

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201791877 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.07.31

(51) Int. Cl. H05B 3/34 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.08.23

(54) ОТДЕЛАННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОПРОВОЛОКОЙ НАГРЕВАЕМЫЕ ТКАНИ

(31) 2015/10587

(32) 2015.08.26

(33) TR

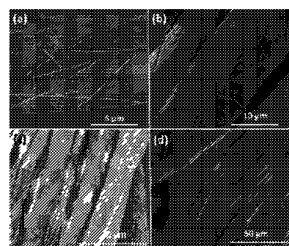
(86) PCT/TR2016/050302

(87) WO 2017/034497 2017.03.02

(71)(72) Заявитель и изобретатель:
УНАЛАН ХЮСНЮ ЭМРАХ;
ДОГАНАЙ ДОГА; ДЖОШКУН
ШАХИН (TR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к получению на тканях посредством способа погружения трехмерного покрытия из серебряных нанопроволок, которое позволяет ткани дышать, не ограничивает ее гибкость или ее использование, и может нагреваться при подаче на него напряжения. Кроме того, это покрытие также позволяет тканям быть бактерицидными и огнезащитными.



A1

201791877

201791877

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-544869ЕА/072

ОТДЕЛАННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОПРОВОЛОКОЙ НАГРЕВАЕМЫЕ ТКАНИ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к отделке из серебряных нанопроволок в качестве трехмерного покрытия на текстиле, наносимого способом погружения, причем это покрытие является воздухопроницаемым, не ограничивает гибкость или использование ткани, является нагреваемым с помощью прикладываемого к нему напряжения, огнезащитным и бактерицидным.

ОПИСАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ

Ранее предпринимались попытки разработать ткани с нагревателями с использованием нескольких различных подходов. Среди них системы, которые используют резистивные нагреватели, являются широко известными и коммерчески доступными. В качестве примера можно привести электрические одеяла. Однако резистивные нагреватели приводят к очень высокому расходу мощности благодаря их высокому сопротивлению. Эти нагреватели являются очень тяжелыми для малых и портативных приложений. Поскольку они работают от электрической сети, они подвергают потребителя риску удара током.

Другим типом нагреваемой ткани являются тканевые нагреватели на основе тонкой полупроводниковой пленки. В таких нагревателях ткань полностью покрывается тонкой пленкой, которая ограничивает воздухопроницаемость ткани. Кроме того, структура тонкой пленки ограничивает гибкость ткани; следовательно ее адаптация к носимым технологиям является ограниченной.

Наконец, были разработаны тканевые нагреватели с покрытием из углеродных нанотрубок. Эффективность нагрева нагреваемых тканей с углеродными нанотрубками является очень низкой. Увеличение их тепловой эффективности может быть достигнуто только при использовании большого количества нанотрубок. Однако это отрицательно влияет как на стоимость, так и на воздухопроницаемость ткани.

Что касается известного состояния этой методики, имеются публикации и патентные документы, подобные упомянутому

изобретению.

Американский патент № 2011/0285019 A1 относится к производству прозрачных и проводящих материалов посредством металлических нанопроволок. Рассматриваемый патент идентифицирует, что металлические нанопроволоки осаждаются на подложки различными способами, и получаемая сетевая структура позволяет этим покрытиям быть прозрачными для видимого света и электропроводящими. Наиболее распространенным применением серебряных нанопроволок является изготовление прозрачных и проводящих электродов. Получаемые таким образом прозрачные и проводящие тонкие пленки разрабатываются как альтернатива материалу оксида индия-олова (ITO), который обычно используется в этой области. Использование прозрачных и проводящих тонких пленок из серебряной нанопроволоки было продемонстрировано в лаборатории во многих прототипах электронных устройств, таких как органические солнечные элементы, органические светодиоды и фотодетекторы.

Публикация Po-Chun Hsu et al. «Personal Thermal Management By Metallic Nanowire-Coated Textile», Nano Letters (DOI:10.1021/nl5036572) в основном относится к обратному отражению инфракрасных лучей, испускаемых человеческим телом, посредством точного управления плотностью серебряной нанопроволоки и пространственным распределением волокна используемых тканей. В конце этого исследования демонстрируется, что ткани с покрытием из серебряной нанопроволоки и углеродных нанотрубок могут нагреваться при подаче на них напряжения. Однако самая высокая получаемая при этом температура составляет около 50°C. Эта температура будет недостаточной при использовании с учетом необходимых изоляционных материалов, используемых при изготовлении конечного продукта.

В той же самой публикации также исследованы бактерицидные свойства отделанной серебряной нанопроволокой ткани относительно бактерий *Escherichia coli*. Хотя проверка на единственный тип бактерий является предпочтительным способом в бактерицидных тестах, ее одной недостаточно для идентификации

бактерицидной эффективности используемого текстиля.

Американский патент № 8424119 В2 демонстрирует отражение инфракрасного света, излучаемого человеческим телом, с помощью небольших круглых тонких металлических пленок, позволяющее сохранить температуру. Однако поскольку между этими тонкими пленками нет связи, они не могут нагреваться с помощью напряжения.

Патентный документ WO2011116469 А1 предлагает наносить углеродные нанотрубки на поверхности текстиля, и таким образом отражать инфракрасный свет, излучаемый человеческим телом. Однако главным недостатком таких исследований является слабое повышение температуры, которое будет составлять всего лишь несколько градусов в случае обратного отражения.

В американском патенте № 2010/0118868 А1 смесь углеродных нанотрубок/частиц металла используется для нагрева рулевого колеса транспортного средства за счет механизма «нагрева джоулевым теплом». Этот материал показал медленную реакцию и низкую тепловую эффективность.

В патентном документе WO2005027580 А1 проводящие стальные волокна связывались с текстильными волокнами во время переплетения ткани. Полученный таким образом нагреватель работал на переменном токе от электрической сети. Это с одной стороны ограничивает мобильные приложения, а с другой - создает угрозу здоровью потребителя.

В патенте EP28016558 А1 на поверхностях ткани были созданы узоры из углеродных нанотрубок и карбидов переходных металлов. Тепло, образующееся от солнечного света, передается всей ткани посредством углеродных нанотрубок. В этом способе на солнечном свете за 20 мин может быть получено увеличение температуры всего лишь на 10°C.

В патенте EP2525625 А нагреваемый текстиль был изготовлен путем нанесения на текстиль полупроводниковых смол. Однако эти смолы полностью покрывали поверхность текстиля и ограничивали воздухопроницаемость ткани. Это также ограничивало гибкость ткани.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Цель изобретенной отделанной металлической нанопроволокой нагреваемой ткани заключается в том, чтобы получить нагреваемую ткань с помощью металлических нанопроволочных нагревающих материалов в качестве покрытия, которое не ограничивает воздухопроницаемость, гибкость и использование ткани, достигает желаемых переменных в зависимости от области применения температур при низких приложенных напряжениях (максимально 60°C для носимых продуктов) за несколько минут, может выдерживать эту постоянную температуру в течение желаемого периода времени; охлаждается обратно до комнатной температуры при снятии напряжения и обратимо нагревается до той же самой температуры при повторной подаче напряжения; а также является бактерицидным и огнезащитным продуктом.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Чертежи, которые показывают результаты экспериментов, относящихся к отделанной металлической нанопроволокой нагреваемой ткани, разработанной в настоящем изобретении, определяются следующим образом:

Фиг. 1 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа (SEM) с различными увеличениями волокон ткани, покрытых серебряными нанопроволоками.

Фиг. 2 – Профиль нагрева отделанной серебряной нанопроволокой хлопковой ткани при различных напряжениях. Фиг. 3 – Профиль нагрева отделанной серебряной нанопроволокой хлопковой ткани, подвергнутой 10 повторяющимся циклам нагревания/охлаждения при прикладывании напряжения 3 В.

Таблица 1 – Результаты измерения адгезии микроорганизмов *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Bacillus cereus* (*B. cereus*), *Candida albicans* (*C. albicans*) на чистом хлопке и на отделанных серебряной нанопроволокой хлопковых тканях.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к получению на тканях посредством способа нанесения покрытия методом погружения

трехмерного покрытия из серебряных нанопроволок, которое позволяет ткани дышать, не ограничивает ее гибкость или ее использование, и может нагреваться при подаче на него напряжения. Трехмерная проводимость получается за счет отделки серебряной нанопроволокой благодаря вязаной структуре тканевого материала.

В дополнение к серебряным нанопроволокам для изготовления нагреваемых тканей также могут использоваться другие металлические нанопроволоки, такие как нанопроволоки из золота, меди, платины, никеля и смеси меди и никеля. Кроме того, отделанные металлической нанопроволокой нагреваемые ткани в дополнение к исследованному в настоящем изобретении нанесению покрытия методом погружения также могут быть изготовлены с помощью нанесения покрытия распылением, поливом и центрифугированием.

В этом исследовании используется высокая удельная электро- и теплопроводность металлических материалов. Кроме того, когда эти материалы производятся в форме нанопроволоки и наносятся на ткани, используется плотность нанопроволоки в диапазоне от 0,05 мг/см² до 50 мг/см², что позволяет сохранять гибкость тканей. Низкое потребление энергии является одним из самых важных преимуществ отделанных металлической нанопроволокой нагреваемых тканей как с точки зрения стоимости их использования, так и с точки зрения охраны здоровья. Кроме того, работа этих устройств от портативных батарей обеспечивает их удобное использование в мобильных приложениях.

Отделанные металлической нанопроволокой нагреваемые ткани имеют очень широкую область применений. Среди них могут быть упомянуты нагреваемые подушки, сиденья, подстилки, ковры, занавески, простыни, свитера, коврики, аноракки, рубашки, брюки, обувь, ботинки, жакеты, перчатки, футболки, шарфы, рулевые колеса, одеяла, портативные нагреватели, стеганые одеяла, матрасы, нижнее белье, носки и корсеты. Для различных приложений требуются различные температуры.

Нанесение серебряных нанопроволок на поверхности ткани выполняется способом погружения и сушки. Исходная ткань (любой

вид вязаной или невязаной ткани из хлопка, шелка, шерсти или синтетики или из их смесей) погружается в содержащий серебряную нанопроволоку раствор этанола и выдерживается приблизительно 10 с, затем ткань удаляется и сушится при температуре около 60°C для быстрого испарения этанола. Плотность нанопроволоки на ткани увеличивается путем повторения этого процесса погружения, выдержки и сушки. В конце процесса погружения, выдержки и сушки получается ткань, отделанная серебряными нанопроволоками. Вместо этого раствора, в который погружается исходная ткань, могут также использоваться растворы, приготовленные с нанопроволоками из таких металлов, как золото, медь, платина, никель и сплав меди и никеля, в спирте, ацетоне или органических растворителях.

Нанесение серебряных нанопроволок на поверхности ткани способом погружения контролируется посредством сканирующей электронной микроскопии (SEM). Изображение SEM, показывающее отделанные серебряной нанопроволокой волокна ткани, показано на Фиг. 1. Как видно из этого изображения, серебряные нанопроволоки находятся на волокнах ткани в очень однородной форме и обеспечивают трехмерную проводимость за счет своих контактов друг с другом. Покрытия с низким сопротивлением могут быть получены благодаря высокой проводимости серебряных нанопроволок. Эти полученные покрытия могут нагреваться под воздействием низких приложенных напряжений (постоянного тока).

Предусматривается, что при различных условиях окружающей среды могут возникать различные температурные требования. Температура, требуемая для приложений, находящихся в прямом контакте с кожей, таких как носки и нижнее белье, должна составлять 30–35°C. Однако если такая ткань используется как внутренняя подкладка продаваемых перчаток, обуви и пальто, тогда потребуются более высокие температуры. В этом случае достаточной будет температура 40–50°C. Еще более высокие температуры могут понадобиться для нагревателей, используемых в автомобильных сиденьях. Причина этого заключается в том, что ткань не находится в прямом контакте с кожей благодаря другим элементам, которые составляют сиденье и одежду на теле водителя.

Хлопковые ткани были отделаны серебряными нанопроволоками посредством нанесения покрытия методом погружения, электрические контакты были напечатаны с помощью серебряной пасты на обоих концах ткани, после чего исследовалось поведение при нагреве под различными напряжениями. Изменения температуры наблюдались в диапазоне напряжений 0,5 В – 15 В. Как четко видно на Фиг. 2, температура увеличивалась до 30°C при напряжении 1 В, до 50°C при напряжении 3 В, до 100°C при напряжении 5 В и до 150°C при напряжении 7 В. Здесь соотношение температуры и напряжения зависит от плотности нанопроволоки на единицу площади. Эти температуры могут быть сохранены постоянными при условии сохранения подачи напряжения. Температура в диапазоне 30-150°C получается при приложенных напряжениях в диапазоне 1-7 В. Эти результаты показывают, что нагреваемые ткани могут использоваться в различных приложениях.

Для того, чтобы быть подходящими для случайного и мобильного использования, нагреватели должны иметь высокую эффективность и потреблять малую мощность. Измеренная мощность, потребляемая изготовленными тканями при приложенных напряжениях 1, 3, 5 и 7 В, составила 0,15, 0,77, 2,1 и 3,92 Вт, соответственно. Потребляемая мощность в диапазоне напряжения 1-7 В находится в диапазоне 0,1-10 Вт, в частности в диапазоне 0,15-3,92 Вт. Эти значения являются намного более низкими, чем соответствующие значения для продуктов, имеющих на рынке.

Возможность многократного использования нагреваемых тканей является важной особенностью. График, приведенный на Фиг. 3, показывает, что эффективность нагрева отделанной серебряной нанопроволокой ткани не изменяется после 10 использований. Как видно на Фиг. 3, напряжение величиной 3 В прикладывается к отделанным серебряной нанопроволокой тканям в течение 10 мин, затем ткань легко возвращается обратно к комнатной температуре, когда напряжение снимается, и опять возвращается к той же самой температуре при повторном прикладывании того же самого напряжения. Эта операция повторяется последовательно 10 раз. Как достигаемая температура, так и время отклика/восстановления

остаются постоянными. Нагревание и охлаждение здесь могут быть повторены несколько раз.

Эффекты и эффективность антибактериального ингибирования исходной и отделанной серебряной нанопроволокой тканей размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ с плотностью нанопроволоки в диапазоне $0,05 \text{ мг/см}^2$ – 50 мг/см^2 были протестированы с бактериями с различными структурами клеточных стенок, и уникальный тип грибов *Candida albicans* (*C. albicans*) был исследован с помощью теста диффузии в агар-агаре. С этой целью бактерии *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) с грамположительной стенкой клетки, *Escherichia coli* (*E. coli*) с граммотрицательной стенкой клетки, грамположительные *Bacillus cereus* (*B. cereus*) со спорами, а также разновидности *C. albicans* в качестве условно-патогенного грибка, обнаруживаемые в естественной флоре организма, были проверены на их антибактериальную эффективность с помощью обычных микробиологических методик. Кроме того, для того, чтобы исследовать способность к адгезии микроорганизмов на изготовленных материалах, суспензии бактерий и плесени, приготовленные с концентрацией $1,5 \times 10^8 \text{ КОЕ/мл}$ и спектрофотометрическим образом определенной оптической плотностью (OD) $0,600450 \text{ нм}$, были помещены на ткани в равных количествах (100–500 мкл) и оставлены в инкубаторе на 4 час при температуре 37°C . Затем они были дважды промыты буферизованной фосфатом водой и разбавлены деионизированной стерильной водой с некоторыми степенями разбавления (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3}), и для каждого микроорганизма они были посеяны на отдельных бактериальных газонах в равных количествах (100 мкл) и культивировались при температуре 37°C в аэробных условиях в течение одной ночи. В конце инкубационного периода колонии микроорганизмов, произведенных на бактериальных газонах, были подсчитаны и это количество было переведено в единицы КОЕ/мл с учетом их степени разбавления.

Отделанные металлической нанопроволокой антибактериальные ткани имеют очень широкую область применений. Среди них могут быть упомянуты подушки, сиденья, подстилки, ковры, занавески,

простыни, свитера, коврики, анораки, рубашки, брюки, обувь, ботинки, жакеты, перчатки, футболки, шарфы, одеяла, портативные нагреватели, стеганные одеяла, матрасы, различное нижнее белье, носки и корсеты.

Пределный кислородный индекс (LOI) исходной и отделанной серебряной нанопроволокой ткани с плотностью нанопроволоки в диапазоне $0,05 \text{ мг/см}^2$ – 50 мг/см^2 измерялся на образцах размером $5 \times 15 \text{ см}^2$ с использованием стандартного метода, определенного в стандарте ASTM D2863-08. В результате этого измерения было найдено, что LOI исходной ткани равен 18,5, в то время как LOI отделанных серебряной нанопроволокой тканей с различными плотностями нанопроволоки составляют от 18,6 до 29.

Отделанные металлической нанопроволокой ткани с высокой огнестойкостью имеют очень широкую область применений. В частности они могут использоваться в качестве защитных тканей. Среди них могут быть упомянуты автомобильные сиденья, подушки, сиденья, подстилки, ковры, занавески, простыни, свитера, коврики, анораки, рубашки, брюки, обувь, ботинки, жакеты, перчатки, футболки, шарфы, одеяла, портативные нагреватели, стеганные одеяла, матрасы, различное нижнее белье, носки и корсеты.

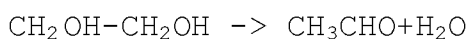
Синтез и способы очистки серебряных нанопроволок, используемых в качестве материала покрытия для отделанных металлической нанопроволокой нагреваемых тканей, описываются следующим образом.

Синтез серебряных нанопроволок

Серебряные нанопроволоки синтезируются с использованием способа многоатомного спирта. В способе многоатомного спирта азотнокислое серебро (AgNO_3 99,5%) используется в качестве источника серебра, поливинилпирролидон (PVP, молекулярная масса=55000) используется в качестве стабилизирующего полимера, и этиленгликоль (EG) используется как в качестве растворителя, так и в качестве восстановителя. В этом способе 10 мл раствора EG готовят путем растворения 500 мг PVP и 7 мг хлорида натрия, и этот раствор нагревают до 170°C . Тем временем готовят 5 мл

раствора EG с растворением 100 мг нитрата серебра, и этот раствор добавляют по каплям в первый раствор при 170°C.

Как только начинается капельное добавление, наночастицы серебра образуют ядро, и по мере продолжения добавления наночастицы растут однонаправлено (посредством PVP) и образуют серебряные нанопроволоки. Серебряные наночастицы, которые не образуют нанопроволоки, также растут и создают нежелательные побочные продукты. Формирование серебряной нанопроволоки реализуется в результате следующих реакций:



Формирование наночастиц и нанопроволоки может контролироваться посредством изменения цвета раствора. Необходимая для синтеза температура была получена посредством присоединенной к ванне из силиконового масла нагревательной плитки. Как уже было сказано, раствор PVP в этиленгликоле нагревается до желаемой температуры, и в него по каплям добавляется раствор азотнокислого серебра в этиленгликоле. Шприцевой насос используется для точного контроля при добавлении по каплям. В типичном синтезе скорость подачи раствора азотнокислого серебра в этиленгликоле составляет 5 мл/час. Когда капельное добавление завершено, раствор оставляется при той же самой температуре на 30 мин, а затем охлаждается до комнатной температуры.

Очистка серебряных нанопроволок

После синтеза серебряных нанопроволок необходима их очистка. Целью этой очистки является отделение этиленгликоля, стабилизирующего полимера и частиц, описанных как побочные продукты, которые производятся во время синтеза. Очистка выполняется посредством центрифуги. Сначала раствор для синтеза разбавляется ацетоном в соотношении 1/4, а затем центрифугируется при 7000 об/мин в течение 20 мин. Этот процесс повторяется дважды. Затем полученные нанопроволоки снова разбавляются этанолом в соотношении 1/4 и центрифугируются при 7000 об/мин в течение 20 мин. В завершение полученные серебряные

нанопроволоки диспергируются в этаноле, а затем используются для покрытия и характеристики.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Отделанные металлической нанопроволокой нагреваемая ткань, отличающаяся тем, что она содержит металлический нанопроволочный материал с плотностью в диапазоне $0,05 \text{ мг/см}^2$ – 50 мг/см^2 на единицу площади, может быть нагрета до диапазона температур 30°C – 150°C при подаче на них напряжения в диапазоне $0,5 \text{ В}$ – 15 В , и потребляет мощность в диапазоне $0,1$ – 10 Вт при подаче на нее напряжения в диапазоне $0,5 \text{ В}$ – 15 В .

2. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что потребляемая мощность при подаче на нее напряжения в диапазоне 1 В – 7 В составляет $0,15 \text{ Вт}$ – $3,92 \text{ Вт}$.

3. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что она является бактерицидной.

4. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что ее предельный кислородный индекс находится в диапазоне от $18,6$ до 29 .

5. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что материал металлической нанопроволоки является серебром, золотом, платиной, медью, никелем или смесью меди и никеля.

6. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что она содержит трехмерный нанопроволочный материал, нанесенный способом погружения, распыления или центрифугирования.

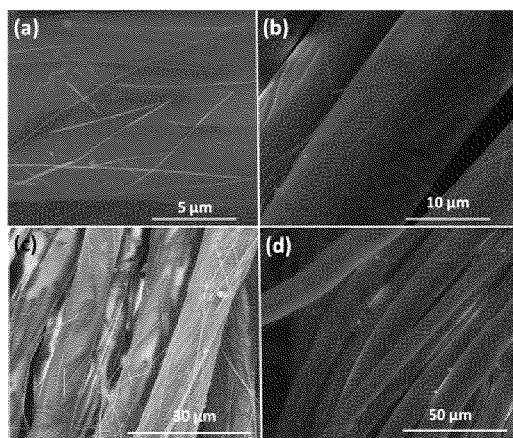
7. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что ткань является вязаной или невязаной.

8. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что ткань является хлопком, шелком, шерстью, синтетикой или их смесью.

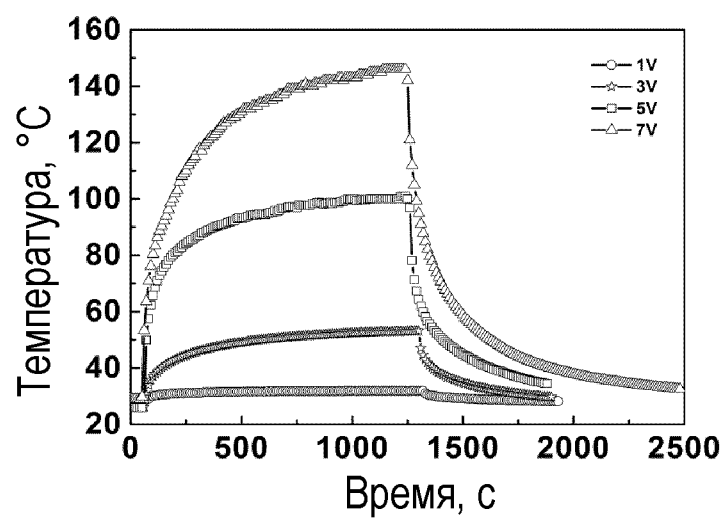
9. Отделанная металлической нанопроволокой нагреваемая ткань по п. 1, отличающаяся тем, что она представляет собой подушки, сиденья, подстилки, ковры, занавески, простыни, свитера, коврики, анораки, рубашки, брюки, обувь, ботинки,

жакеты, перчатки, футболки, шарфы, рулевые колеса, одеяла, стеганные одеяла, матрасы, нижнее белье, носки и корсеты.

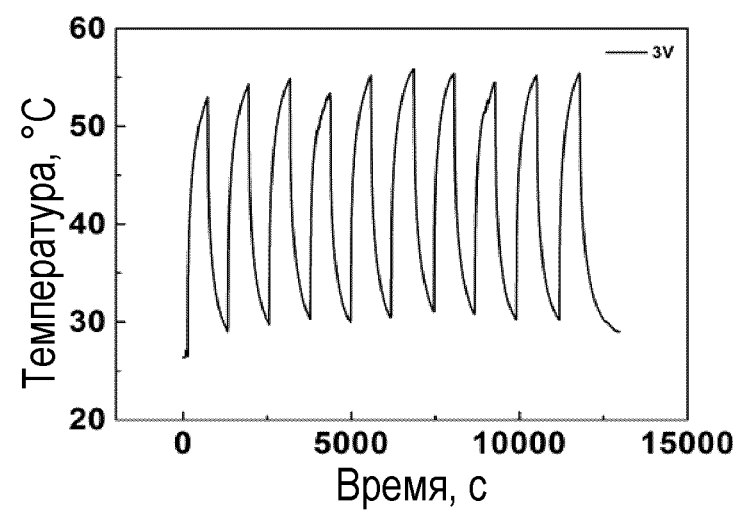
По доверенности



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3

	Начальная концентрация <i>S. aureus</i> : $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл	Начальная концентрация <i>E. coli</i> : $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл	Начальная концентрация <i>B. cereus</i> : $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл	Начальная концентрация <i>C. albicans</i> : $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл
Хлопковая ткань	1.75×10^6	1.82×10^6	1.2×10^2	74
Ткань, покрытая серебряными нанопроволоками	0	0	0	0

Таблица 1