

碳系水性电热油墨在柔性电发热器件中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.01.008

马晓花 高智勇

钱俊

武汉大学

印刷与包装系

湖北 武汉 430079

摘要: 制备了碳系水性电热油墨,通过丝网印制将其与金属条紧密相连制备柔性电发热器件。对柔性电发热器件性能的研究结果表明:在不同工作电压下,柔性电发热器件发热均匀稳定;通电电压越大,其饱和温度越高;面积越小,其饱和温度越高;折叠弯折近2000次后,其电阻变化率小于4%。因此该柔性电发热器件具有良好的电加热性能和优异的机械性能。

关键词: 碳系水性电热油墨;柔性电发热器件;发热性能;机械弯折性能

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)01-0053-07

引文格式: 马晓花,高智勇,钱俊.碳系水性电热油墨在柔性电发热器件中的应用[J].包装学报,2022,14(1):53-59.

1 研究背景

柔性电发热器件已用于家居取暖、电热供暖、日常保温等人们的日常生活中,在建筑采暖、发热纺织品、低温电热膜、生物医药等方面也有诸多应用。用金属丝通电发热的柔性电发热器件虽然有许多优点,但也存在金属丝易氧化、电阻变大等缺点。碳系材料因具有密度小、电热性能好、成本低的优点,是众多电热油墨的首选材料,且制成的电热器件具有安全、环保、抗氧化等特点。

当今,以导电油墨为主的印刷电子技术正逐渐改变传统电路板市场,研制电热性能稳定、寿命高的导电油墨,对制备柔性电发热器件具有非常重要的意义。导电油墨由导电填料、连接料、溶剂以及助剂等组成^[1-7]。导电填料是决定导电油墨导电性能的关键因素;连接料主要是将油墨中的导电填料相互连接形

成导电通路^[8];溶剂主要是将树脂溶解,并使其与导电填料充分混合,形成均匀的混合导电溶液体系^[9];助剂在油墨中的含量较少,可以提高油墨的应用性能^[10-18]。

现有的导电油墨大多存在成本高、导电性和稳定性差的问题,因而需要开发一种低成本、高导电且性能稳定的导电油墨。本研究选用碳系水性电热油墨,以聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)为基材制备柔性电发热器件,实现其发热功能,并对其性能进行测试。

2 实验

2.1 实验材料与仪器

1) 实验材料

石墨,固体含碳质量分数为99.9%,河南六工石墨有限公司;炭黑,东莞市灿煜化工有限公司;碳纳

收稿日期:2021-06-22

基金项目:湖北省非物质文化遗产研究中心(湖北美术学院)2021年度基金资助项目(FY-2021-15);湖北文化创意产业化设计研究中心开放基金资助重点项目(HBCY2101)

作者简介:马晓花(1995-),女,河北石家庄人,武汉大学硕士生,主要研究方向为柔性印刷电子,

E-mail: 894706848@qq.com

通信作者:钱俊(1971-),男,湖北孝感人,武汉大学教授,主要从事柔性印刷电子和新型包装印刷材料研究,

E-mail: qianjungreat@126.com

米管粉, 广州宏武材料科技有限公司; 分散剂, 德国昌化学材料有限公司; 消泡剂, DC-65, 武汉申试化工有限公司; 水性丙烯酸树脂, 武汉鸥易光电科技有限公司; 去离子水, 实验室用超纯水器自制。

2) 实验仪器

电子天平, FA1104N, 东阳市英衡智能设备有限公司; 搅拌器, D2010W, 常州德科仪器制造有限公司; 高速分散机, FS-400D, 杭州大卫科教仪器有限公司; 砂磨分散机, PT0.6L, 湖南省欧华科技有限公司; 旋转黏度计, BDJ-55, 上海平轩科学仪器有限公司; 数字万用表, 34410A, 安捷伦科技(中国)有限公司; 高温烘干箱, 9140A, 上海普索仪器有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S, 巩义市予华仪器有限公司; 超声波清洗器, KQ-50DE, 昆山市超声仪器有限公司; 扫描电子显微镜, QUANTA 200, FEI 公司; 透射电子显微镜, JEM-2100, JEOL 公司; 丝网印刷机, SYP6, 联合工程实业有限公司; 热重分析仪, TGA2/DSC3, Mettler-Toledo 集团; 红外热像仪, C5, 美国菲力尔公司; 接触角测量仪,

JC2000D, 北京中仪科信有限公司; 精密数显直流稳压稳流电源, CC&CV DC HP, 杭州虹谱光电科技有限公司。

2.2 碳系水性电热油墨的制备

以石墨、炭黑、碳纳米管为导电填料, 水为溶剂, 水性丙烯酸树脂为连接料, 消泡剂和分散剂为助剂, 经分散研磨制备出碳系水性电热油墨。碳系水性电热油墨的具体配方如表 1 所示, 制备流程如图 1 所示。

表 1 碳系水性电热油墨的配方

Table 1 Formulation of carbon-based water-based electric heating ink

成分	质量/g
石墨	44.00
炭黑	26.00
碳纳米管	3.75
水性丙烯酸树脂	35.50
分散剂	87.50
消泡剂	7.50
去离子水	300.00

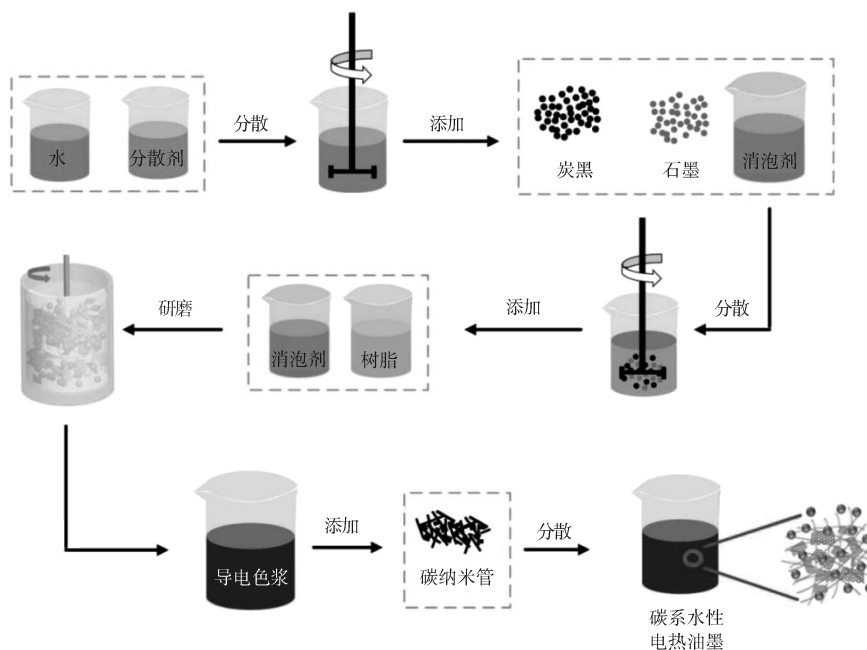


图 1 碳系水性电热油墨制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of carbon-based water-based electric heating ink

在室温 20℃ 条件下制备碳系水性电热油墨, 具体过程如下:

1) 将 87.50 g 分散剂和 300.00 g 去离子水, 在高速分散机中, 以 3400 r/min 转速混合 1 h。

2) 在上一步骤的混合物中, 继续添加 26.00 g 炭黑、44.00 g 石墨和 3.75 g 消泡剂, 第二次在高速分散机中, 以 3400 r/min 转速混合 1 h。

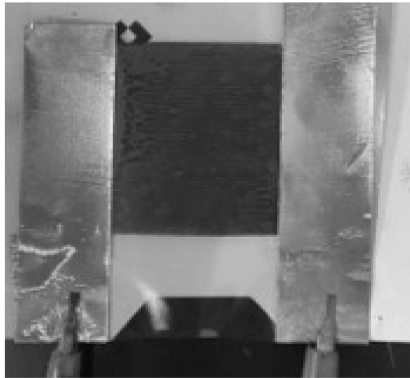
3) 在上一步骤的混合物中, 继续添加 3.75 g 消

泡剂和 35.50 g 树脂, 在砂磨分散机中以 1500 r/min 转速研磨 1 h, 最终配置成导电色浆。

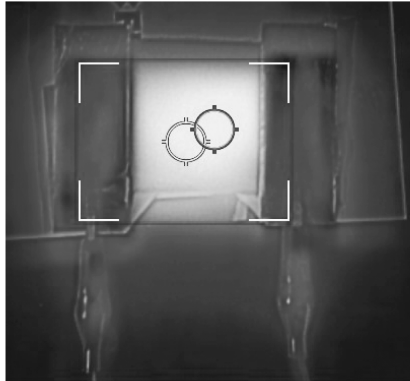
4) 在制备好的导电色浆中添加碳纳米管后, 在高速搅拌器中以 80 r/min 转速搅拌 30 min, 制备成碳系水性电热油墨。

2.3 柔性电发热器件的制备

以碳系水性电热油墨为涂料, 将设计好的导电路径通过丝网印刷印制在 PET 基材上, 通过外界电源的连接形成闭合的导电通路, 制备出柔性电发热器件。柔性电发热器件如图 2 所示。



a) 实体图



b) 红外摄像图

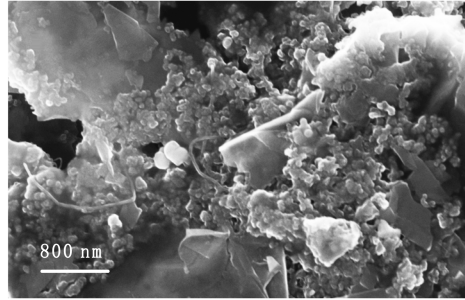
图 2 柔性电发热器件

Fig. 2 Flexible electric heating device

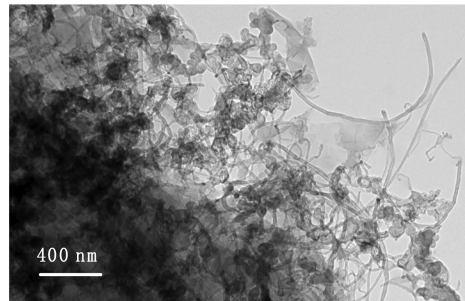
3 碳系水性电热油墨的电热形貌

碳系水性电热油墨的电热形貌如图 3 所示。从图 3a 的 SEM 图可以看出, 导电通路中含有碳纳米管、石墨和炭黑构成的导电涂层。从图 3b 的 TEM 图可以看出, 碳系水性电热油墨经过稀释分散后, 仍能清晰观察到碳纳米管穿插在导电填料中。由此可见, 树脂和碳纳米管等导电颗粒团聚构成导电通路。由于

碳纳米管具有优异的导电和传热性能, 因此添加碳纳米管的碳系水性电热油墨会有一定的传热效果。



a) SEM 图



b) TEM 图

图 3 碳系水性电热油墨的电热形貌

Fig. 3 Electrothermal topography of carbon-based water-based electric heating ink

4 柔性电发热器件的性能

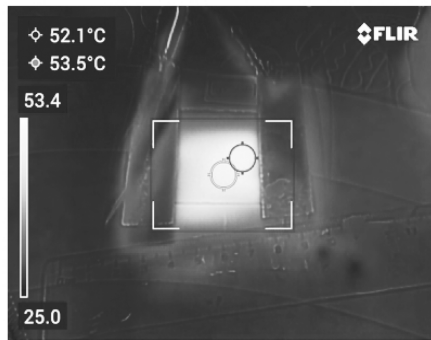
4.1 柔性电发热器件发热的均匀稳定性

将柔性电发热器件两端的铜质通电电极连接精密数显直流稳压稳流电源, 并设置为定压稳流, 依次施加 5, 10, 15 V 的电压, 当器件发热稳定时进行红外摄像图像记录, 结果如图 4 所示。

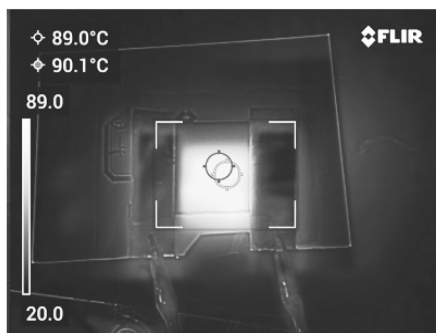
从图 4a 可以看出, 柔性电发热器件的最高温度为 53.5 °C, 器件中部的温度为 52.1 °C, 温度差为 1.4 °C, 表明该柔性电发热器件在 5 V 电压条件下的发热比较均匀。从图 4b 可以看出, 柔性电发热器件的最高温度为 90.1 °C, 器件中部的温度为 89.0 °C, 温度差为 1.1 °C, 表明该柔性电发热器件在 10 V 电压条件下的发热比 5 V 条件下的更均匀。从图 4c 可知, 柔性电发热器件的最高温度为 107 °C, 器件中部的温度为 106 °C, 温度差为 1 °C, 温度的变化范围小于 1%, 表明该柔性电发热器件在 15 V 电压条件下的发热均匀。

由此可知, 该柔性电发热器件在通电加热条件

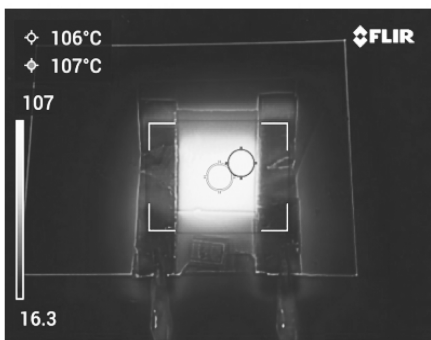
下, 发热均匀稳定。



a) 5 V 电压下



b) 10 V 电压下



c) 15 V 电压下

图4 柔性电发热器件加热的红外摄像图
Fig. 4 Infrared photograph of heating by flexible electric heating device

4.2 柔性电发热器件的发热性能与电压的关系

柔性电发热器件的发热性能与通电电压有密切关系, 不同大小的柔性电发热器件的发热温度与通电电压的关系曲线如图5所示。

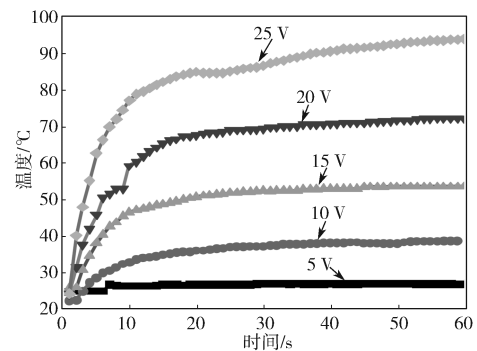
由图5可以看出, 随着通电电压的增大, 同面积的柔性电发热器件的发热效果越好, 温度越高, 这说明柔性电发热器件的电阻性能比较稳定。

当电压为5 V时, 柔性电发热器件的发热温度接

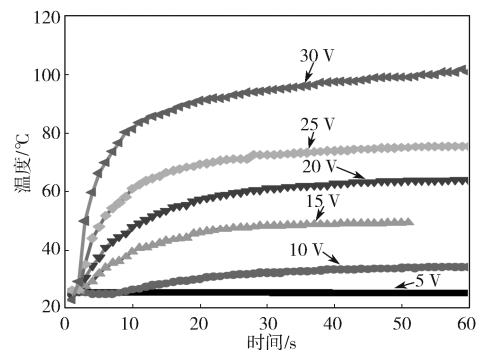
近于室温, 没有明显提升; 当电压大于5 V时, 柔性电发热器件的发热温度一般明显高于室温。

在电压等量增加的情况下, 柔性电发热器件的发热温度均在上升, 并逐渐稳定在某一温度值。

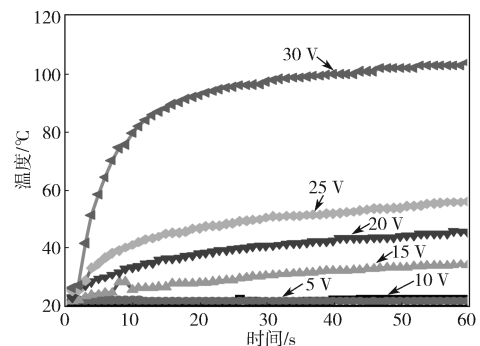
在相同电压下, 柔性电发热器件随着面积的减小其发热温度总体呈上升趋势。这是由于柔性电发热器件的发热模块为方形, 面积越小其制备的电阻就越小, 连接电源两极的距离越小, 通过电流的路径也越小, 发热效果越好。例如在25 V条件下, 5 cm × 5 cm的最高温度为92°C, 6 cm × 6 cm的最高温度为74°C, 7 cm × 7 cm的最高温度为50°C, 8 cm × 8 cm的最高温度为61°C。



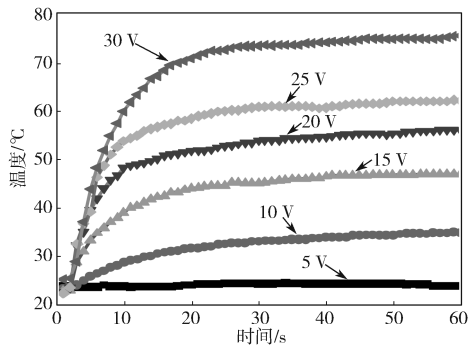
a) 大小为 5 cm × 5 cm



b) 大小为 6 cm × 6 cm



c) 大小为 7 cm × 7 cm



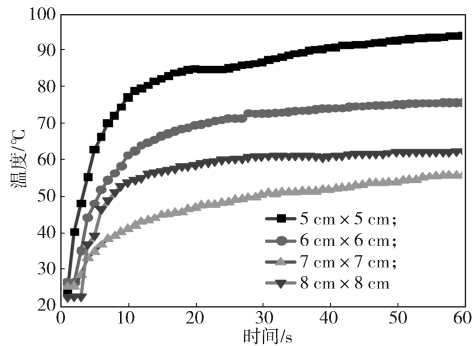
d) 大小为 $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$

图5 不同大小柔性电发热器件的发热温度与通电电压的关系曲线

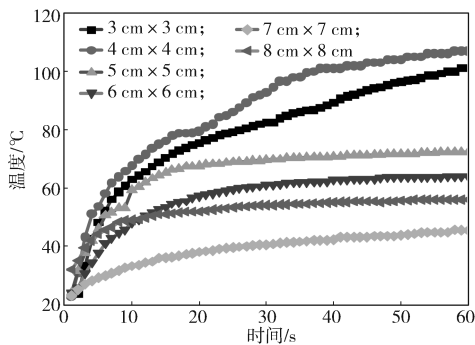
Fig. 5 The relationship curve between the heating temperature of flexible electric heating devices of different sizes and the electrified voltage

4.3 柔性电发热器件的发热性能与器件面积的关系

柔性电发热器件的发热性能与器件面积的大小有密切关系, 不同通电电压下柔性电发热器件的发热温度与器件面积的关系曲线如图6所示。



a) 电压为 25 V



b) 电压为 20 V

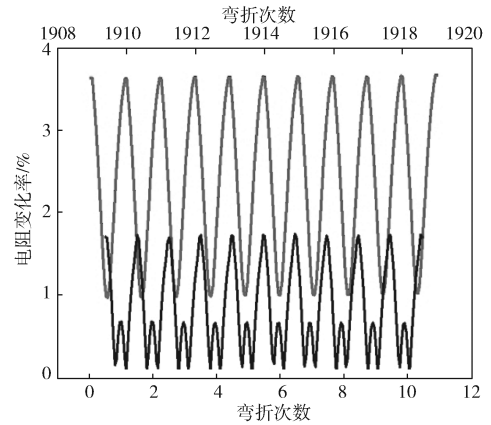
图6 柔性电发热器件的发热温度与器件面积的关系曲线

Fig. 6 The relationship curve between heating temperature of flexible electric heating device and device area

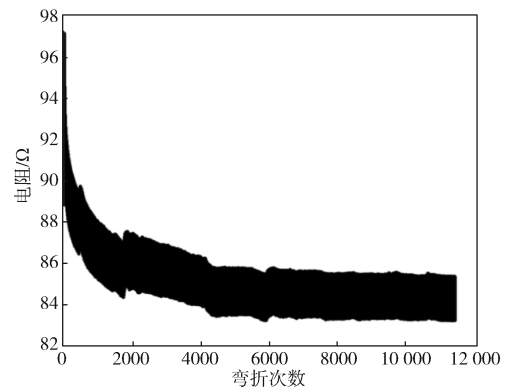
由图6可知, 当通电电压固定时, 随着柔性电发热器件的面积减小, 其发热温度大体呈上升趋势, 即发热效果越好。因为柔性电发热器件的面积越小其电阻值相对越小, 器件两极的距离也越小, 发热效果也就越好。

4.4 柔性电发热器件的机械弯折性能

将碳系水性电热油墨涂抹在PET基材上作为测试样品, 将样品固定在组装式机械折叠机的夹具上。实验时通过夹具两端左右移动来折叠样品, 并通过连接在夹具两端的安捷伦万用表用来实时记录样品在折叠过程中电阻的变化情况。通过观测电阻的变化情况, 分析多次折叠后碳系水性电热油墨的机械弯折稳定性。大小为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的柔性电发热器件的机械弯折性能测试结果如图7所示。



a) 机械弯折测试电阻变化率



b) 机械弯折测试电阻变化

图7 柔性电发热器件机械弯折性能测试结果

Fig. 7 Test results of mechanical bending property of flexible electric heating devices

由图7a可知, 柔性电发热器件弯折0~10次时, 电阻变化率为0~1.75%; 弯折1908~1920次时, 电阻

变化率为1%~3.6%。

由图7b可知,柔性电发热器件弯折4000次后电阻由97 Ω 降到83 Ω ,4000次后再继续弯折电阻处于稳定变化范围。

由此可见,该柔性电发热器件具有一定的耐折性,表明该碳系水性电热油墨与柔性基材具有良好的接触性,其抗弯折的机械性能优良。

5 结论

本研究制备了碳系水性电热油墨,并进一步制备了柔性电发热器件。借助红外摄像机对柔性电发热器件的电发热性能进行了表征,并利用组装式机械折叠机对柔性电发热器件的机械弯折性能进行了测试,可得如下结论:

1) 柔性电发热器件发热均匀稳定。

2) 在5~30 V电压范围内,通电电压越高其发热效果越好。

3) 柔性电发热器件面积越小,其发热效果越好。

4) 柔性电发热器件经机械弯折测试近2000次,其电阻变化率小于4%,说明该碳系水性电热油墨与基材具有良好的接触性,且具有稳定的弯折机械性能。

参考文献:

- [1] 王望,郭彦峰,孙振锋.碳系导电油墨填料的研究进展[J].化工进展,2015,34(12):4259-4264,4279. WANG Wang, GUO Yanfeng, SUN Zhenfeng. Research Progress of Carbon-Based Conductive Ink Fillers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(12): 4259-4264, 4279.
- [2] 曲一飞,王琪,戴红旗.用于柔性印刷电子中的石墨烯及其复合材料油墨的研究进展[J].功能材料,2020,51(11):11031-11041. QU Yifei, WANG Qi, DAI Hongqi. Research Progress of Graphene and Its Composite Ink Used in Flexible Printed Electronics[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(11): 11031-11041.
- [3] 王瑞娟.碳系导电油墨的制备及其丝网印刷电路应用研究[D].西安:西安理工大学,2015. WANG Ruijuan. Preparation of Carbon-Based Conductive Ink and Its Application in Screen Printed Circuit[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2015.
- [4] 张园.印刷电子用导电油墨的研究进展[J].化工新

型材料,2015,43(7):9-11.

ZHANG Yuan. Research Progress of Conductive Ink Applied in Printed Electronics[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(7): 9-11.

- [5] 马秀峰,李飞.导电油墨技术及其研究方向[J].中国印刷与包装研究,2010,2(6):9-14. MA Xiufeng, LI Fei. Conductive Ink Technology and Research Direction[J]. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(6): 9-14.
- [6] 王星然,王明昊,顿东星,等.聚合物/碳系填料发泡复合材料电磁屏蔽性能的研究进展[J].中国塑料,2020,34(10):110-118. WANG Xingran, WANG Minghao, DUN Dongxing, et al. Research Progress in Electromagnetic Shielding Performance of Polymer/Carbon Fillers Foaming Composites[J]. China Plastics, 2020, 34(10): 110-118.
- [7] 于利媛,杨丹,韦群桂,等.填充型高分子导热复合材料的研究进展[J].橡胶工业,2020,67(11):873-879. YU Liyuan, YANG Dan, WEI Qungui, et al. Research Progress of Thermally Conductive Filled Polymer Composites[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(11): 873-879.
- [8] 张熙民,任泽霖.传热学[M].4版.北京:中国建筑工业出版社,2002:24-80. ZHANG Ximin, REN Zelin. Heat Transfer[M]. 4th ed. Beijing: China Construction Industry Press, 2002: 24-80.
- [9] 刘美娜.碳、铜系导电油墨的导电机理及性能的研究[D].西安:西安理工大学,2002. LIU Meina. The Study of Conductive Mechanisms and Performance in Carbon & Copper Oil[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2002.
- [10] 李阳.浅析丝网印刷纳米银胶导电油墨[J].网印工业,2020(5):42-45. LI Yang. Analysis of Screen Printing Nano-Silver Glue Conductive Ink[J]. Screen Printing Industry, 2020(5): 42-45.
- [11] 王龙.线路板印刷用Cu纳米粒子的研究进展[J].包装工程,2009,30(9):111-113. WANG Long. Development Progress of Cu Nano-Particle for Printed Circuit Board[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(9): 111-113.
- [12] 枫林.导电油墨市场将稳步增长[J].广东印刷,2020(5):1. FENG Lin. The Conductive Ink Market will Grow Steadily[J]. Guangdong Printing, 2020(5): 1.
- [13] 王曼.印刷电子产品的应用市场[J].印刷杂志,

- 2020(2): 18–21.
- WANG Man. Booming Markets of Printed Electronics[J]. Printing Field, 2020(2): 18–21.
- [14] 潘光华, 李云, 李彬胜, 等. 导电油墨在包装防伪印刷中的应用研究 [J]. 包装工程, 2012, 33(17): 130–132, 147.
- PAN Guanghua, LI Yun, LI Binsheng, et al. Application Research on Electrically Conductive Ink for Anti-Counterfeit Package Printing[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(17): 130–132, 147.
- [15] 张诗浩. 基于聚噻吩 / 导电炭黑原位聚合导电油墨的制备及在包装防伪中的应用 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2019.
- ZHANG Shihao. Preparation of Conductive Ink Based on PEDOT/CB In-Situ Polymerization and Its Application in Packaging Anti-Counterfeiting[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2019.
- [16] BECHEVETD, VUONG T P, TEDJINI S. Design and Measurements of Antennas for RFID, Made by Conductive Ink on Plastics[C]//2005 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium. Washington: IEEE, 2005: 345–348.
- [17] SHIN H, LIU X Y, LACELLE T, et al. Mechanistic Insight into Bis(Amino) Copper Formate Thermochemistry for Conductive Molecular Ink Design[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(29): 33039–33049.
- [18] DU T H, TANG C L, XING B, et al. Conductive Ink Prepared by Microwave Method: Effect of Silver Content on the Pattern Conductivity[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(1): 231–237.

(责任编辑: 邓光辉)

Application of Carbon-Based Water-Based Electric Heating Ink in Flexible Electric Heating Devices

MA Xiaohua, GAO Zhiyong, QIAN Jun

(Department of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Carbon-based electric heating ink was prepared and closely connected with metal strips by screen printing to prepare flexible electric heating devices. Under different working voltages, the flexible electric heating device heats uniformly and stably; the greater the energizing voltage of the flexible electric heating device, the higher its saturation temperature; the smaller the area of the flexible electric heating device, the higher its saturation temperature. After the flexible electric heating device was folded and bent nearly 2000 times, its resistance change rate was less than 4%. Comprehensive test results show that the flexible electric heating device has good electric heating performance and excellent mechanical properties.

Keywords: carbon-based water-based electric heating ink; flexible electric heating device; heating performance; mechanical bending property