



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110256704 A

(43)申请公布日 2019.09.20

(21)申请号 201910499299.2

C08K 3/04(2006.01)

(22)申请日 2019.06.11

(71)申请人 武汉纺织大学

地址 430200 湖北省武汉市江夏区阳光大道1号

(72)发明人 张春华 王云 刘欣 李晨 吕佩  
向鑫 徐卫林

(74)专利代理机构 长沙新裕知识产权代理有限公司 43210

代理人 方晖

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08L 75/06(2006.01)

C08L 75/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,属于复合材料技术领域;本发明包括溶剂配制、铸膜液配制、凝固浴配制、铸膜液刮涂和相转化成型及干燥处理等工艺,通过采用由聚氨酯的不良溶剂、N,N-二甲基甲酰胺和极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂配混的三元混合溶剂,使得未改性的纳米碳材料能够更好地均匀分散在聚氨酯溶液中,既保留纳米碳材料原有的特性,赋予聚氨酯复合膜良好的导电性,又提高聚氨酯与纳米碳材料的界面相容性,改善复合膜的力学性能,制备的柔性导电聚氨酯复合膜具有良好的力学性能和导电性能,且制备工艺简单,能够满足工业化大规模生产的需求,在柔性导电材料领域具有广泛的应用前景。

1. 一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 溶剂配制:将聚氨酯的不良溶剂、N,N-二甲基甲酰胺和极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂进行混合,经机械搅拌均匀后配制成三元混合溶剂;

(2) 铸膜液配制:将聚氨酯预聚体和未改性的纳米碳材料置于步骤(1)配制的三元混合溶剂中,经机械搅拌均匀后真空脱泡,配制成聚氨酯铸膜液;

(3) 凝固浴配制:在室温下,将去离子水与醇类有机溶剂进行混合,搅拌均匀后配制成凝固浴;

(4) 铸膜液刮涂:将聚氨酯铸膜液用玻璃棒刮涂在模具上;

(5) 相转化成型及干燥处理:将含有聚氨酯铸膜液的模具立即浸入凝固浴中浸泡,取出后再置于干燥箱内进行热处理。

2. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述聚氨酯的不良溶剂的质量分数为5%~45%;所述N,N-二甲基甲酰胺的质量分数为30%~90%;所述极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂的质量分数为5%~30%。

3. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述聚氨酯的不良溶剂为甲苯或二甲苯中的一种或两种混合物;所述极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂为丙酮、二氧六环或四氢呋喃中的一种或多种混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述铸膜液的固含量为15%。

5. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述聚氨酯预聚体和未改性的纳米碳材料的质量分数比为90%:10%~70%:30%。

6. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述聚氨酯预聚体为聚醚型聚氨酯预聚体或聚酯型聚氨酯预聚体或聚酯-聚醚型聚氨酯预聚体中的一种。

7. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述纳米碳材料为石墨烯或碳纳米管中的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述机械搅拌的搅拌温度为25℃,搅拌速率为1000r/min,搅拌时间为1.5h。

9. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述去离子水与醇类有机溶剂的质量分数比为90%:10%;所述去离子水的导电率 $\leq 16\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ;所述醇类有机溶剂为1-丙醇或乙醇或1-丁醇或乙二醇中的一种。

10. 根据权利要求1所述的一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,其特征在于:步骤(5)中所述浸入凝固浴中的浸泡时间为2h;所述干燥箱内的温度为40℃;所述热处理的时间为24h。

## 一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料技术领域,特别是涉及一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着社会对可穿戴设备的需求日益增长,可穿戴柔性器件的研究与开发被广泛关注,而柔性导电材料如同生物体的血管与神经,是柔性器件中不可或缺的重要组成部分。传统器件中的电极材料以金属为主,但由于金属不具有柔性,在拉伸过程中容易发生断裂而失效,无法满足柔性器件的发展需求,因此,对柔性导电材料的研究具有重要意义。

[0003] 目前,柔性导电材料的设计思路主要有三类:第一类是通过结构设计,将传统金属材料设计为可拉伸结构,例如将金、铂等金属电极设计成分形结构,从而用于柔性传感器件,这类结构具有优异的导电性,但是加工过程通常需要光刻、电子束沉积、反应离子刻蚀等微加工手段,操作复杂、成本高昂,不适宜用于大规模应用;第二类是以导电聚合物作为柔性电极材料,常用的导电聚合物有聚3-己基噻吩、聚苯胺、聚吡咯等,尽管导电聚合物兼具拉伸性和导电性,但是其在实际应用中存在导电性较差的问题,从而应用受限;第三类是将导电纳米材料与柔性基体材料通过一定方式结合来制备柔性导电材料,其中,导电纳米材料可选取碳纳米管或石墨烯等纳米碳材料,其种类丰富,可灵活选择;聚氨酯材料作为一种嵌段聚合物,具有高弹性、耐磨、耐候、耐油、耐脂等优良性能,而且产品多样、成型加工简单,被认为是一种优异的柔性基体材料;因此,将导电纳米材料与柔性基体材料复合具有方法简单、原材料灵活多样、易于集成等特点,是制备柔性导电材料的理想方法。

[0004] 基于碳纳米管的小尺寸效应和表面效应,其在制备复合材料的过程中易发生团聚,限制了其有效应用范围,因此,通常选择对其进行表面改性以改善碳纳米管与基体材料的界面性能,进而提高聚合物基纳米复合材料的力学性能,但是,该方法过程较为复杂,且改性后的碳纳米管原有特性减弱,对所制备的高含量的导电复合材料的导电性能改善较小,从而阻碍了其发展与应用。

[0005] 由此可见,为了在不损伤纳米碳材料表面性能的基础上赋予聚氨酯良好的导电性,急需开发一种增韧聚氨酯本体材料以提高聚氨酯与纳米碳材料的界面相容性的方法,制备兼具聚氨酯良好弹性与碳纳米管优异导电性的材料。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术中存在的不足,提供一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,该方法采用由聚氨酯的不良溶剂、N,N-二甲基甲酰胺和极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂配混的三元混合溶剂,使得未改性的纳米碳材料能够更好地均匀分散在聚氨酯溶液中,既保留纳米碳材料原有的特性,赋予聚氨酯良好的导电性,又提高聚氨酯与纳米碳材料的界面相容性,改善复合膜的力学性能,制备的柔性导电聚氨酯复合膜具有良好的力学性能和导电性能。

[0007] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:

[0008] 一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 溶剂配制:将聚氨酯的不良溶剂、N,N-二甲基甲酰胺和极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂进行混合,经机械搅拌均匀后配制成三元混合溶剂;

[0010] (2) 铸膜液配制:将聚氨酯预聚体和未改性的纳米碳材料置于步骤(1)配制的三元混合溶剂中,经机械搅拌均匀后真空脱泡,配制成聚氨酯铸膜液;

[0011] (3) 凝固浴配制:在室温下,将去离子水与醇类有机溶剂进行混合,搅拌均匀后配制成凝固浴;

[0012] (4) 铸膜液刮涂:将聚氨酯铸膜液用玻璃棒刮涂在模具上;

[0013] (5) 相转化成型及干燥处理:将含有聚氨酯铸膜液的模具立即浸入凝固浴中浸泡,取出后再置于干燥箱内进行热处理。

[0014] 进一步地,步骤(1)中所述聚氨酯的不良溶剂的质量分数为5%~45%;所述N,N-二甲基甲酰胺的质量分数为30%~90%;所述极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂的质量分数为5%~30%。

[0015] 进一步地,步骤(1)中所述聚氨酯的不良溶剂为甲苯或二甲苯中的一种或两种混合物;所述极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂为丙酮、二氧六环或四氢呋喃中的一种或多种混合物。

[0016] 进一步地,步骤(2)中所述铸膜液的固含量为15%。

[0017] 进一步地,步骤(2)中所述聚氨酯预聚体和未改性的纳米碳材料的质量分数比为90%:10%~70%:30%。

[0018] 进一步地,步骤(2)中所述聚氨酯预聚体为聚醚型聚氨酯预聚体或聚酯型聚氨酯预聚体或聚酯-聚醚型聚氨酯预聚体中的一种。

[0019] 进一步地,步骤(2)中所述纳米碳材料为石墨烯或碳纳米管中的一种。

[0020] 进一步地,步骤(2)中所述机械搅拌的搅拌温度为25℃,搅拌速率为1000r/min,搅拌时间为1.5h。

[0021] 进一步地,步骤(3)中所述去离子水与醇类有机溶剂的质量分数比为90%:10%;所述去离子水的导电率 $\leq 16\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ;所述醇类有机溶剂为1-丙醇或乙醇或1-丁醇或乙二醇中的一种。

[0022] 进一步地,步骤(5)中所述浸入凝固浴中的浸泡时间为2h;所述干燥箱内的温度为40℃;所述热处理的时间为24h。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0024] 1、本发明采用由聚氨酯的不良溶剂、N,N-二甲基甲酰胺和极性低于N,N-二甲基甲酰胺的溶剂配混的三元混合溶剂,相比于传统单一的良溶剂,纳米碳材料能够更好地均匀分散在聚氨酯溶液中,并提高聚氨酯与纳米碳材料的界面相容性,制备的柔性导电聚氨酯复合膜具有良好的力学性能和导电性能。

[0025] 2、本发明采用的三元混合溶剂中,聚氨酯的不良溶剂形成的亚稳态体系能够驱动聚氨酯分子链更加有序的排列,从而提高聚氨酯材料的强度、应变和韧性;在成膜过程中,聚氨酯分子链的自调整过程有利于聚氨酯与纳米碳材料间形成良好的界面结合力,提高聚氨酯与纳米碳材料的界面相容性,从而提高柔性导电聚氨酯复合材料的力学性能;

[0026] 3、本发明未对纳米碳材料进行表面改性,相比于传统的纳米碳材料表面改性增加复合材料界面性能的方法,本发明制备方法更简便,并能够更好地保留纳米碳材料原有的特性,使得聚氨酯复合膜具有更好的导电性能;并提高聚氨酯复合膜的韧性;

[0027] 4、本发明提供的柔性导电聚氨酯复合膜制备工艺简单,能够满足工业化大规模生产的需求,且制得的柔性导电聚氨酯复合膜韧性高、导电性好,在柔性导电材料领域具有广泛的应用前景。

### 具体实施方式

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明;应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明;除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0029] 以下具体实施方式中,通过测定力学性能和体积电阻率对本发明制得的柔性导电聚氨酯复合膜的性能进行说明。

[0030] 其中,力学性能包括拉伸强度、断裂伸长率和韧性,采用电子万能强力试验机进行测试,每个样品测量5次,取平均值。

[0031] 体积电阻率采用万用表进行测试,测试样品的体积电阻率的计算公式如下所示:

$$[0032] \quad \rho = \frac{R \cdot S}{L}$$

[0033] 式中: $\rho$ 为测试样品的体积电阻率,单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$ ;R为万用表读数,单位为 $\Omega$ ;S为测试样品的横截面面积,单位为 $\text{cm}^2$ ;L为测试样品的长度,单位为 $\text{cm}$ 。

#### [0034] 实施例1

[0035] 本实施例提供了一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,包括如下步骤:

[0036] (1) 溶剂配制:将质量分数比为5%:90%:5%的甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和二氧六环进行混合,经机械搅拌均匀后配制成三元混合溶剂;

[0037] (2) 铸膜液配制:将质量分数比为90%:10%的聚酯型聚氨酯预聚体和未改性的碳纳米管置于步骤(1)配制的三元混合溶剂中,其中聚醚型聚氨酯预聚体和未改性的碳纳米管混合物与三元混合溶剂的质量分数比为30%:70%,在25℃下以1000r/min的转速机械搅拌1.5h后真空脱泡,配制成聚氨酯铸膜液;

[0038] (3) 凝固浴配制:在室温下,将质量分数比为90%:10%的去离子水与1-丙醇进行混合,搅拌均匀后配制成凝固浴,其中,去离子水的导电率为 $16\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ;

[0039] (4) 铸膜液刮涂:将聚氨酯铸膜液用洁净的玻璃棒刮涂在聚四氟乙烯模具上;

[0040] (5) 相转化成型及干燥处理:将含有聚氨酯铸膜液的模具立即浸入凝固浴中浸泡2h后取出,再置于40℃干燥箱中热处理24h。

#### [0041] 实施例2~7

[0042] 实施例2~7提供了一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,与实施例1相比,不同之处在于改变了步骤(1)中甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和二氧六环的质量分数比,各实施例对应的具体质量分数比及其制得的柔性导电聚氨酯复合膜的力学性能和导电性能如表1所示。

[0043] 表1不同甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和二氧六环配比下所得复合膜的力学性能和导电性能

[0044]

实施例	甲苯、N, N-二甲基甲酰胺和二氧六环	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	韧性 (MJ/m <sup>3</sup> )	电阻率 (Ω·cm)
实施例 1	5% : 90% : 5%	7.48	1162	43.20	3.34×10 <sup>7</sup>
实施例 2	5% : 85% : 10%	7.73	1190	45.35	9.80×10 <sup>6</sup>
实施例 3	10% : 80% : 10%	10.94	1249	68.03	6.09×10 <sup>6</sup>
实施例 4	20% : 70% : 10%	13.30	1362	90.73	2.55×10 <sup>6</sup>
实施例 5	30% : 60% : 10%	17.01	1600	137.12	2.68×10 <sup>6</sup>
实施例 6	40% : 50% : 10%	18.41	1680	154.44	9.80×10 <sup>5</sup>
实施例 7	45% : 45% : 10%	18.00	1620	144.30	1.21×10 <sup>6</sup>

[0045] 由表1可以看出,采用不同配比的三元混合溶剂体系制备的柔性导电复合膜的力学性能和导电性能有较大差异,其中,随着甲苯含量的增加,制得复合膜的拉伸强度、断裂伸长率和韧性均呈现先增加后降低的趋势,制得复合膜的电阻率则呈现先降低后增加的趋势,因此,甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和二氧六环的最优质量分数比为实施例6对应的40% : 50% : 10%,其拉伸强度高达18.41MPa,断裂伸长率高达1680%。

[0046] 实施例8~11

[0047] 实施例8~11提供了一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,与实施例6相比,不同之处在于改变了三元混合溶剂中的溶剂种类,各溶剂间的质量分数比仍为40% : 50% : 10%,各实施例对应的具体溶剂组成及其制得的柔性导电聚氨酯复合膜的力学性能和导电性能如表2所示。

[0048] 表2不同溶剂组成下所得柔性导电聚氨酯复合膜的力学性能和导电性能

[0049]

实施例	不同三元溶剂组成 40% : 50% : 10%	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长 率 (%)	韧性 (MJ/m <sup>3</sup> )	电阻率 (Ω·cm)
实施例 8	甲苯、N, N-二甲 基甲酰胺和丙酮	17.79	1614	143.53	1.11×10 <sup>6</sup>
实施例 9	甲苯、N, N-二甲 基甲酰胺和四氢呋 喃	20.03	1900	190.85	1.05×10 <sup>5</sup>
实施例 10	二甲苯、N, N-二 甲基甲酰胺和丙酮	16.28	1593	129.02	1.98×10 <sup>6</sup>
实施例 11	二甲苯, N, N-二 甲基甲酰胺和四氢 呋喃	19.45	1789	173.25	3.73×10 <sup>5</sup>

[0050] 由表2可以看出,采用不同三元混合溶剂体系制备的柔性导电复合膜的力学性能和导电性能有较大差异,其中,极性较弱的溶剂的添加更有利于提高复合膜的力学性能和导电性能,因此,三元混合溶剂体系的最优组合为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃(40%:50%:10%),其所制得的柔性导电聚氨酯复合膜的拉伸强度高达20.03MPa,断裂伸长率高达1900%。

[0051] 实施例12~13

[0052] 实施例12~13提供了一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,与实施例9相比,不同之处在于改变了三元混合溶剂中甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃的质量分数比,实施例12和13对应的具体质量分数比及其制得的柔性导电聚氨酯复合膜的力学性能和导电性能如表3所示。

[0053] 表3不同甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃配比下所得复合膜的力学性能和导电性能

[0054]

实施例	甲苯、N, N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	韧性 (MJ/m <sup>3</sup> )	电阻率 (Ω·cm)
实施例 12	40% : 40% : 20%	18.90	1783	168.35	3.01×10 <sup>6</sup>
实施例 13	40% : 30% : 30%	16.38	1595	130.05	5.33×10 <sup>6</sup>

[0055] 由表3可以看出,与实施例9相比,增加三元混合溶剂中四氢呋喃的含量使得复合膜的力学性能和导电性能均有所降低。因此,下面的实施例仍选用四氢呋喃含量较低的实施例9中的三元溶剂配比,即甲苯、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃的质量分数比为40%:50%:10%。

[0056] 实施例14~15

[0057] 实施例14~15提供了一种柔性导电聚氨酯复合膜的制备方法,与实施例9相比,不同之处在于改变了步骤(2)中聚酯型聚氨酯预聚体和未改性的碳纳米管的质量分数比,实施例14和15对应的具体质量分数比及其制得的柔性导电聚氨酯复合膜的力学性能和导电性能如表4所示。

[0058] 表4不同聚酯型聚氨酯预聚体和未改性的碳纳米管配比下所得复合膜的力学性能和导电性能

[0059]

实施例	聚酯型聚氨酯预聚体和未改性的碳纳米管质量分数比	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	韧性 (MJ/m <sup>3</sup> )	电阻率 (Ω·cm)
实施例 14	80% : 20%	16.79	1453	121.93	7.36
实施例 15	70% : 30%	15.06	1190	89.07	0.70

[0060] 由表4可以看出,随着聚酯型聚氨酯预聚体和未改性的碳纳米管的质量分数比值的降低,复合膜的电阻率急剧降低,导电性有了很大改善,复合膜处于高导电区。同时,复合膜的力学性能虽然有一定程度的降低,但仍处于高强高韧范围内,能够满足实际应用的要求。

[0061] 以上所述,仅为本发明的说明实施例,并非对本发明任何形式上和实质上的限制,

应当指出,对于本技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,做出的若干改进和补充也应视为本发明的保护范围;同时,凡依据本发明的实质技术对上述实施例所做的任何等同变化的更改、修饰与演变,均仍属于本发明的保护范围。