

文章编号: 1007-4252(2025)02-0137-07 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0011 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0011

无基材、可拉伸、高柔韧电热膜的制备和性能研究

李 鹏, 郭学彬*, 张积财, 葛慧宪, 张 涛

(中纺新材料科技有限公司, 天津 301700)

摘要: 通过将导电填料添加到聚氨酯基体中, 本研究制备了一种新型的无基材、可拉伸、且具有高柔韧性的电热膜, 并对其结构特性、热稳定性、力学性能及老化性能等方面进行了研究。结果表明, 多孔结构的基体和均匀分布的导电填料构建了稳定的导电网络, 所得电热膜的导电性和力学性能得到了显著提升, 且表现出良好的热稳定性。导电填料含量在 10wt% 时, 电热膜实现了导电性能与力学性能的平衡, 并表现出优异的热响应特性; 而电热老化和紫外老化均会导致电热膜性能的退化。本研究所设计的具有优异的可拉伸性和柔韧性的电热膜, 为电热产品的开发提供了全新的思路。

关键词: 可拉伸; 高柔韧性; 电热膜; 力学性能; 老化测试

中图分类号: TQ32

文献标志码: A

Preparation and performance of base-free, stretchable and highly flexible electric heating films

LI Peng, GUO Xue-bin*, ZHANG Ji-cai, GE Hui-xian, ZHANG Tao

(CTA Hi-Tech Textiles Co., Ltd., Tianjin 301700, China)

Abstract: By incorporating conductive fillers into the polyurethane matrix, a novel substrate-free, stretchable, and highly flexible electric heating film was developed. Its structural characteristics, thermal stability, mechanical properties, and aging performance were investigated. The results showed that the porous structure of the matrix and the uniformly distributed conductive fillers formed a stable conductive network, significantly enhancing the conductivity and mechanical performance, while also exhibiting good thermal stability. When the conductive filler content was 10 wt%, the electric heating film achieved a balance between conductivity and mechanical properties, demonstrating excellent thermal response characteristics. Both electrical degradation and UV aging led to performance degradation of the electric heating film. The innovative design in this study of a highly stretchable and flexible electric heating film provides a new approach for the development of electric heating products.

Key words: stretchable; highly flexible; electric heating film; mechanical properties; aging tests

收稿日期: 2025-01-10; 修订日期: 2025-03-11

作者简介: 李 鹏 (1978—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为新材料研究 (E-mail: lipeng19@cta.gt.cn).

通信作者: 郭学彬 (1990—), 男, 工程师, 主要研究方向为新材料研究及应用 (E-mail: 980418100@qq.com).

0 引言

随着电发热材料应用范围的不断扩大,电热膜作为一种重要的电热转换元件,在电子设备、智能家居及新能源汽车等领域发挥着重要作用^[1-3]。电热膜通常由导电材料、基材和助剂等组成^[4],主要分为本征型和添加型^[5]。其中,碳基添加材料由于导电性能优异、成本低廉、热辐射特性良好等特点,成为当前电热材料领域的研究热点^[6-8]。随着电热产品应用领域的不断拓展,尤其是对电热膜柔韧性和力学性能要求的不断提高,现有的电热膜面临着越来越多的挑战^[9-10]。

目前,电热膜的研究主要集中在由导电层和基材构成的一体式复合电热膜^[11-14],这类电热膜的制备,是通过将导电浆料涂覆在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜或织物等基材上来实现的。该电热膜的导电层与基材之间的紧密结合有利于提高附着力和整体性能;但同时,这种紧密结合使得二者不可分离,从而也限制了膜的柔韧性和可加工性。此外,现有的电热膜缺乏足够的拉伸性,难以满足对柔韧性和拉伸强度要求较高的电加热领域的一些特殊应用需求。

针对上述问题,本研究提出了一种新型电热膜设计方案,通过将导电层与基材分离,实现了电热膜在多个方面的性能突破。该设计赋予电热膜优异的拉伸性和柔韧性,使其能够贴附于形状不规则的物体表面或内部,满足电加热应用的高要求。同时,导电层与基材的独立设计,使膜材料在加工和应用上更具灵活性,能够适应不同场景的需求,展现出更强的适应性。本研究制备的电热膜,未来有望广泛应用于智能穿戴、可弯曲电子设备等前沿技术领域,显著拓展电热膜的应用空间。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

实验所用的电热膜,是以导电填料和聚氨酯树脂为原料,经混合、固化而得到的。所用的导电填料为导电炭黑和片状石墨,炭黑呈球形颗粒,比表面积约为 500 m²/g;石墨则呈片状,厚度为 50-100 nm,边长为 10-30 μm,比表面积约为 70 m²/g。所用的电极双面导电铜箔,其厚度为 0.05,宽度为 10 mm。实验仪器如表 1 所示。

表 1 本研究所用的仪器设备型号及厂家

Table1 Models and manufacturers of the instrument in this study.

仪器设备名称	型号	生产厂家
三辊研磨机	SG250	秦皇岛市意诺化工机械有限公司
超声波清洗器	JPS-60A	深圳市得康科技有限公司
真空脱泡机	X01	中山市穗诚真空设备有限公司
手持式四探针测试仪	M-3	苏州晶格电子有限公司
扫描电子显微镜	JSM-6360	日本电子株式会社 (JEOL)
热重分析仪	STA409C/3/F	德国Netzsch公司
傅里叶红外光谱仪	Nicolet3700	赛默飞世尔科技公司
电子万能试验机	UTM4204X	深圳三思纵横科技股份有限公司
直流电源	MS1003D	苏州炎晶电子科技有限公司
手持热像仪	844	咏绎科技(上海)有限公司
紫外耐气候试验箱	HX/ZW-PP	上海慧夏仪器设备有限公司
通电测试装置	—	实验室自制

1.2 电热膜制备与表征

首先将炭黑和石墨按比例配制成复合导电填料,再与分散剂等助剂以及聚氨酯树脂等混合后,研磨成油墨,并经过超声波清洗器处理。混合后的溶液在真空环境下经过脱气处理,以避免气泡对复合材料的性能造成不利影响。将脱泡后的油墨浆料涂覆在离型膜上,并将铜箔贴合在膜的两侧以作为电极。先进行预烘干,再高温烘干固化,以确保复合膜的致密性。最后从离型膜上剥离固化后的复合膜,即得到电热膜,其厚度为 60 μm。

采用 JSM-6360 型扫描电子显微镜(SEM)观察电热膜的表面和断面形貌,并分析其微观结构。采用 STA409C/3/F 型热重分析仪测试电热膜的热稳定性;在测试过程中,在氮气环境下将样品以 10 °C/min

的升温速率加热至 600℃。采用 Nicolet3700 型傅里叶红外光谱仪对电热膜进行红外表征。

1.3 性能测试

1.3.1 力学性能测试

将电热膜裁剪成规格为 200 mm×50 mm 的条状试样,用电子万能试验机的夹具夹住试样两端(长度方向),进行拉伸测试;拉伸测试的速度为 100 mm/min。

1.3.2 发热性能测试

以有效发热尺寸为 200 mm×100 mm 的方形电热膜作为试样,使用 MS1003D 型直流电源(电压范围为 12~60 V)作为供电电源,通过手持热像仪测试电热膜的发热温度及均匀性。

同时,我们还评估了电热膜的功率密度。功率密度是指单位面积上电热膜所产生的功率,通常以每平方米瓦特数(W/m^2)来表示。功率密度计算公式为:功率密度 = 总功率 / 有效发热面积。

1.3.3 老化性能测试

电热膜的老化性能包括电热老化和紫外老化测试。电热老化测试是通过在电热膜电极两端施加电压,使样品持续通电发热,来模拟实际工作环境,从而评估膜材料在长期热效应作用下的性能稳定性与老化行为。紫外老化测试则是将电热膜放置于紫外线老化试验箱内,模拟室外露天环境下膜材料的性能变化及耐久性;在该测试过程中,设定辐照强度为 $1.0 \text{ W}/\text{m}^2$,并控制温度在 25-30℃ 范围内。在这两项老化测试中,使用电子万能试验机测量电热膜的力学性能,探究其在持续通电发热和紫外线照射下的性能变化。所有数据均采用三次重复测试并取平均值的方式进行处理,以确保每个实验结果的可靠性和准确性。

2 结果与讨论

2.1 电热膜表征

2.1.1 形貌表征

图 1 展示了导电填料含量 10wt% 的电热膜的表面(a、b)和断面(c、d)扫描电镜图。从 SEM 图像可以看出,导电填料在聚氨酯基体中分布相对均匀,颗粒间没有明显的团聚现象。在油墨浆料制备、涂覆和烘干固化等过程中,对其关键参数的严格控

制,有助于确保填料良好的分散性。均匀分布的填料与基体结合,形成了紧密的导电通道,并促进了导电网络的连续性,增强了其导电性能和热稳定性。这可能是由于炭黑的小粒径和高比表面积提供了更多的电子传输通道,石墨片状颗粒通过在基体中形成较长的导电路径,增强了膜的导电稳定性。片状石墨的面与面之间相互接触,提供了额外的导电通路,从而提高了膜的电导率。从膜断面结构中可以观察到,膜内部具有均匀分布的小孔结构,这与溶剂挥发和基体相分离过程密切相关。多孔结构通过增加材料的比表面积,提供了更多的三维导电路径,使得电流可以在多个方向上流动,这进一步增强了导电网络的稳定性,同时降低了膜的密度,有助于提高其柔性和韧性。炭黑和石墨填料在聚氨酯基体中的嵌入,促进了界面的良好结合,不仅提升了膜的力学性能,还增强了导电网络的长期稳定性。通过炭黑颗粒填充石墨片状颗粒间的空隙,这两种材料的优势在膜的表面和断面结构中得到了互补,二者的协同作用有助于形成更加稳定的导电网络,确保了膜在导电性、力学性能和耐老化性方面的综合优势。

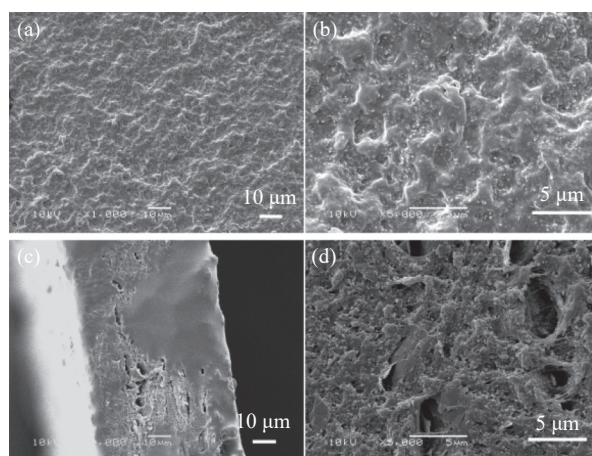


图 1 电热膜表面(a)×1000 倍、(b)×5000 倍及截面(c)×1000 倍、(d)×5000 倍 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the electric heating film surface at (a) ×1000 magnification and (b) ×5000 magnification, and the cross-section at (c) ×1000 magnification and (d) ×5000 magnification.

2.1.2 热失重分析(TGA)

图 2 显示了电热膜的热失重曲线。从图中看出,电热膜在 250℃ 以下具有良好的热稳定性,这可能归因于基体多孔结构和导电填料的协同作用。多孔结构中的导电填料均匀分布,增强了膜的结构

稳定性,有效抵抗了在低温下的分解趋势,这是与在 SEM 图中观察到的结果相一致的。当温度升高到 400℃ 时,电热膜重量迅速降低;这可能是由于在该温度下基体开始分解,分子链断裂并释放挥发性小分子,导致失重现象明显,同时伴随孔隙结构的坍塌。当温度达到 400℃ 以上,电热膜失重趋于缓和;这可能是因为导电填料部分的氧化延缓了解速率。炭黑和石墨颗粒在构建三维导电网络的同时,在高温条件下也能有效减少热量向聚氨酯基体的传递,起到一定的屏蔽和隔热作用,减缓热源对基体的直接影响,从而确保导电网络的连续性。导电填料分布的均匀性及其与基体的良好结合显著增强了膜的高温抗性,确保在高温环境下膜仍能保持较好的导电性能和结构稳定性。

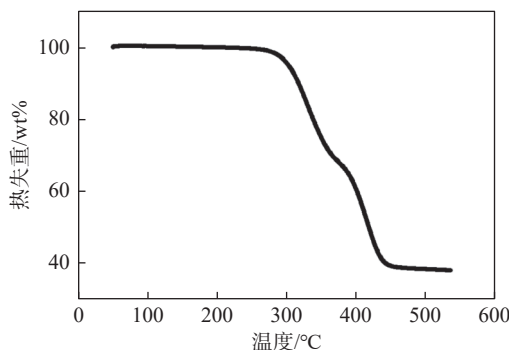


图2 电热膜的热失重曲线

Fig. 2 Thermal gravimetric analysis (TGA) curve of the electric heating film

2.2 性能研究

2.2.1 导电填料含量对膜力学性能和电阻的影响

图3展示了不同导电填料含量对电热膜力学性能的影响。从图中可以看出,随着导电填料含量的增加,膜的拉伸强度先增加后减少,而断裂伸长率则呈持续下降的趋势。当填料含量从 5wt% 增加到 10wt% 时,膜的拉伸强度由 18.7 MPa 升至 19.3 MPa,并在 10wt% 时达到最大值;这可能是由于导电填料起到了“补强”作用,这与马继盛等人^[15]的研究结论一致。而严冰等人^[9]在研究中指出,炭黑未能发挥补强作用,原因在于炭黑在聚氨酯泡沫中的分散不均匀。本研究中导电填料能增强材料性能的原因,可能是炭黑和石墨在聚合物基体中的均匀分散,有助于形成良好的界面结合,进而提高膜的拉伸强度和承载能力;此外,炭黑颗粒的高比

表面积增强了基体的支撑作用,石墨的片层结构有效提升了抗拉性能。而当填料含量逐步增加到 25wt% 时,拉伸强度下降至 14.7 MPa,膜的断裂伸长率继续降低,这可能是由于高填充量下炭黑颗粒易发生团聚,导致材料内部应力集中,而石墨片层的分散不均匀削弱了界面结合强度;同时,聚氨酯基体含量少,将导致膜材料层间界面作用变差^[16]。这几种因素的共同作用,促使材料表现出明显的脆化特征。

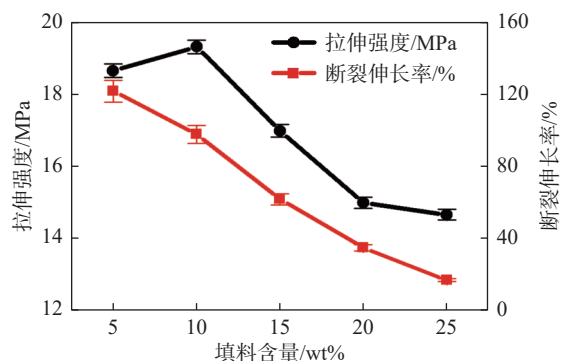


图3 不同导电填料含量的膜的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of the films with different contents of the conductive filler

图4为不同导电填料含量对电热膜电阻的影响。从图中可以看出,随着填料含量的增加,电阻逐渐降低。当填料含量为 5wt% 时,电阻较高,这可能是由于颗粒间距较大,导电网络尚未形成。随着填料含量的增加,导电颗粒开始形成贯通的网络结构,电阻显著下降。当填料含量进一步增加到 10wt% 以上时,导电网络趋于饱和,颗粒间的直接接触优化,电阻下降幅度趋于平缓。这说明,导电填料含量的增加有助于导电网络的形成和颗粒间

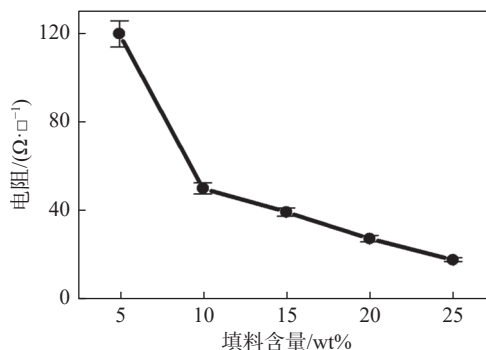


图4 膜的电阻随导电填料含量的变化

Fig. 4 Resistance of films as a function of conductive filler contents

接触的优化,从而导致电阻逐渐降低;但在接近饱和后,电阻下降的速率会有所减缓^[17-18]。

对电热膜的力学性能和电阻的对比表明,填料含量过低无法形成有效的导电网络,但过高的填料含量会导致力学性能的显著劣化。综合分析发现,填料含量在 10wt% 时实现了导电性能与力学性能之间的平衡,所以下测试、分析均在填料含量为 10wt% 的电热膜上进行。

2.2.2 通电电压对电热膜发热性能的影响

表 2 和图 5 描述了不同通电电压下电热膜功率密度和温度的变化。从图中可以看出,随着电压增加,电热膜温度随之升高,功率密度与温度表现出接近线性的相关性,体现出材料稳定的能量转化与热响应特性。功率密度从 $0\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加至 $2136\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$,电热膜的表面温度从 16°C 显著上升至 105°C ,且发热面比较均匀,显示出持续高效的发热性能。在低功率密度区间,温度上升较为平缓;而在高功率密度区间,温度上升速率显著加快,说明系统在高功率输入下具备更强的能量释放与传导能力。在测试过程中,温度和功率密度之间表现出良好的线性趋势,未出现热失稳或非线性偏离现象,表明电热膜材料中炭黑与石墨导电填料的均匀分布有效保障了热量的快速传递与分散,同时聚氨酯基体提供了良好的热稳定性和结构支撑。

表 2 不同通电电压对电热膜功率密度和温度的影响
Table2 Effects of different applied voltages on the power density and temperature variation of the electric heating film

电压 (V)	电流 (A)	功率密度($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	温度($^\circ\text{C}$)
0	0	0	16
12	0.245	147	24.8
24	0.5	600	48.6
36	0.7	1260	78
48	0.89	2136	105

2.2.3 电热老化对电热膜性能的影响

图 6 显示了在施加 24 V 电压的条件下,电热老化对电热膜性能的影响。可以看到,随着通电时间的延长,电热膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈下降趋势,膜表面温度从初始的 48°C 降至 46°C ,反映出力学性能、柔韧性和热性能的全面衰退。在通电初期(0-60 天),拉伸强度从 19.3 MPa 下降至 18.2

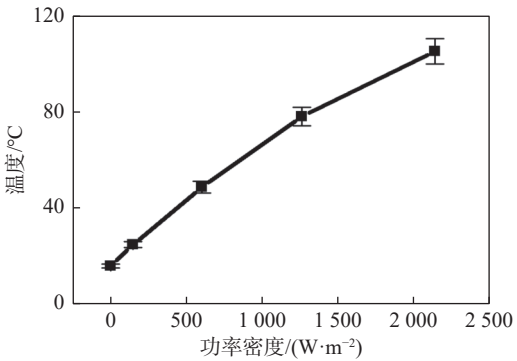


图 5 不同通电电压下,电热膜的温度变化随功率密度的变化
Fig. 5 Temperature variation with the power density of the electric heating film under different applied voltages.

MPa, 断裂伸长率由 98% 降至 84%,性能下降较为缓慢,表明聚氨酯基体中导电填料分布均匀,界面结合力仍能维持其整体力学性能。但在中后期(60-180 天),性能劣化加速,拉伸强度降至 15 MPa ,断裂伸长率显著降低至 52%,显示出柔韧性与强度的快速衰退,这可能是由于基体孔隙结构在长期加热过程中逐渐劣化,其应力释放能力和稳定性减弱,从而引发了材料的结构退化。此外,基体与导电填料的界面分离或结合力减弱等多个因素的共同作用,最终导致电热膜材料的力学性能下降。发热温度略微降低,表明导电网络局部受损,热传导路径受到削弱,这可能与基体分子链断裂和孔隙坍塌密切相关。

综上,电热膜在通电条件下性能的非线性衰退,是基体分子链降解、结构退化和导电网络受损等因素协同作用的结果。

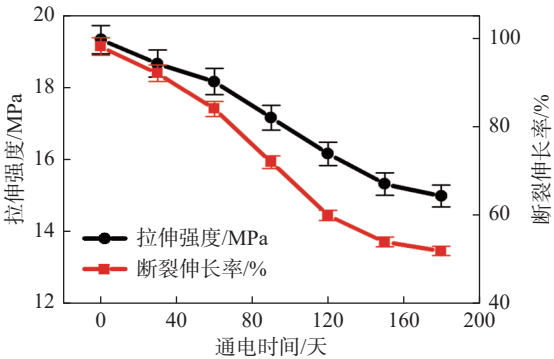


图 6 通电时间对电热膜老化性能的影响
Fig. 6 Effect of power-on time on the aging performance of the electric heating film

2.2.4 紫外老化对电热膜的性能影响

图 7 为紫外老化条件对电热膜力学性能的影响

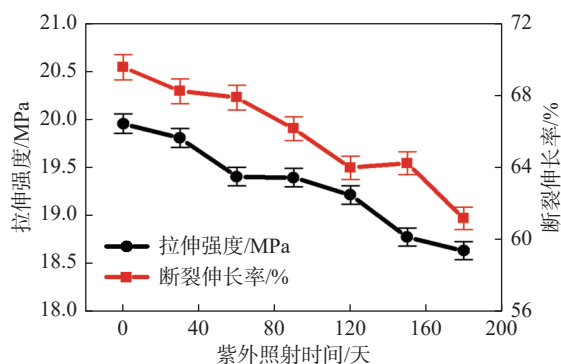


图7 紫外照射时间对电热膜老化性能的影响

Fig. 7 Effect of UV exposure time on the aging performance of the electric heating film

响。从图中可以看出,随着紫外照射时间的延长,电热膜的拉伸强度和断裂伸长率均出现阶段性下降的趋势,表明紫外光照射引发了电热膜的逐步老化和性能劣化。具体表现为电热膜的拉伸强度从20.0 MPa下降至18.6 MPa,断裂伸长率从69.6%快速下降至61.2%。这种性能衰退,可能来源于紫外光高能辐射引起的光氧化降解所导致的聚氨酯基体分子链断裂,使得长链转化为短链,进而显著降低了材料的柔韧性和延展性。

为进一步探讨电热膜在紫外老化前后的性能变化,对电热膜的红外光谱进行了对比分析,如图8所示。红外光谱数据表明,紫外照射前后电热膜的红外吸收峰变化较小,尤其在 1700 cm^{-1} (C=O伸缩振动)和 1600 cm^{-1} (石墨C=C振动)区域未观察到显著的变化。尽管紫外照射导致了电热膜力学性能下降,但其化学结构在红外光谱范围内未表现出显著的降解,尤其是聚氨酯基体中的C=O基团和石墨的氧化反应没有显现出显著变化。红外

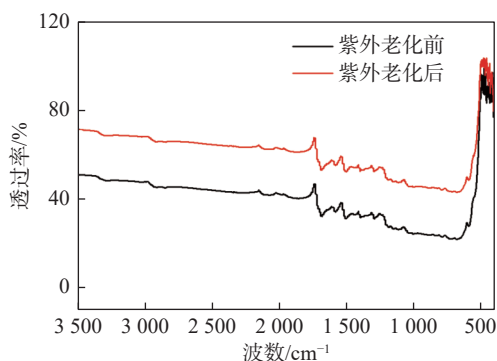


图8 电热膜在紫外老化前后的红外光谱对比

Fig. 8 Comparison of infrared spectra of heating film before and after UV aging

光谱中的轻微变化,可能是由于石墨表面的轻微氧化或表面结构发生的细微调整,但总体来看,电热膜的化学结构保持了相对稳定。尽管红外光谱未显示出明显的化学变化,推测电热膜在紫外老化条件下的力学性能劣化仍可能与以下因素相关:光氧化降解引发的聚氨酯基体分子链断裂、界面结合力的减弱、以及材料表面可能发生的微裂纹扩展。这些因素在现有文献和材料科学理论中常常被认为是聚合物材料紫外老化过程中力学性能下降的主要原因^[19-20]。紫外照射通过这些机制对材料的微观结构和界面特性产生影响,从而导致拉伸强度和断裂伸长率的显著衰退。

这些因素未能体现在红外光谱上的可能原因在于:紫外老化的降解作用主要发生在材料表面,且变化程度较小,未达到红外光谱的检测限;同时,紫外老化更容易引起微裂纹的扩展和界面结合力的降低,这类物理损伤不会直接改变分子官能团的特征吸收峰,因此难以在红外光谱中被检测到;此外,若分子链断裂后未生成新的可检测官能团,红外光谱的信号变化可能并不显著,这也使得降解过程难以通过红外光谱直接观察到。

3 结论

本研究系统分析了电热膜的结构特性、热稳定性及其在不同老化条件下的力学性能变化规律,得到如下结论:(1)多孔结构和导电填料的均匀分布构建了稳定的导电网络,增强了电热膜的导电性和力学性能;电热膜在 250°C 以下表现出良好的热稳定性,导电填料的屏蔽作用延缓了基体在高温下的分解。(2)性能研究表明,导电填料含量为10wt%时实现了强度与韧性的平衡,而过高的填料含量会导致性能劣化;电热膜在不同电压下表现出优异的热响应特性,功率密度与温度呈良好的线性关系。(3)电热老化与紫外老化均导致电热膜性能的退化,其中电热老化主要由于高温引起的降解,而紫外老化则可能由光氧化降解驱动,两者均削弱了导电网络的稳定性。

本研究所开发的电热膜在结构特性、热稳定性、力学性能及老化性能等方面表现出显著优势。该创新设计为电热产品的开发提供了新的方向,特别适用于对拉伸性和柔韧性有高需求的应用,展现出巨大的潜力和广阔的前景。

参考文献:

- [1] Azim S S, Satheesh A, Ramu K K, et al. Studies on graphite-based conductive paint coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(1): 1-4.
- [2] 张洪泉, 黄治俭, 武建华. 低温辐射电热膜行业及市场发展研究概况 [C]. 全国第十五届红外加热暨红外医学发展研讨会论文集. 福州: 中国光学学会红外与光电器件专业委员会等, 2015: 2.
- [3] 王立平. 柔性电热膜的研究与制作 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [4] Yabuki A, Okumura K, Fathona IW. Transparent conductive coatings of hot-pressed ITO nanoparticles on a plastic substrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 275-280.
- [5] 耿家钰. 碳系电热涂料的制备工艺及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [6] 徐秋红. 电热膜用碳系导电油墨的制备及其应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [7] 张团慧, 范萌琦, 王晋, 等. 导电材料的分类及其研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(10): 22-24.
- [8] Mazar Atabaki M, Kovacevic R. Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries[J]. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(2): 133-153.
- [9] 严冰, 邓剑如, 吴叔青. 炭黑/聚氨酯泡沫导电复合材料的开发 [J]. *化工新型材料*, 2002, 30(09): 26-29.
- [10] 谢炯. 基于超导炭黑的高分子电热膜制备与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [11] 李江. 自控温电热织物制备与性能研究 [D]. 江门: 五邑大学, 2016.
- [12] 盛诚杰. 柔性高分子基电热膜材料的制备与性能研究 [D]. 浙江: 浙江工业大学, 2017.
- [13] 赵维, 李玉红, 陈佑宁, 等. 导电涂料研究进展 [J]. *合成材料老化与应用*, 2020, 49(01): 103-106.
- [14] 陈书林. 可拉伸银导电膜的制备及其在纺织电子中的应用 [D]. 浙江: 浙江师范大学, 2020.
- [15] 马继盛, 漆宗能, 张树范. 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成、结构与性能 [J]. *高分子学报*, 2001(03): 325-328.
- [16] 雷振刚, 孙静, 朱永军, 等. 聚偏氟乙烯/钛酸钡高介电复合材料的制备 [J]. *塑料*, 2014, 43(06): 13-16+113.
- [17] Asare E, Evans J, Newton M, et al. Effect of particle size and shape on positive temperature coefficient (PTC) of conductive polymer composites (CPC) - a model study[J]. *Materials & Design*, 2016, 97: 459-463.
- [18] Chiu H T, Chiang T Y, Chang C Y, et al. Carbon black/polypyrrole/nitrile rubber conducting composites: Synergistic properties and compounding conductivity effect[J]. *E-Polymers*, 2011, 11(1): 412-427.
- [19] 路鹏程, 祖浩轩, 安俊龙, 等. 聚氨酯弹性体在不同环境条件下的老化性能 [J]. *复合材料学报*, 2025, 42(05): 2547-2556.
- [20] 孙斌. 聚氨酯材料的臭氧/紫外老化效应研究 [D]. 河北: 燕山大学, 2012.