫升的Orgacon(市售PEDOT:PSS)和来自H.C.Stark的5mL的Baytron(市售PEDOT:PSS)混合在小瓶中以得到均匀溶液。将来自SP2的0.35克聚(环氧乙烷)(PEO)(MW=400,000)加入混合物内,并且通过磁性搅拌体系搅拌直至溶液为均匀的。然后将所得溶液准备电纺。将来自Sigma-Aldrich的聚丙烯腈(PAN)溶解至N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中以制备15%浓度的浇铸溶液。

[0065] 将电纺溶液加入具有连接的高压电源的瓶子内。电纺喷嘴为21G一次性针头。将载玻片用作收集器。施加8KV的电压以及喷嘴-收集器距离为12cm。在这种条件下收集纤维约15分钟。

[0066] 在电纺后,将膜浇铸溶液手动浇铸在收集器上。接着将收集器放置在烘箱中水平的工作台内以及在60℃下干燥2小时、然后80℃下干燥24小时。将膜从收集器中剥落。在合成的膜中,纳米纤维部分的总含量为小于1%。所得膜的表面电阻率为约4KOhm/sq.,以及膜的透光率在可见区如图8所示为60%以上。

[0067] 另外的实施方案:

[0068] 在另一实施方案中,本发明涉及用于制造挠性、可拉伸的、透明的和高导电性杂化的聚合物膜的方法,所述聚合物膜包含嵌入溶液浇铸介电膜中的诸如PMMA和聚酰亚胺的导电性电纺纳米纤维。如上所述,最近在电子器件、显示器和材料中进展已经产生对于电子材料中拉伸性和挠性的需求。例如,在显示器制造的连续的卷绕式(R2R)加工中,可将基板暴

露于高水平的应变下,特别是在热成型期间导致基本上减少的导电性水平。此外,未来的显示器、太阳能电池、可佩带的电子装置和接触皮肤的植入式传感器需要拉伸性和在压力的停止后随后的恢复。在该实施方案中,本发明涉及能够被溶液浇铸成为透明的形态的聚合物膜,例如聚碳酸酯、聚氨酯、环聚烯烃等。

[0069] 在本发明中用于制备杂化的聚合物膜的平台技术包括两种加工技术的联合,薄膜溶液浇铸法和电纺法,如在公开的PCT专利申请No.WO 2007/047662所详述,其全部通过引用方式并入本文中。联合合并至溶液浇铸线路上的多喷嘴电纺平台的杂化膜制造平台显示在图9中。

[0070] 平台由数个具有单独地控制的喷丝头的工作台组成。各喷丝头具有专有的Teflon容器、压力/真空线路、高压电源、一次性针头和阀门。将各喷丝头通过具有X、Y和Z移动能力的支持物支撑,以及因此能够将各喷丝头彼此设置在相对的距离下。这和专有的压力/真空线路以及高压电源容量一起使得不同的材料能够同时被纺和/或喷雾,导致各种复合物复合纳米结构。

[0071] 通过线性传动装置将各组喷丝头支撑,该线性传动装置栅格化浇铸膜或任何在多喷嘴纺织/喷雾平台下移动的运载装置的宽度。对多喷嘴电纺部分的更近的样子与喷丝头一起显示在图10中。

[0072] 使用该平台技术有两种不同的途径制备杂化膜。在一种途径中,类似于湿纺工序,将碱性聚合物层浇铸在移动的循环带上以及将纳米纤维直接纺在在喷丝头下移动的液体层上。纤维部分地或完全地渗透入液体层。几个因素影响纳米纤维至浇铸液体层的成功的合并。电动力的水平、通过液体层的纤维的润湿特征、纤维的厚度和表面张力发挥主要作用。便于随后溶剂蒸发在浇铸线路的加热室中进行。

[0073] 在第二途径中,通过多喷嘴电纺部分首先制备纳米垫(nanomat)以及随后通过刮刀或垂直的槽型模具将聚合物溶液层浇铸在它的顶部。溶液诸如纳米垫子然后通过在其中溶剂被蒸发的加热部分形成杂化膜。在本发明中,主要使用第二途径。

[0074] 材料和加工条件:

[0075] 电纺溶液:

[0076] 电纺溶液由溶解在固有导电性聚合物,聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(对苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)的水溶液中高 M_w (重量平均 M_w 4,000,000)PEO组成。具体而言,将来自Scientific Polymer Inc.的0.07克的PEO($M_w=4,000,000$)加入来自Agfa的10克的Orgacon S203(PEDOT:PSS在1.1重量%下的水分散体)。PEO在电纺溶液中的浓度是0.7重量%以及PEDOT:PSS在干燥纳米纤维中的最终浓度是约60重量%。通过在室温下搅拌制备溶液直至得到均匀的溶液。

[0077] 膜浇铸溶液:

[0078] 将可溶的无色级别的聚酰亚胺(PI-来自Akrone Polymer Systems)溶解在5重量%浓度下的NMP(Sigma Aldrich)中。通过在DMF中溶解10重量%PMMA来制备PMMA溶液。

[0079] 在5KV下和15cm尖端至目标的距离下进行电纺法。将PMMA和PI溶液浇铸在导电性纳米垫子上以及使用加热的层状流和电床下加热器将溶剂从杂化膜上蒸发。如果为PI,溶液在60°C下12小时蒸发,然而对于在DMF中的PMMA溶液,溶剂去除持续时间是2小时。进一步加热处理在120°C真空下进行1小时。

[0080] 特征:

[0081] 形态:

[0082] 使用附接至来自Leitz Wetzlar Germany的Laborlux 12 Pol S显微镜的来自Qimaging Inc.的Micro Publisher 5.0RTV照相机得到光学显微镜照片。使用具有5KV的加速电压和20μA的电流的JEOL JSM-7401F场发射扫描电子显微镜获得扫描电子显微图片。在SEM测试前,将样品在40mA的电流下溅射涂覆铂40秒。

[0083] 透光度:

[0084] 使用190nm至1000nm的波长的HP 8453分光仪通过直接测定膜在周围环境中来来进行UV-可见光谱测定。

[0085] 表面电阻率:

[0086] 使用两种不同的方法来测量膜的表面电阻率(Ω/sq)。在第一种方法中,依照ASTM D4496-04使用具有两个点探针的下列几何学。通过Keithley SourceMeter (Model 6430Sub-Femtoamp) 测量表面电阻 $R(\Omega)$ 。通过来自Emerson&Cuming的导电性环氧树脂银漆Tra-Duct 2902制备电极。

[0087] 图11详述表面电阻率测量的几何学,其中 $R_s = V/I =$ 表面电阻(Ω), $\rho_s = R_s \times (W/L) =$ 表面电阻率(Ω/sq),其中 w 是标本和电极的宽度,以及 L 是两电极之间标本的长度。

[0088] 在弯曲和拉伸期间的表面电阻率:

[0089] 为了测量在拉伸和弯曲期间膜的表面电阻率,使用了在我们实验室开发的特定的单轴拉伸机器。显示在图16中的单轴拉伸体系允许同时实时测定在拉伸期间的真实应力、应变、双折射和表面电阻率。在线光谱折射率基本上基于通过Beekmans和Posthumna de Boer等描述的方法。在该方法中,将白光用作光源以自动地得到减速的序号。为了测量双折射,必须同时和在同一测量双折射的位置测量厚度。通过在相反的方向移动拉伸框架的两个十字头允许样品的最窄的对称面保持部分平稳来完成这些。将安装在相对水平面 45° 的激光测微仪聚集在该平稳对称面上,使得它持续地监控样品在拉伸和维持阶段期间的宽度。然后,在已知初始厚度和宽度下利用单轴对称和(等式1)将厚度和因此的横截面积的暂时的发展测定。

[0090] 对于伸长率我们考虑三个参数,即工程、真实、和亨基(hencky)应变。将工程应变定义为样品的伸长(最终长度和初始长度的差值)与初始长度的比率。对于适用标称(完全地拉格朗日(lagrangian))定义的真实应变,使用横观各向同性假设和使用不可压缩性假设我们将伸长与在宽度中样品减少的局部宽度的减少相关,从而用公式表示基于宽度的伸长率(等式3)。这是相同进行减速测量的局部区域。对于亨基应变,我们使用基于宽度的应变测量的对数定义(等式4)。按照Cauchy定义,通过分开通过具有瞬时横截面积的负载传感器测量的瞬时力使用实时宽度测量和横向各向同性(等式2)计算真实应变(等式4)。这些关系和派生关系如下:

[0091] $W_t/W_o = D_t/D_o$ 等式1

[0092] $D_o W_o L_o = D_t W_t L_t$ 等式2

[0093] 真实应变 = $\frac{\text{拉伸}}{\text{初始长度}} = \frac{L_t - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o} = \left(\frac{W_o}{W_t} \right)^2 - 1$ 等式 3

$$[0094] \quad \text{亨基应变} = \ln\left(\frac{L_t}{L_o}\right) = \ln\left(\frac{W_o}{W_t}\right)^2$$

$$[0095] \quad \text{真实应变} = \frac{\text{力}}{\text{横截面积}} = \frac{F_t}{W_t D_t} = \frac{F_t}{[(W_t^2 / W_o) D_o]} \quad \text{等式 4}$$

[0096] 其中： W_t ＝膜的实时宽度， W_o ＝膜的初始宽度， D_o ＝初始膜厚度， D_t ＝实时膜厚度， L_o ＝膜的初始长度， L_t ＝膜的实时长度， F_t ＝力。

[0097] 使用显示在图11中的两点探针法测量在拉伸期间的表面电阻率。在图12中间和右边照片分别显示在插入夹钳中之前后的具有银漆和电线连接的样品。在图12中左边的照片显示用于弯曲试验的夹钳。对于弯曲实验的条件下，收集双折射和机械数据。使用该技术制造的大面积导电性膜的图片显示在图13中。

[0098] 图14提供初纺纳米纤维的光学显微术(左)的照片和SEM影像(右)。光学显微术影像揭示精细纳米纤维网状物的随机分布的性质，然而SEM显示纤维的平均直径比可见光谱400至700nm的波长大约小约300nm。

[0099] 在初纺形态中，由于导致光散射的多空结构纳米纤维垫显示白色至浅蓝色。然而，在将聚合物溶液浇铸在纳米垫子上后，潮湿的膜呈现透明状。对于透明性有两个重要参数，即纤维的尺寸和相配的折射率。纤维的小的直径与与溶液浇铸聚合物膜相配的相当优良的折射率一起给予最终杂化魔透明性。UV-可见光透明度测量显示：对于PMMA和PI基底膜，在550nm透光度下透光度大于85%。实际上，对于具有2k Ω /sq表面电阻率的膜，取决于使用的基板和通过嵌入的纳米纤维的透光度减少的透光度改变几乎是可以忽略的。

[0100] 图15显示在膜的 T_g 上约20℃为105℃的温度下拉伸至300%的PMMA膜。在拉伸期间，监控膜的表面电阻率。在拉伸过程中，在300%下非常小地增加膜的表面电阻率。作为对比，将涂覆有250A ITO的PET膜拉伸至相同伸长。如果在涂覆有ITO的PET中，由于无机ITO材料的易碎性质在20%之前发生突然故障。SEM图片详述在继续存在在大的应变下拉伸的膜中导电性网状物，然而ITO涂覆的膜立即破裂。

[0101] 在弯曲试验的条件下，将导电性纳米纤维嵌入的PMMA膜弯曲接近具有6mm的直径的棒状，其导致膜经历1/3mm⁻¹的最大弯曲。在弯曲超过1000次后膜的导电性维持在相同的水平。

[0102] 进一步的实施方案：

[0103] 在另一实施方案中，本发明利用无论是否导电的任意一种或多种可纺的聚合物(即，能够被电纺的聚合物)和至少一种导电性材料(如上所述和本文如下重述)的联合，从而制造为导电的纤维、纳米纤维、结构和/或纳米结构。

[0104] 在一个实施方案中，当存在于电纺溶液中时，至少一种导电性材料的量以范围为从约0.1重量%至约50重量%、或从约0.5重量%至约47.5重量%、或从约1重量%至约45重量%、或从约2.5重量%至约40重量%、或从约5重量%至约35重量%、或从约7.5重量%至约30重量%、或从约10重量%至约27.5重量%、或从约12.5重量%至约25重量%、或从约15重量%至约22.5重量%、或甚至从约17.5重量%至约20重量%。在又一实施方案中，当存在于电纺溶液中时，至少一种导电性材料为小于约10重量%。在此，以及说明书和权利要求中其它处，能够联合个别的数字范围值、或限值以形成另外的非公开的或新的范围。

[0105] 如上所述，用于在、或随着聚合物的电纺溶液利用的合适的导电性材料包括但不

限于：碳基组分（例如，但包括但不限于碳纳米管或纳米结构、一旦加热和/或石墨化产生导电性碳化合物或结构的前体化合物）、导电性金属粒子和/或纳米粒子（例如，金、银、铜等纳米粒子）、导电性金属合金粒子和/或纳米粒子、或其两种或更多种的组合。

[0106] 在又一实施方案中，依照本发明的制造方法允许导电性纤维和/或导电性纳米纤维的取向，该制造方法使用在其上纺纳米纤维的大量的电极，从而允许将纳米纤维取向至少一个表面，包括但不限于表现出穿过厚度方向的一些取向梯度。

[0107] 取向的纤维/纳米纤维制造：

[0108] 在一个实施方案中，本发明涉及连续的波纹的收集器（参见图18），其提供大量的通过非导电性空气介质分开的接地电极对。能够容易地制备这些波纹表面以及可作为运载装置带获得的理想地用作在卷绕式（R2R）操作中连续加工。图19是类似于图10的那些的多喷嘴电纺平台的绘图，能够利用该多喷嘴电纺平台来沉积取向的纳米纤维在图18的波纹表面上。在一个实施方案中，为了制造纤维、纳米纤维、或从其中形成包含取向的纤维的结构，从而基于纤维/纳米纤维的取向的性质产生在一个方向的导电性的增加，能够利用图18和19的结构。在另一实施方案中，本发明利用非取向的和/或随机地取向的纤维/纳米纤维。在该条件下，该纤维的导电性通常或基本上在各方向是相等的。

[0109] 例如，能够将装配有多喷嘴纺织平台和波纹的导电性运载工具的卷绕式（R2R）设备用于含有取向的纤维/纳米纤维的纤维和/或纳米纤维垫的连续制备。用于制备这些结构的示例性设置图示在图18中。

[0110] 或在圆筒（Sundaray, B., et al.; (2004); Electrospinning of Continuous Aligned Polymer Fibers; Applied Physics Letters; 84 (7); pp.1222 to 1224）或带状的形状中通过快速地旋转或移动目标还能够机械地诱导纤维的取向。将快速旋转圆筒和波纹的想法联合将导致纳米纤维的机械和电学对齐，这导致改善的导电性电纺纤维/纳米纤维的取向。合适的圆筒的一个实施方案显示在图20中。

[0111] 具有波纹的收集器，能够将纤维/纳米纤维沉积在对齐的结构中很长时间。然而，在收集的垫子的厚度达到约50微米后，由于纤维隔离收集器的事实对齐的效率减少。为了补救这点以及延长对齐的纳米纤维的沉积时间，能够将负电压施加至目标。

[0112] 另外，图21图示通过电纺法对于收集取向的纤维/纳米纤维的另一可能性。在图21的装置中，为了便于因此制备的纤维/纳米纤维的取向或期望的对齐，在电纺装置中利用波纹的收集器。

[0113] 因此，鉴于以上，本发明涉及挠性和导电性聚合物膜，包含：嵌入、位于、或附接至少一种聚合物膜的至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构，其中所述至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构由电纺法形成以及其中所述至少一种聚合物膜是挠性。在另一实施方案中，本发明涉及一种制造挠性和导电性聚合物膜的方法，包括下列步骤：(A) 将至少一种可电纺的聚合物组合物制备；(B) 将所述至少一种可电纺的聚合物组合物电纺以制造至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构；以制造导电性电纺结构；以及 (C) 将至少一种聚合物膜浇铸在步骤 (B) 的所述导电性电纺结构上以产生挠性和导电性聚合物膜；其中步骤 (A) 的所述可电纺的聚合物组合物为自身导电性，或所述可电纺的聚合物溶液在其中含有至少一种导电性材料，以及其中所述至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构位于步骤 (C) 的浇铸膜上或中、或部分嵌入所述步骤 (C) 的浇铸膜中。

[0114] 在另一实施方案中,本发明涉及一种制造挠性和导电性聚合物膜的方法,包括下列步骤:(i)将至少一种聚合物膜浇铸在合适的表面上;(ii)将至少一种可电纺的聚合物组合物制备;(iii)将所述至少一种可电纺的聚合物组合物电纺以制造至少一种导电性纳米纤维、或纳米结构位于步骤(i)的浇铸膜上或中、或部分嵌入所述步骤(i)的浇铸膜中。其中步骤(ii)的所述可电纺的聚合物组合物为自身导电性,或所述可电纺的聚合物溶液在其中含有至少一种导电性材料。

[0115] 尽管本发明已经详细描述本文所详述的特别相关的某些实施方案,但其它的实施方案能够达到相同的结果。本发明的变更和修改对本领域技术将是明显的,以及本发明旨在附件的权利要求中包括所有这些修改和等同形式。

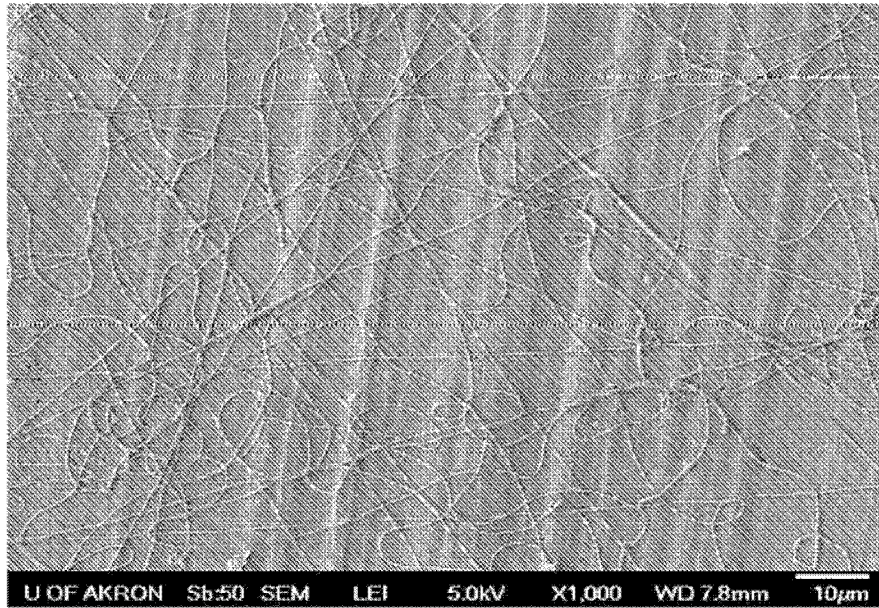


图1

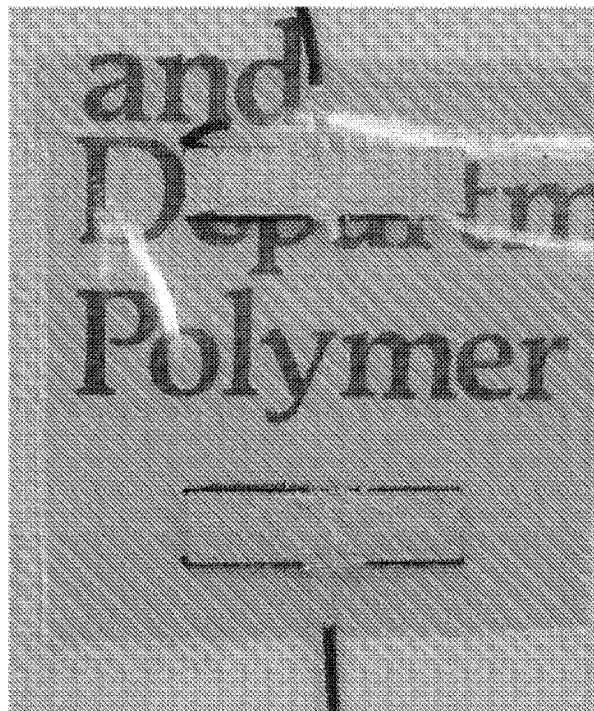


图2

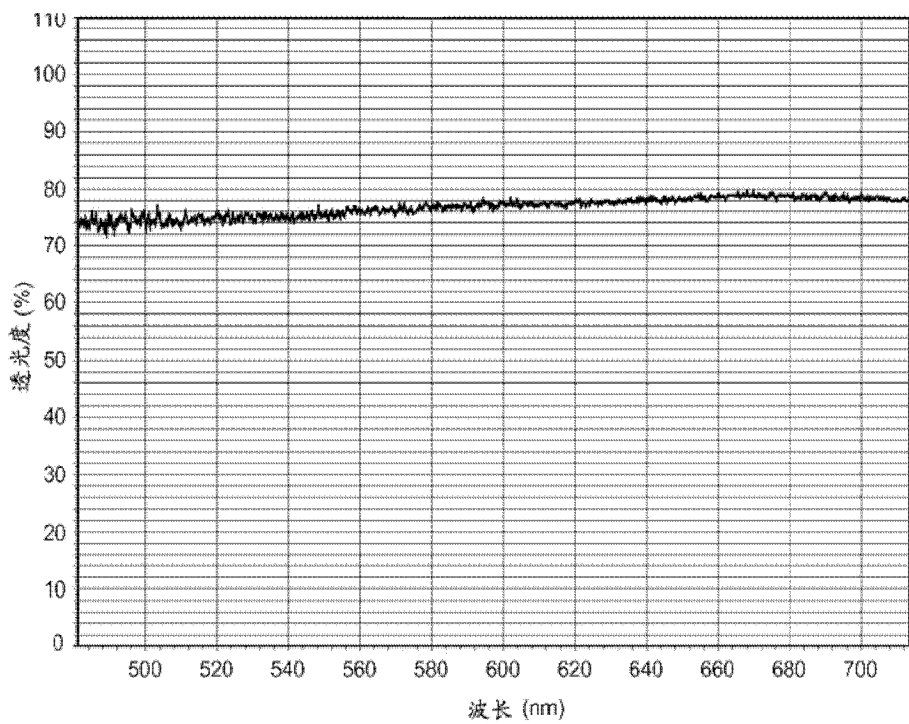


图3

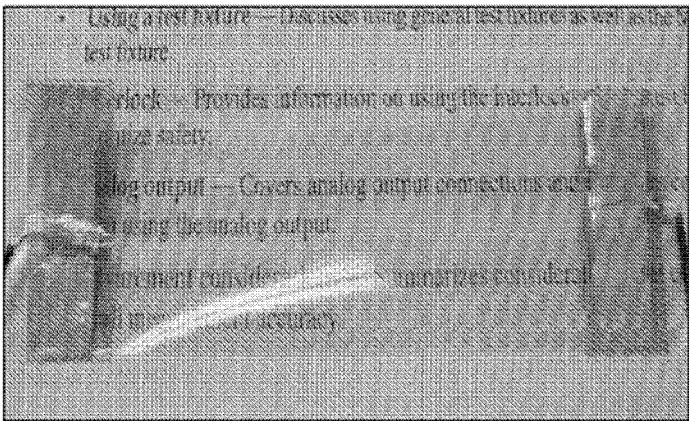


图4

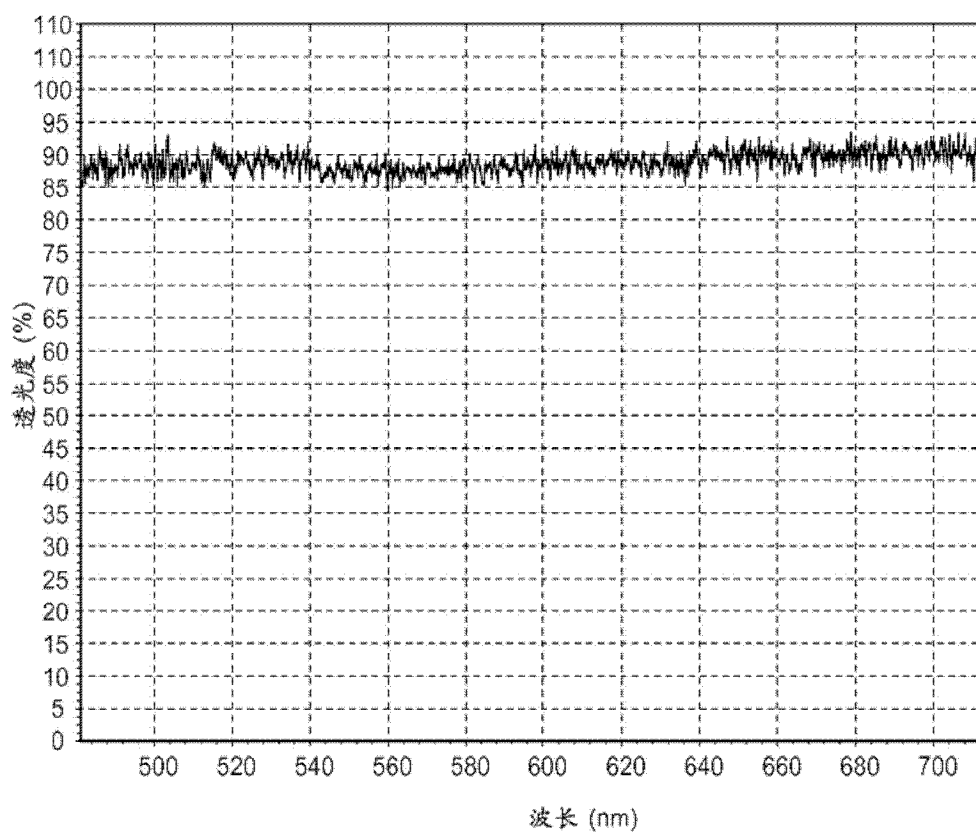


图5



图6

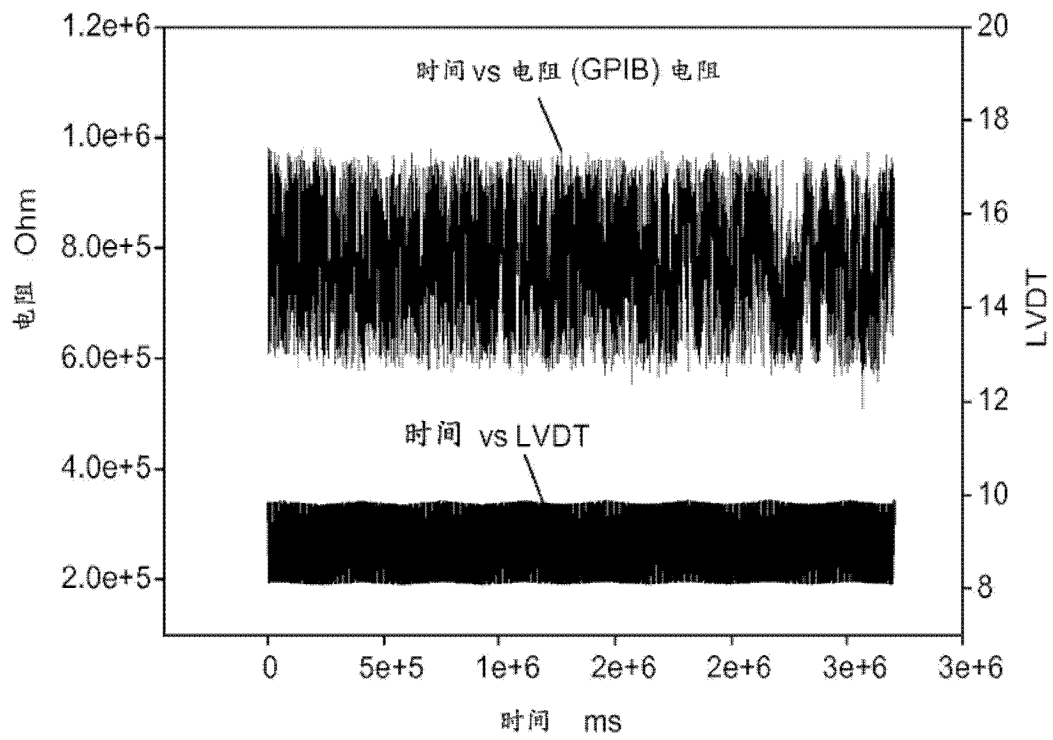


图7

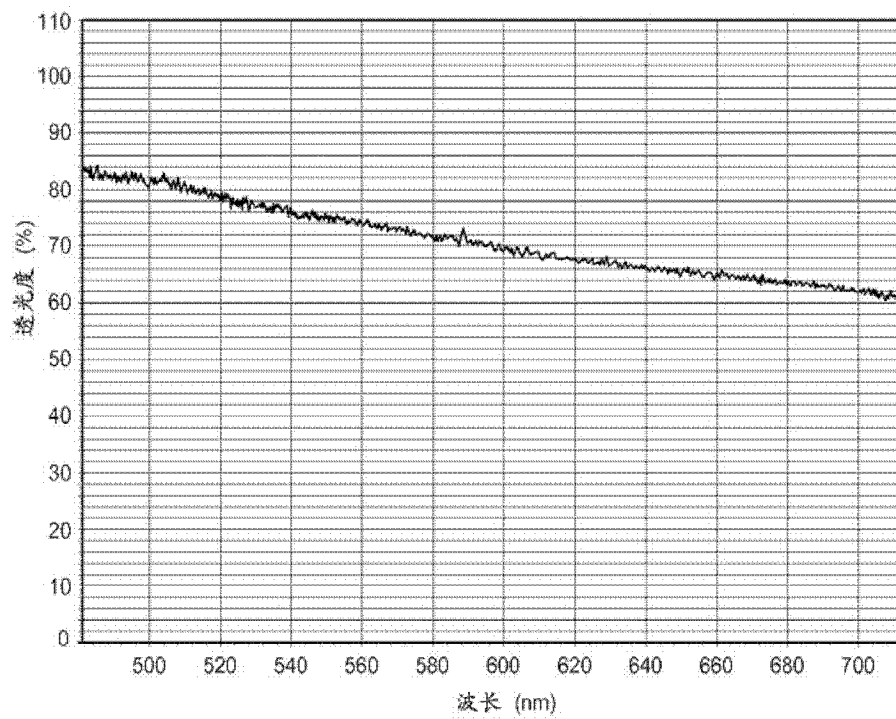


图8

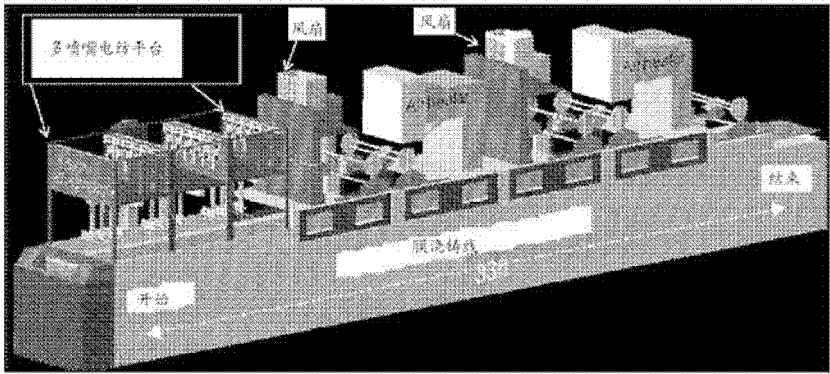


图9

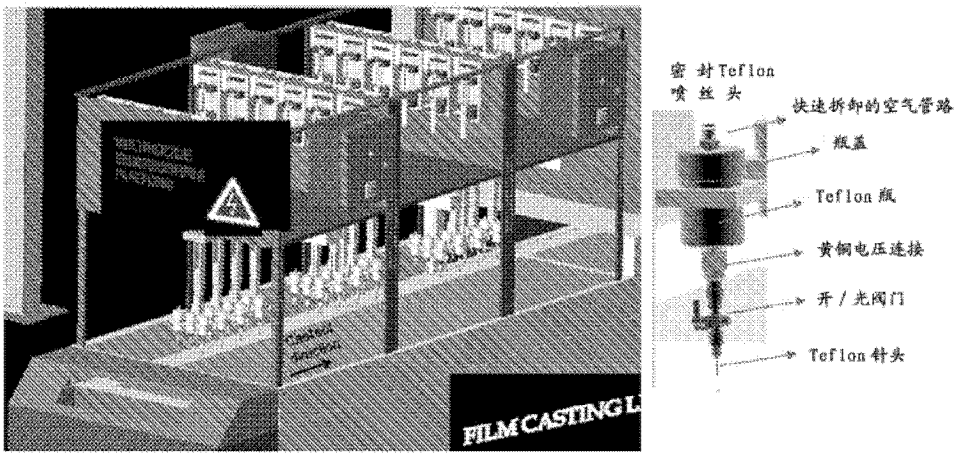


图10

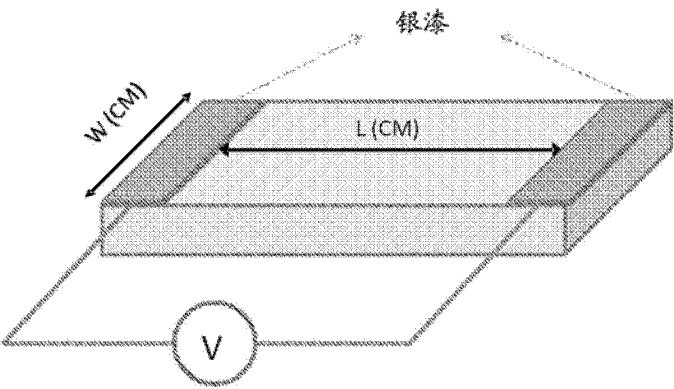


图11

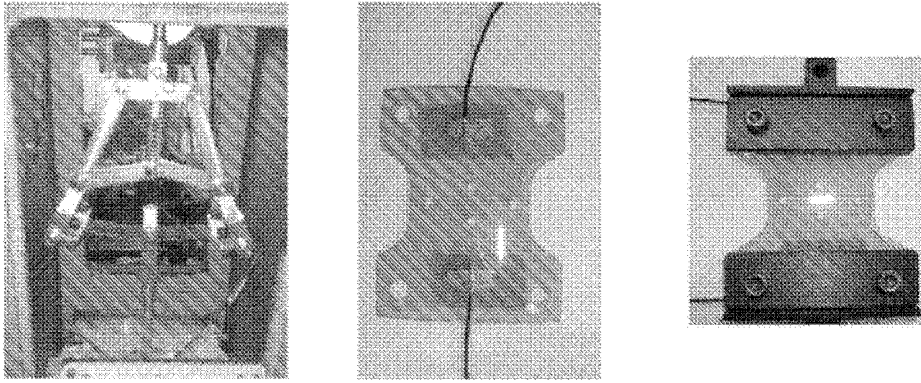


图12



图13

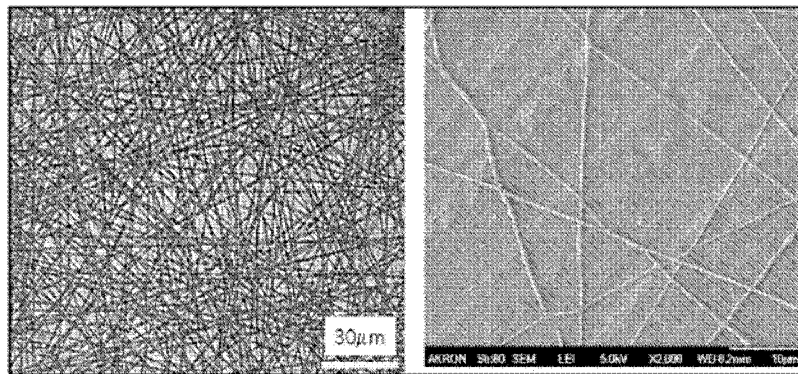


图14

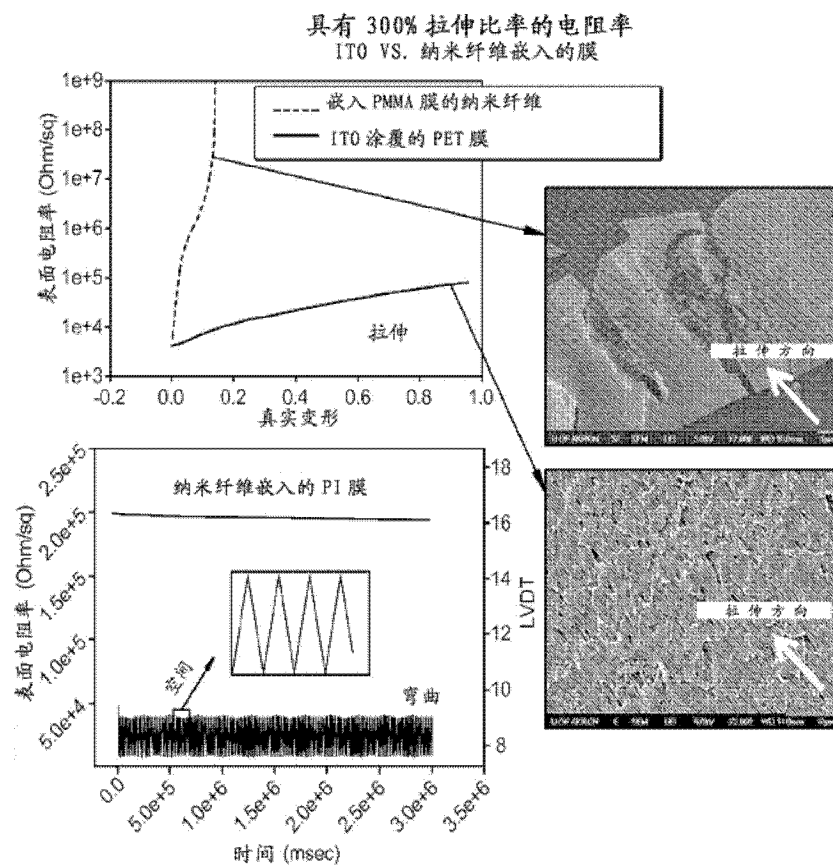


图15

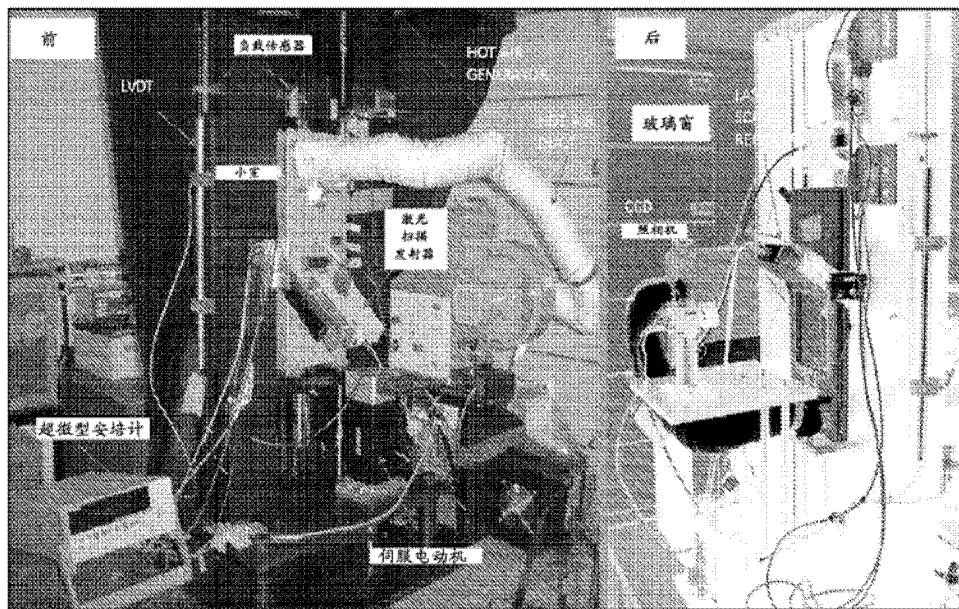


图16

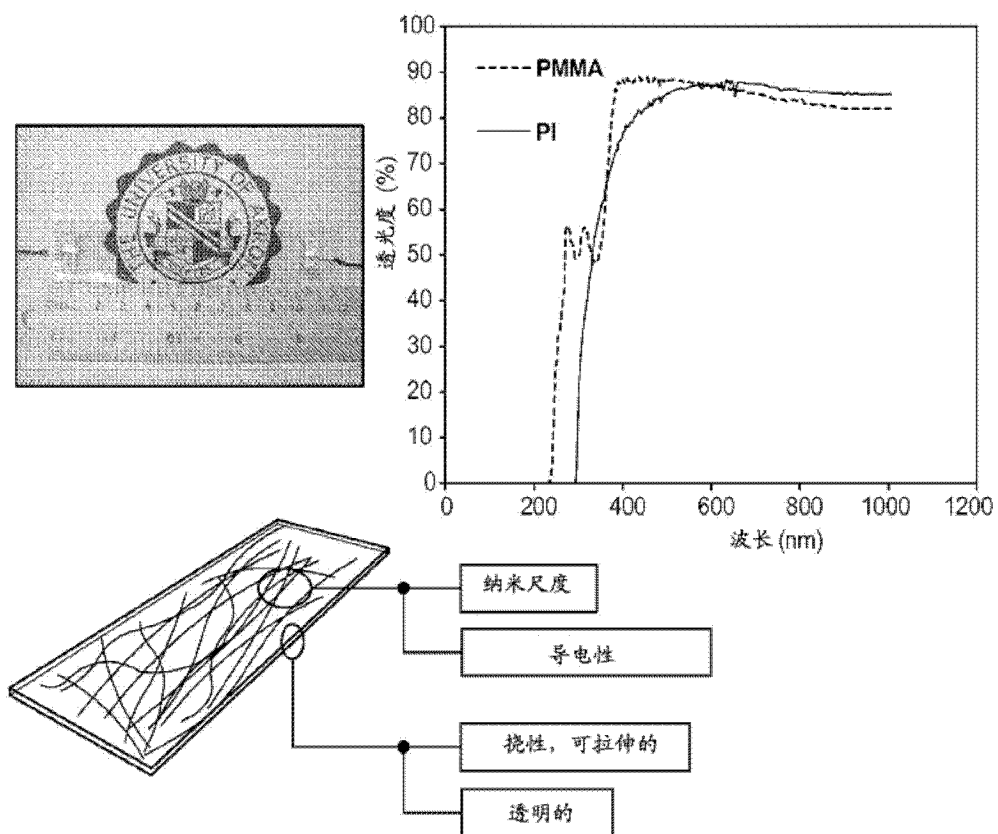


图17

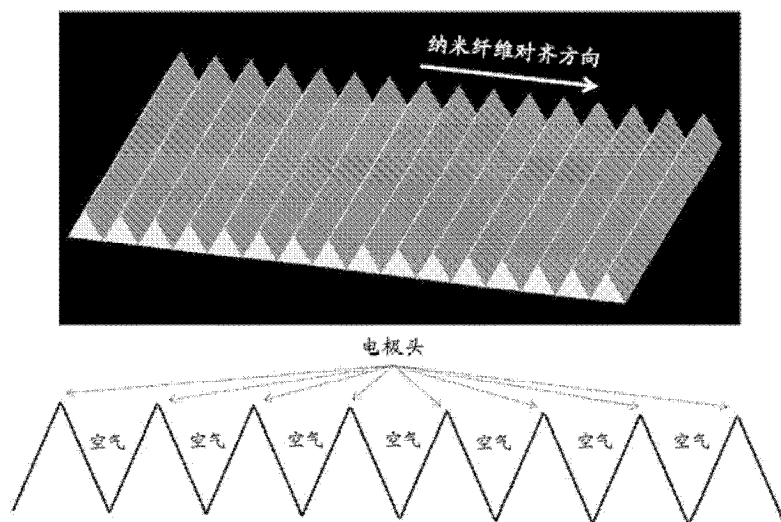


图18

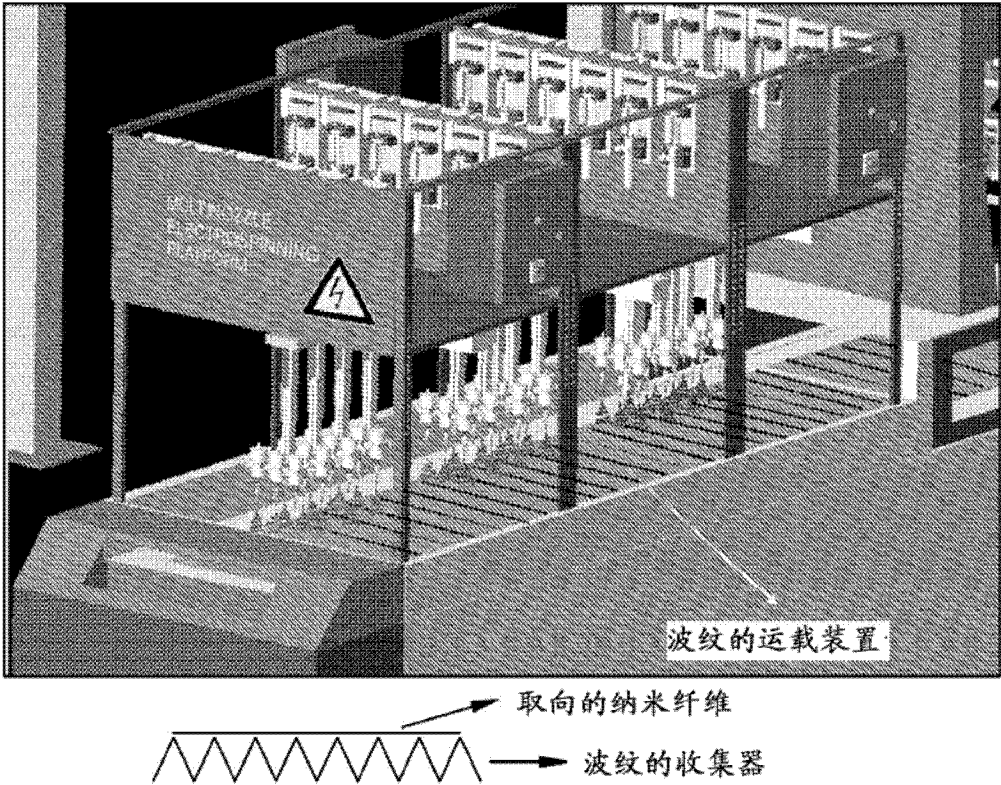


图19

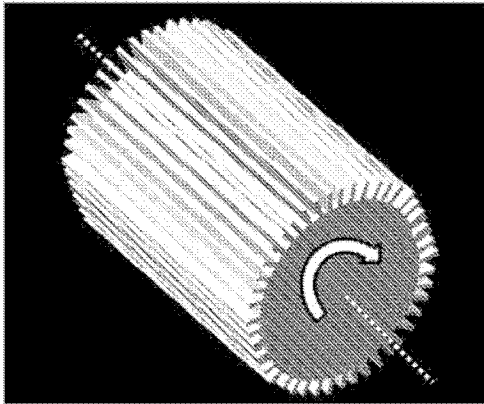


图20

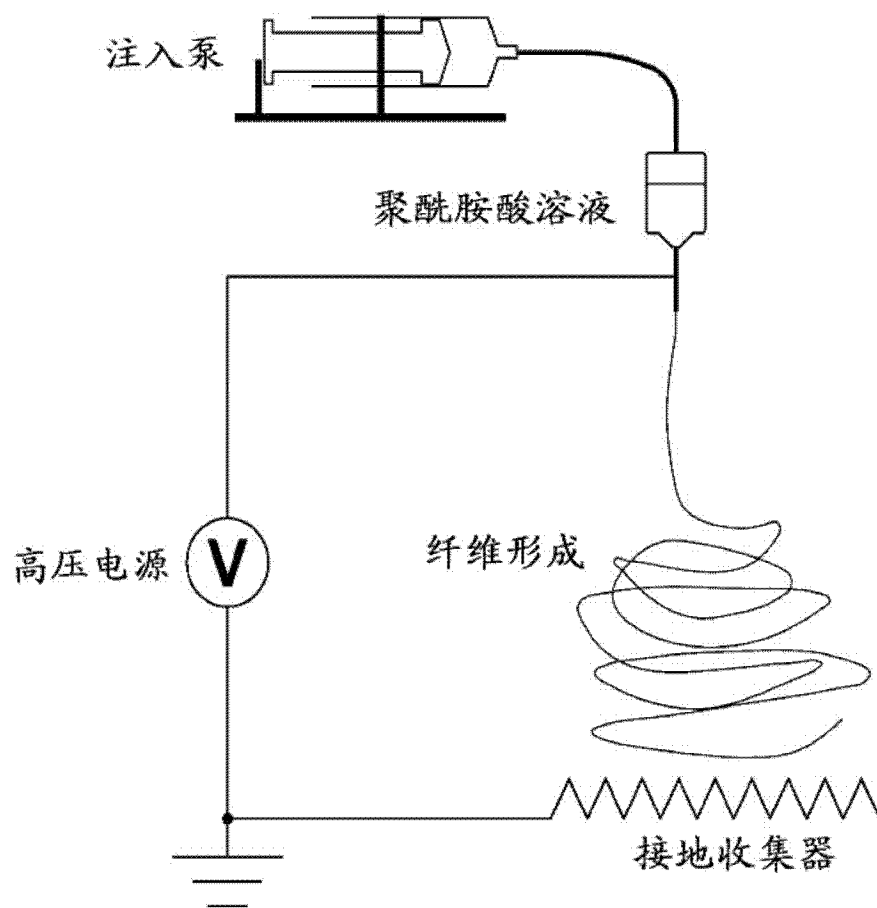


图21