



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105074073 B

(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201480013000.3

C01B 32/158(2017.01)

(22)申请日 2014.03.07

D06M 11/50(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

D06M 11/54(2006.01)

申请公布号 CN 105074073 A

D06M 11/55(2006.01)

(43)申请公布日 2015.11.18

D06M 11/74(2006.01)

(30)优先权数据

D06M 11/84(2006.01)

61/774788 2013.03.08 US

D06M 13/07(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

D06M 13/256(2006.01)

2015.09.08

D06M 13/52(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

D06M 13/525(2006.01)

PCT/US2014/022097 2014.03.07

D06M 23/08(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

B82Y 30/00(2011.01)

W02014/138683 EN 2014.09.12

B82Y 40/00(2011.01)

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

(56)对比文件

地址 美国特拉华州威尔明顿

US 2009/075545 A1, 2009.03.19, 说明书第

[0002]、[0005]、[0008]、[0030]、[0031]、

[0036]、[0038]—[0049]、[0058]段. (续)

(72)发明人 W.F.克诺夫

审查员 邓洪

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.

D04H 1/4242(2012.01)

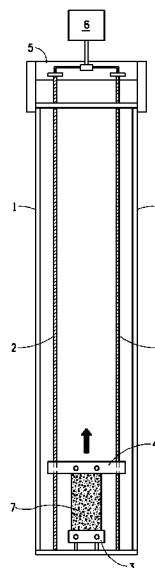
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

使非织造片材中的碳纳米管偶联并对齐的方法以及由此形成的对齐的片材

(57)摘要

使碳纳米管在非织造片材中偶联并对齐,如通过由拉伸片材所引起的破坏应变所测量,其利用偶联剂诸如三苯甲烷和优选的液体稀释剂诸如氯磺酸或硫酸。成型的非织造片材具有如由广角X-射线衍射所确定的不大于20°的半峰全宽。



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

US 2010/0227155 A1, 2010.09.09, 说明书第[0003]、[0056]、[0058]、[0065]、[0117]段, 图2、图8.

CN 101910481 A, 2010.12.08, 说明书具体

实施方式, 图3.

WO 2013/016678 A1, 2013.01.31, 说明书第[0041]、[0100]、[0102]段, 图1B.

WO 2012/177975 A1, 2012.12.27, 全文.

1. 一种使非织造片材中的碳纳米管对齐的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 提供碳纳米管的非织造片材,其具有不对齐的纳米管,
 - (b) 使所述碳纳米管的非织造片材与偶联剂接触以实现相邻碳纳米管之间的机械偶联,
 - (c) 拉伸具有机械偶联的碳纳米管的非织造片材以赋予:
 - (i) 碳纳米管之间的应力,以及
 - (ii) 在拉伸所述非织造片材的方向上的个体纳米管的对齐。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(b)中采用稀释液。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述稀释液为氯磺酸、硫酸、甲磺酸或过硫酸铵在硫酸中的溶液。
4. 一种含有对齐的碳纳米管的非织造片材,所述片材具有由使用具有0.1542nm波长的Cu K α 辐射的广角X-射线衍射所确定的不大于20°的半峰全宽,其中非织造片材垂直于射线束安装,其中所述非织造片材包含具有至少两个芳族部分的芳族富电子分子。
5. 权利要求4的含有对齐的碳纳米管的非织造片材,所述片材具有由使用具有0.1542nm波长的Cu K α 辐射的广角X-射线衍射所确定的不大于10°的半峰全宽,其中非织造片材垂直于射线束安装。
6. 权利要求5的含有对齐的碳纳米管的非织造片材,所述片材具有由使用具有0.1542nm波长的Cu K α 辐射的广角X-射线衍射所确定的不大于5°的半峰全宽,其中非织造片材垂直于射线束安装。
7. 权利要求4-6中任一项的含有对齐的碳纳米管的非织造片材,其中该具有至少两个芳族部分的芳族富电子分子选自二苯基苯、三苯甲烷、三苯基苯、聚苯乙烯和苯并菲。

使非织造片材中的碳纳米管偶联并对齐的方法以及由此形成的对齐的片材

技术领域

[0001] 本发明涉及使非织造片材中的碳纳米管偶联并对齐的方法。另外,本发明涉及含有对齐的碳纳米管的成型的非织造片材。

背景技术

[0002] 已进行了相当大的努力以由碳纳米管形成具有商业适用性的可用制品。由此类制品可在理论上获得增强的机械强度、电特性或热特性。

[0003] Smalley等人,2006年10月24日公布的美国专利7,125,502公开了对齐的单壁碳纳米管的纤维以及制备此类纤维的方法。

[0004] Nevoigt等人,2009年3月19日公布的美国专利公布2009/0075545公开了通过使用包括溶剂和表面活性剂的化学品使非织造物与纱线或非织造片材对齐。

[0005] Liang等人,2009年11月12日公布的美国专利公布2009/0280324公开了制备纳米级纤维膜的预浸料坯的方法,其中纤维用树脂浸渍,之后进行B阶段固化树脂。

[0006] Pasquali等人,2011年5月12日公开的美国专利公布2011/0110843公开了对齐的碳纳米管,其采用碳纳米管的超强酸溶液的挤出,之后除去超强酸溶剂。

[0007] 对于含有改善的纳米管的制品存在需要,其中发生改善的纳米管的对齐。一种此类制品呈片材的形式。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种使非织造片材中的碳纳米管对齐的方法,所述方法包括以下步骤:

[0009] (a) 提供碳纳米管的非织造片材,其具有不对齐的纳米管,

[0010] (b) 使碳纳米管的非织造片材与偶联剂接触以实现相邻碳纳米管之间的机械偶联,

[0011] (c) 拉伸具有机械偶联的碳纳米管的非织造片材以赋予:

[0012] (i) 碳纳米管之间的应力,以及

[0013] (ii) 在拉伸所述非织造片材的方向上的个体纳米管的对齐。

[0014] 在优选的模式中,采用稀释液与偶联剂。

[0015] 另外,本发明涉及含有对齐的碳纳米管的非织造片材,如通过广角X-射线衍射所获得的半峰全宽 (FWHM) 值所证实的那样。

具体实施方式

[0016] 原料为具有非对齐的纳米管的碳纳米管的非织造片材。合适的片材由Nanocomp Technologies, Inc制备。

[0017] 为了获得碳纳米管的对齐,必要的是使非织造片材与偶联剂接触以实现相邻碳纳

米管之间的机械偶联,以及使得纳米管的至少一部分对齐。

[0018] 已知,碳纳米管的非织造片材的对齐增加导致增加的机械强度。本测试通过破坏应变来测量机械强度的这种增加,破坏应变继而与对齐相关联,即增加纳米管的对齐。

[0019] 如本文所定义,术语“偶联剂”通过称为测试方法A的测试程序来确定。另选的测试程序被称为测试方法B。

[0020] 测试方法A

[0021] 部分I

[0022] 碳纳米管的非织造片材初始用过量氯磺酸均匀地润湿。然后,将经润湿的非织造片材拉伸直至其破裂。记录初始长度和最终长度,并且采用以下公式计算破裂应变:

[0023] 破裂应变 = (最终长度 - 初始长度) / 初始长度 × 100。

[0024] 部分IIA

[0025] 碳纳米管的另一种非织造片材初始用与潜在偶联剂组合的过量氯磺酸润湿并接触。氯磺酸和潜在偶联剂以按重量计99比1的比率存在。将经润湿和接触的非织造片材拉伸直至其破裂。

[0026] 记录初始长度和最终长度,并且采用以下公式如前所述计算破裂应变:

[0027] 破裂应变 = (最终长度 - 初始长度) / 初始长度 × 100。

[0028] (在部分I和部分II的测试程序中,包括应变率和温度在内的所有变量均相同。部分I和部分II之间的区别是缺少或存在偶联剂。)

[0029] 采用以下公式比较部分I和部分II的结果:

$$\text{改善百分比} = \frac{\text{破裂应变部分 II} - \text{破裂应变部分 I}}{\text{破裂应变部分 I}} \times 100$$

[0030]

破裂应变部分 I

[0031] 部分IIB

[0032] 按照与部分IIA相同的程序,不同的是氯磺酸和潜在偶联剂以按重量计99.9比0.1的比率存在。

[0033] 部分IIC

[0034] 按照与部分IIA相同的程序,不同的是氯磺酸和潜在偶联剂以按重量计90比10的比率存在。

[0035] 测试方法B

[0036] 另选的测试方法与测试方法A相同,不同的是用硫酸取代氯磺酸。硫酸和潜在偶联剂以99比1(测试方法B部分IIA)、99.9比0.1(测试方法B部分IIB)以及90比10(测试方法B部分IIC)的比率存在。

[0037] 以与测试方法A相同的方式比较结果,即

$$\text{改善百分比} = \frac{\text{破裂应变部分 II} - \text{破裂应变部分 I}}{\text{破裂应变部分 I}} \times 100$$

[0038]

破裂应变部分 I

[0039] 在测试方法A和测试方法B的比率中的至少一个的情况下,至少10%的改善是必要的以符合“偶联剂”的定义。优选地,由于偶联剂改善将为至少20%,还更优选至少30%。

[0040] 偶联剂的示例包括具有富电子分子(芳族)的那些,所述富电子分子(芳族)具有至少两个芳族部分。示例包括二苯基苯、三苯甲烷、三苯基苯、聚苯乙烯以及苯并菲。其它示例

包括对富电子表面具有强亲和力的非芳族聚硅烷和蛋白质,诸如Fulcrum SP材料的SP1蛋白质。

[0041] 稀释液

[0042] 在本发明的优选实施例中,稀释液将与偶联剂一起使用。稀释液允许控制相邻碳纳米管之间的偶联度,使得碳纳米管相对于彼此移动并有利于碳纳米管的对齐。因此,使用稀释液是高度优选的。在没有稀释液的情况下对非织造片材的拉伸操作需要更加小心。

[0043] 稀释液允许使用小于100%的偶联剂。偶联剂的稀释是有利的,因为可控制偶联剂的量以提供最佳结果。例示性地,稀释液防止形成过多量的妨碍对齐的偶联的纳米管。

[0044] 稀释液和偶联剂的量可在宽范围内变化,其示例以按重量计1:99至99.9:0.1的比率存在。较窄范围的比率为1:10至10:1。

[0045] 稀释液有利于相邻的偶联纳米管的移动,这是由于在拉伸步骤中施加的应力。因此,稀释液用作增加此类移动的润滑剂。

[0046] 因为稀释液允许控制相邻碳纳米管之间的偶联度并帮助碳纳米管在非织造片材中移动,所以结果是碳纳米管在非织造片材中对齐。

[0047] 稀释液的选择可在宽范围内变化。可用的稀释液包括强酸,其具有使富电子碳纳米管壁质子化的能力。具体示例包括氯磺酸、硫酸、甲磺酸和过硫酸铵在硫酸中的溶液。

[0048] 装置

[0049] 进行测试方法A和测试方法B的合适的装置示出在图中。外部载体1包括两个平行的螺杆2。固定式夹具3和移动式夹具4固定样本,所述样本为非织造碳纳米管的片材。轴承5(附接到电机或手动曲柄6)使得螺杆旋转,由此移动的夹具向样本施加应力。过量应力造成破损。另选的装置公开于Lashmore美国专利2009/0075545中。

[0050] 对齐情况下的碳纳米管的非织造片材

[0051] 碳纳米管的对齐的非织造片材将具有通过广角X-射线衍射所获得的(FWHM)值。(FWHM)值将不大于20°,优选地不大于10°并且甚至更优选地不大于5°。

[0052] 确定(FWHM)值的测试工序如下:

[0053] (FWHM)值使用广角X-射线衍射来确定,其使用Cu K α 辐射(波长=0.1542nm),其中非织造片材垂直于射线束安装。赤道反射的方位角强度扫描的半峰全宽(FWHM)值在2 θ =25°的区域中出现。

[0054] 具有对齐的碳纳米管的非织造片材具有其中需要以下特性中的至少一个的用途:增强的机械强度、电应用和热应用。一种用途是在轻质防护背心中以耐受射弹诸如子弹的穿透。

[0055] 实例

[0056] 为进一步说明本发明,提供以下假想实例。

[0057] 含有无规取向的碳纳米管的起始非织造片材由Nanocomp Technologies, Inc. (Merrimack, N.H) 生产。片材的基重为20克/平方米。

[0058] 从非织造片材中切割样本,并用过量偶联剂三苯甲烷和氯磺酸的稀释液润湿(以1:99的偶联剂与氯磺酸的重量比)。

[0059] 在28°C的温度下使偶联剂和稀释液完全润湿非织造片材5分钟,其中过量液体通过重力排出。

- [0060] 在如图所示的拉伸框中将经润湿的非织造片材拉伸至其初始长度的1.5倍。
- [0061] 从拉伸框中取出经拉伸的非织造片材,用水洗涤以除去偶联剂和稀释液,并在110℃下干燥12小时。
- [0062] 通过如上所示的X-射线衍射确定取向的量。
- [0063] 获得不大于20°的非织造片材中的(FWHM)值。

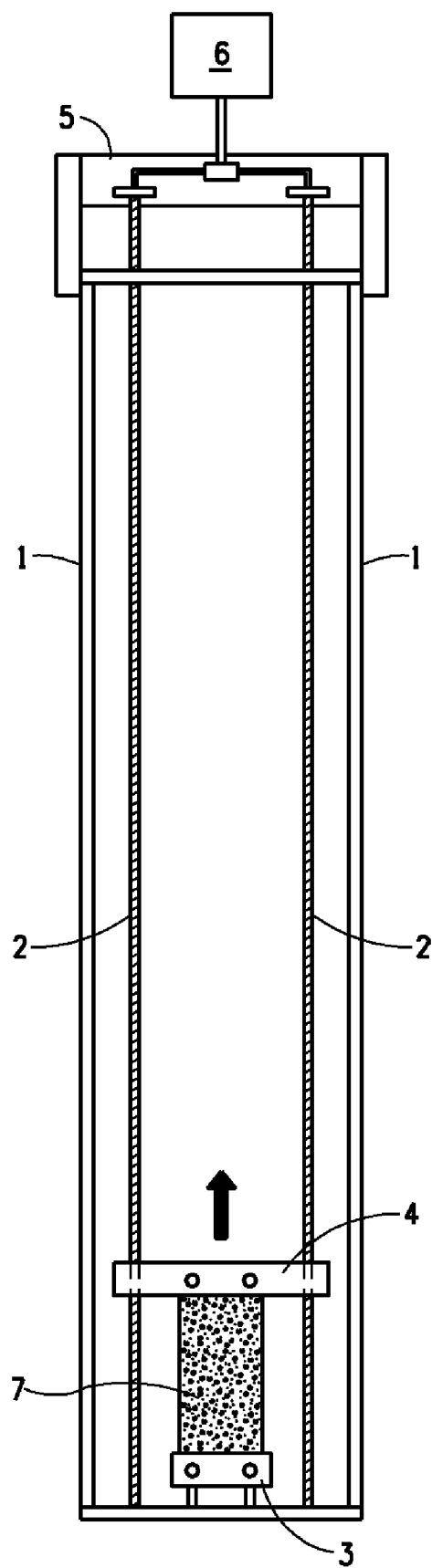


图 1