(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119053735 A
(43)申请公布日 2024.11.29

(21)申请号 202380034354.5
(22)申请日 2023.03.29
(30)优先权数据
2022-072377 2022.04.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/012782 2023.03.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/210248 JA 2023.11.02
(71)申请人 琳得科株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 萩原佳明
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 杨薇
(51)Int.Cl.
D02G 3/26(2006.01)
C01B 32/168(2006.01)
D01F 9/127(2006.01)
D02G 3/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

碳纳米管加捻纱的制造方法

(57)摘要

一种碳纳米管加捻纱的制造方法,该方法具备:从碳纳米管森林的端部以片状拉出碳纳米管,得到碳纳米管片的工序;对上述碳纳米管片实施进行加捻后使加捻解除的假捻工序,得到碳纳米管线状体的工序;对上述碳纳米管线状体进行加捻,得到碳纳米管加捻纱的工序,上述假捻工序中的对上述碳纳米管片进行假捻的加捻时的捻度为300捻/m以上且5000捻/m以下,得到上述碳纳米管加捻纱的工序中的对上述碳纳米管线状体进行加捻时的捻度为900捻/m以上且5000捻/m以下。

CN 119053735 A

1.一种碳纳米管加捻纱的制造方法,该方法具备:

从碳纳米管森林的端部以片状拉出碳纳米管,得到碳纳米管片的工序;

对所述碳纳米管片实施进行加捻后使加捻解除的假捻工序,得到碳纳米管线状体的工序;以及

对所述碳纳米管线状体进行加捻,得到碳纳米管加捻纱的工序,

所述假捻工序中的对所述碳纳米管片进行假捻的加捻时的捻度为300捻/m以上且5000捻/m以下,

得到所述碳纳米管加捻纱的工序中的对所述碳纳米管线状体进行加捻时的捻度为900捻/m以上且5000捻/m以下。

2.根据权利要求1所述的碳纳米管加捻纱的制造方法,其中,

所述碳纳米管加捻纱的空隙率为0%以上且1%以下。

3.根据权利要求1或2所述的碳纳米管加捻纱的制造方法,其中,

所述碳纳米管加捻纱的电导率为6.0×10^{2}S/cm以上且6.3×10^{5}S/cm以下。

4.根据权利要求1或2所述的碳纳米管加捻纱的制造方法,其中,

所述碳纳米管加捻纱的拉伸强度为750MPa以上且5000MPa以下。

碳纳米管加捻纱的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳纳米管加捻纱的制造方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管的力学特性、电特性或热特性等优异,期待在场发射型显示器或导电性填料等工业中的利用。另外,其中,期待对碳纳米管的纤维进行纺织而成的碳纳米管加捻纱的利用。

[0003] 碳纳米管加捻纱可通过对从碳纳米管的基板以线状拉出碳纳米管的片进行加捻而制造。但是,在制造碳纳米管加捻纱的情况下,从碳纳米管的基板拉出的碳纳米管片的强度弱。因此,在对从基板拉出的碳纳米管进行强的加捻的情况下,存在纤维会被切断的问题。另外,由于这样制造的由碳纳米管形成的加捻纱非常细,因此存在拉伸强度、电导率不足的问题。为了解决这样的问题,例如,在专利文献1中记载了对包含碳纳米管的加捻纱照射电子束的碳纳米管加捻纱的制造方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-153392号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,在专利文献1所记载的方法中,从基板拉出的碳纳米管片的强度仍然很弱。因此,不能对从基板拉出的碳纳米管片进行强的加捻。另外,在加捻不充分的情况下,存在无法提高碳纳米管加捻纱的密度、导电性降低这样的问题。

[0009] 本发明的目的在于提供能够制造强度及导电性优异的碳纳米管加捻纱的碳纳米管加捻纱的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] [1]一种碳纳米管加捻纱的制造方法,该方法具备:从碳纳米管森林的端部以片状拉出碳纳米管,得到碳纳米管片的工序;对所述碳纳米管片实施进行加捻后使加捻解除的假捻工序,得到碳纳米管线状体的工序;以及对所述碳纳米管线状体进行加捻,得到碳纳米管加捻纱的工序,所述假捻工序中的对所述碳纳米管片进行假捻的加捻时的捻度为300捻/m以上且5000捻/m以下,得到所述碳纳米管加捻纱的工序中的对所述碳纳米管线状体进行加捻时的捻度为900捻/m以上且5000捻/m以下。

[0012] [2]根据[1]所记载的碳纳米管加捻纱的制造方法,其中,所述碳纳米管加捻纱的空隙率为0%以上且1%以下。

[0013] [3]根据[1]或[2]所记载的碳纳米管加捻纱的制造方法,其中,所述碳纳米管加捻纱的电导率为6.0×10^{2}S/cm以上且6.3×10^{5}S/cm以下。

[0014] [4]根据[1]~[3]中任一项所记载的碳纳米管加捻纱的制造方法,其中,所述碳纳

米管加捻纱的拉伸强度为750MPa以上且5000MPa以下。

[0015] 根据本发明,可以提供能够制造强度及导电性优异的碳纳米管加捻纱的碳纳米管加捻纱的制造方法。

附图说明

[0016] 图1是表示实施例1中得到的碳纳米管加捻纱的截面的SEM照片。

[0017] 图2是表示比较例1中得到的碳纳米管加捻纱的截面的SEM照片。

[0018] 图3是表示比较例4中得到的碳纳米管加捻纱的截面的SEM照片。

具体实施方式

[0019] 以下,对本发明举例说明实施方式。

[0020] 本实施方式的碳纳米管加捻纱的制造方法是具备如下工序的方法:从碳纳米管森林的端部以片状拉出碳纳米管,得到碳纳米管片的工序(拉出工序);对上述碳纳米管片实施进行加捻后使加捻解除的假捻工序,得到碳纳米管线状体的工序(假捻工序);对上述碳纳米管线状体进行加捻,得到碳纳米管加捻纱的工序(主捻工序)。

[0021] 在本实施方式中,对碳纳米管片实施进行加捻后使加捻解除的假捻工序。由此,能够提高主捻工序之前的碳纳米管线状体的强度。因此,在主捻工序中,即使对碳纳米管线状体进行强的加捻,也能够防止纤维切断。而且,根据本实施方式,能够制作加捻充分的碳纳米管加捻纱,可以制造强度及导电性优异的碳纳米管加捻纱。

[0022] (拉出工序)

[0023] 在拉出工序中,首先,准备碳纳米管森林。

[0024] 碳纳米管森林可以通过例如化学气相沉积法、或在空气中以棉状生长的方法等而制作。其中,从作为得到的碳纳米管的品质的观点出发,优选使用化学气相沉积法制造碳纳米管。作为碳纳米管森林,可举出在基板上进行了化学气相沉积后的碳纳米管集合体。

[0025] 作为基板,可以适当使用公知的基板。可以使用例如塑料基板、玻璃基板、硅基板、含有铁及铜等金属或它们的合金的金属基板等。也可以在这些基板的表面上层叠二氧化硅膜。

[0026] 在基板上化学气相沉积的碳纳米管可以是单层碳纳米管、双层碳纳米管、或多层碳纳米管中的任一种,也可以是它们的混合物。

[0027] 碳纳米管集合体的形式没有特别限定,从容易形成碳纳米管加捻纱的观点出发,优选为以高密度且高取向形成于基板上的集合体。需要说明的是,基板上的碳纳米管的体积密度优选为20mg/cm^{3}以上。体积密度为20mg/cm^{3}以上时,能够提高拉出特性。高取向是指碳纳米管彼此相邻,并且与基板平面垂直地进行了取向。

[0028] 碳纳米管集合体中的碳纳米管的高度(长度)平均优选为100μm以上,优选为150μm以上。碳纳米管集合体中的碳纳米管的层数只要为1层以上即可,优选为1层以上且40层以下。

[0029] 在拉出工序中,接着,从碳纳米管森林的端部以片状拉出碳纳米管,得到碳纳米管片。

[0030] 碳纳米管片能够使用公知的拉出工具来拉出。

[0031] 这里,碳纳米管片的宽度优选为20mm以上且200mm以下、更优选为25mm以上且100mm以下。

[0032] (假捻工序)

[0033] 在假捻工序中,对拉出工序中得到的碳纳米管片实施进行加捻后使加捻解除的假捻工序,得到碳纳米管线状体。

[0034] 作为对碳纳米管片进行加捻的方法,可以采用公知的方法。例如,可以使把持着碳纳米管片的辊等旋转而进行加捻。另外,也可以通过将碳纳米管片卷入辊等而进行加捻。

[0035] 作为使进行了加捻的碳纳米管片的加捻解除的方法,可以采用公知的方法。例如,可以使把持着进行了加捻的碳纳米管片的辊等向进行加捻时的相反方向旋转而使加捻解除。另外,也可以通过将进行了加捻的碳纳米管片从卷入的辊等拉回而使加捻解除。即,在利用辊等进行加捻的情况下,例如,当辊向右进行加捻时,出口侧自然成为左加捻而恢复成零(无加捻)。需要说明的是,优选确保足以使加捻自然解除的路径。

[0036] 假捻工序中的对碳纳米管片进行假捻加捻时的捻度需要为300捻/m以上且5000捻/m以下、优选为500捻/m以上且5000捻/m以下、更优选为700捻/m以上且5000捻/m以下。

[0037] 使进行了假捻加捻的碳纳米管片的加捻解除时的捻度优选为300捻/m以上且5000捻/m以下、更优选为500捻/m以上且5000捻/m以下、进一步优选为700捻/m以上且5000捻/m以下。

[0038] 上述的捻度为上述范围内时,能够提高碳纳米管线状体的强度。

[0039] (主捻工序)

[0040] 在主捻工序中,对假捻工序中得到的碳纳米管线状体进行加捻,得到碳纳米管加捻纱。

[0041] 作为对碳纳米管片线状体进行加捻的方法,可以采用公知的方法。例如,可以使把持着碳纳米管线状体的辊等旋转而进行加捻。

[0042] 需要说明的是,在主捻工序中,将进行了加捻的碳纳米管加捻纱卷绕在线轴上。此时,虽然碳纳米管加捻纱被拉伸,但由于在假捻工序中碳纳米管线状体的强度得到了提高,因此能够防止碳纳米管线状体切断。

[0043] 对碳纳米管线状体进行加捻时的捻度需要为900捻/m以上且5000捻/m以下、更优选为1000捻/m以上且3000捻/m以下、进一步优选为1000捻/m以上且2000捻/m以下。

[0044] (碳纳米管加捻纱)

[0045] 如上,可得到本实施方式的碳纳米管加捻纱。而且,得到的碳纳米管加捻纱优选满足以下的条件。

[0046] 从碳纳米管加捻纱的强度及操作性的观点出发,碳纳米管加捻纱的直径优选为1μm以上且1000μm以下、更优选为15μm以上且100μm以下、进一步优选为25μm以上且75μm以下。

[0047] 从碳纳米管加捻纱的强度的观点出发,碳纳米管加捻纱的加捻角度优选为8°以上且50°以下、更优选为10°以上且30°以下。该加捻角度可以通过对碳纳米管线状体进行加捻时的捻度来调整。另外,也可以在主捻工序后以使加捻角度在上述范围内的方式将加捻解除。

[0048] 碳纳米管加捻纱的空隙率优选为0%以上且1%以下、更优选为0%以上且0.5%以下。该空隙率为上述范围内时,能够提高碳纳米管加捻纱的强度及导电性。

[0049] 碳纳米管加捻纱的空隙率可以通过进行扫描电子显微镜(SEM)照片的图像分析而测定。

[0050] 具体而言,可以通过利用SEM进行碳纳米管加捻纱的截面观察,并将碳纳米管的部分和空隙的部分二值化,从而计算出空隙率。

[0051] 空隙率[%]=(空隙部分的面积/碳纳米管加捻纱的截面面积)×100

[0052] 从碳纳米管加捻纱的导电性的观点出发,碳纳米管加捻纱的电导率优选为6.0×10^{2}S/cm以上且6.3×10^{5}S/cm以下。

[0053] 碳纳米管加捻纱的电导率可以通过测定碳纳米管加捻纱的直径(μm)和线电阻(Ω/cm)并换算成单位截面面积的电导率而计算出。

[0054] 从碳纳米管加捻纱的强度的观点出发,碳纳米管加捻纱的拉伸强度优选为750MPa以上且5000MPa以下、更优选为1000MPa以上且5000MPa以下。

[0055] 碳纳米管加捻纱的拉伸强度可以通过JIS L1095所记载的方法来测定。

[0056] (实施方式的变形)

[0057] 本发明不限定于上述的实施方式,能够实现本发明的目的的范围内的变形、改良等包含于本发明中。

[0058] 实施例

[0059] 以下,举出实施例更具体地说明本发明。但是,这些各实施例并不限制本发明。

[0060] [实施例1]

[0061] 在碳纳米管森林上以成为宽度33mm的方式形成切痕,从其端部沿着与碳纳米管森林的平行方向的偏差为10°以内的方向以片状(宽度:33mm)拉出碳纳米管,得到了碳纳米管片。接着,使用导向件将得到的碳纳米管片捆成纱状,对纱状的碳纳米管实施进行加捻(捻度:1000捻/m)后使加捻解除(自然解除)的假捻工序,得到了碳纳米管线状体。接着,对得到的碳纳米管线状体进行加捻(捻度:1200捻/m),并卷绕于线轴,得到了碳纳米管加捻纱。

[0062] [比较例1]

[0063] 在碳纳米管森林上以成为宽度33mm的方式形成切痕,从其端部沿着与碳纳米管森林的平行方向的偏差为10°以内的方向以片状(宽度:33mm)拉出碳纳米管,得到了碳纳米管片。接着,使用导向件将得到的碳纳米管片捆成纱状,对纱状的碳纳米管实施进行加捻(捻度:1000捻/m),然后使加捻解除(自然解除),得到了碳纳米管纱。

[0064] [比较例2]

[0065] 在碳纳米管森林上以成为宽度33mm的方式形成切痕,从其端部沿着与碳纳米管森林的平行方向的偏差为10°以内的方向以片状(宽度:33mm)拉出碳纳米管,得到了碳纳米管片。接着,使用导向件将得到的碳纳米管片捆成纱状,对纱状的碳纳米管进行加捻(捻度:1200捻/m),并卷绕于线轴。此时,碳纳米管加捻纱切断,无法制作碳纳米管加捻纱。

[0066] [比较例3]

[0067] 在碳纳米管森林上以成为宽度33mm的方式形成切痕,从其端部沿着与碳纳米管森林的平行方向的偏差为10°以内的方向以片状(宽度:33mm)拉出碳纳米管,得到了碳纳米管片。接着,使用导向件将得到的碳纳米管片捆成纱状,得到了纱状的碳纳米管。

[0068] [比较例4]

[0069] 在碳纳米管森林上以成为宽度33mm的方式形成切痕,从其端部沿着与碳纳米管森

林的平行方向的偏差为10°以内的方向以片状(宽度:33mm)拉出碳纳米管,得到了碳纳米管片。接着,使用导向件将得到的碳纳米管片捆成纱状,对纱状的碳纳米管实施进行加捻(捻度:1000捻/m)后使加捻解除(自然解除)的假捻工序,得到了碳纳米管线状体。接着,对得到的碳纳米管线状体进行加捻(捻度:800捻/m),并卷绕于线轴,得到了碳纳米管加捻纱。

[0070] [比较例5]

[0071] 在碳纳米管森林上以成为宽度33mm的方式形成切痕,从其端部沿着与碳纳米管森林的平行方向的偏差为10°以内的方向以片状(宽度:33mm)拉出碳纳米管,得到了碳纳米管片。接着,使用导向件将得到的碳纳米管片捆成纱状,对纱状的碳纳米管实施进行加捻(捻度:250捻/m)后使加捻解除(自然解除)的假捻工序,得到了碳纳米管线状体。接着,对得到的碳纳米管线状体进行加捻(捻度:1200捻/m),并卷绕于线轴。此时,碳纳米管加捻纱切断,无法制作碳纳米管加捻纱。

[0072] [碳纳米管纱的评价]

[0073] 对实施例及比较例中得到的碳纳米管纱进行了以下的评价(空隙率、电导率及拉伸强度)。将得到的结果示于表1。需要说明的是,在比较例2及5中,由于无法制作碳纳米管加捻纱,因此未进行评价。另外,在比较例3中未进行空隙率的评价。

[0074] (1)空隙率

[0075] 碳纳米管加捻纱的空隙率通过进行SEM照片的图像分析而测定。具体而言,通过利用SEM进行碳纳米管加捻纱的截面观察,并将碳纳米管的部分和空隙的部分二值化,从而计算出空隙率。需要说明的是,将实施例1、比较例1及4中得到的碳纳米管加捻纱的截面的SEM照片分别示于图1、图2及图3。

[0076] 空隙率[%]=(空隙部分的面积/碳纳米管加捻纱的截面面积)×100

[0077] 需要说明的是,具体而言,二值化通过以下的方法进行。即,首先,从SEM照片的图像剪切纱的截面面积部分。接着,根据明暗、对比度、中间色调调整,将截面面积部分和孔面积部分分离。接着,通过二值化软件对截面面积部分和孔面积部分进行像素数计数,分别计算出碳纳米管加捻纱的截面面积和空隙部分的面积。

[0078] (2)电导率

[0079] 碳纳米管加捻纱的电导率通过测定碳纳米管加捻纱的直径(μm)和线电阻(Ω/cm)、并换算成单位截面面积的电导率而计算出。

[0080] (3)拉伸强度

[0081] 通过依据JIS L1095所记载方法的方法,测定了拉伸强度。

[0082] [表1]

[0083]

	空隙率(%)	电导率(S/cm)	拉伸强度(MPa)
实施例 1	0.11	957	1348
比较例 1	3.14	564	949
比较例 2	-	-	-
比较例 3	-	76	80
比较例 4	1.87	372	623
比较例 5	-	-	-

[0084] 如上可知,实施例1中得到的碳纳米管加捻纱与比较例1中得到的碳纳米管纱相比,空隙率低,且电导率及拉伸强度高。由此确认,根据本发明,可得到强度及导电性优异的碳纳米管加捻纱。

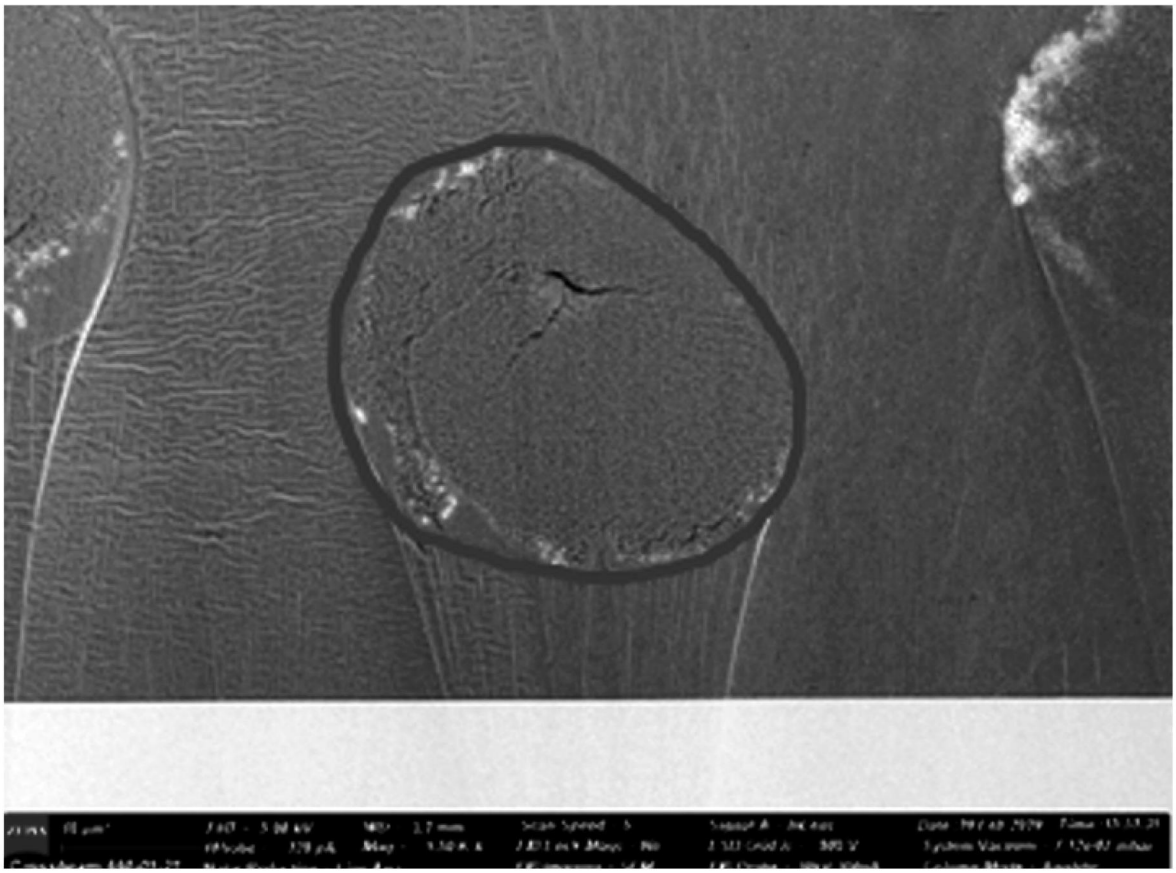

图1

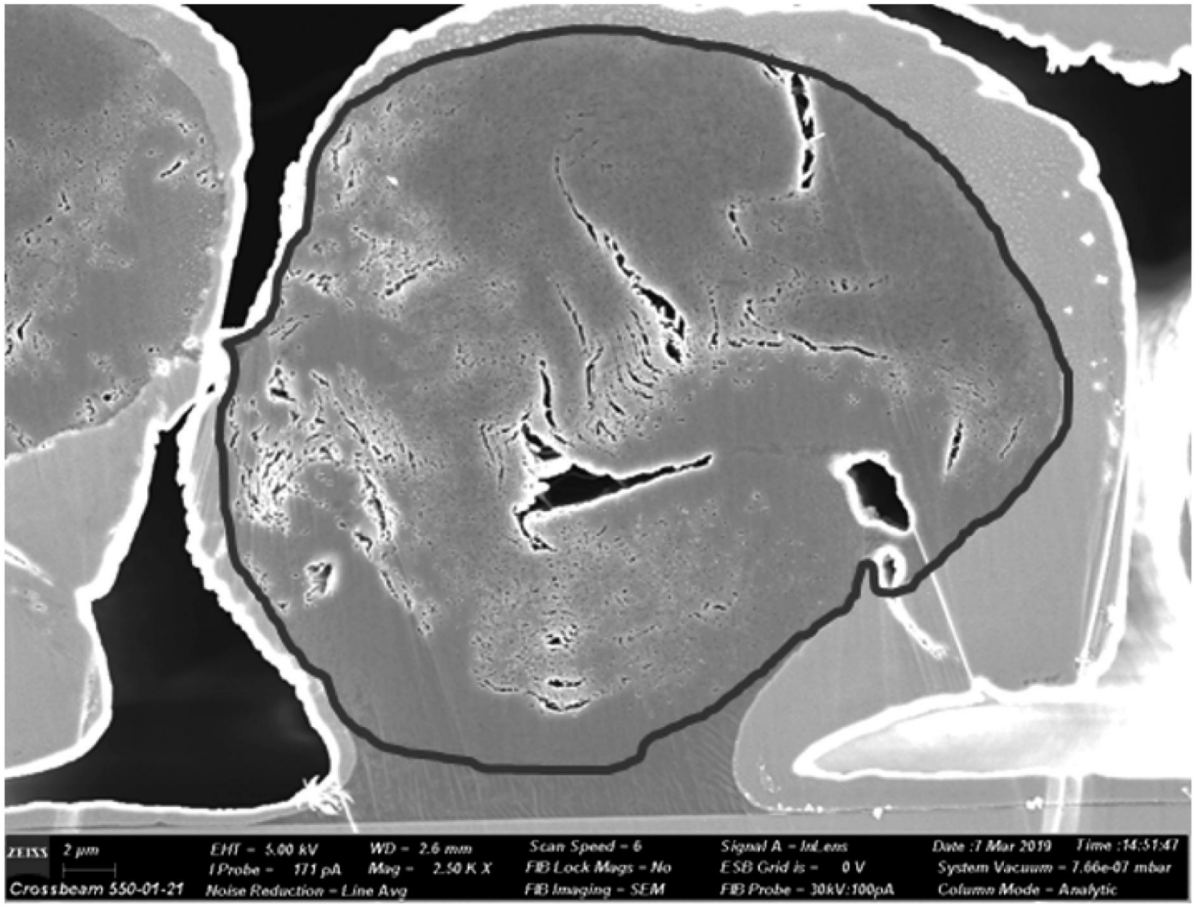
ZEISS 2 μm
EHT = 5.00 kV
I Probe = 171 pA
Mag = 2.50 K X
WD = 2.6 mm
Noise Reduction = Line Avg
Scan Speed = 6
FIB Lock Mags = No
FIB Imaging = SEM
Signal A = InLens
ESB Grid is = 0 V
FIB Probe = 30kV:100pA
Date :7 Mar 2019 Time :14:51:47
System Vacuum = 7.66e-07 mbar
Crossbeam 550-01-21
Column Mode = Analytic

图2

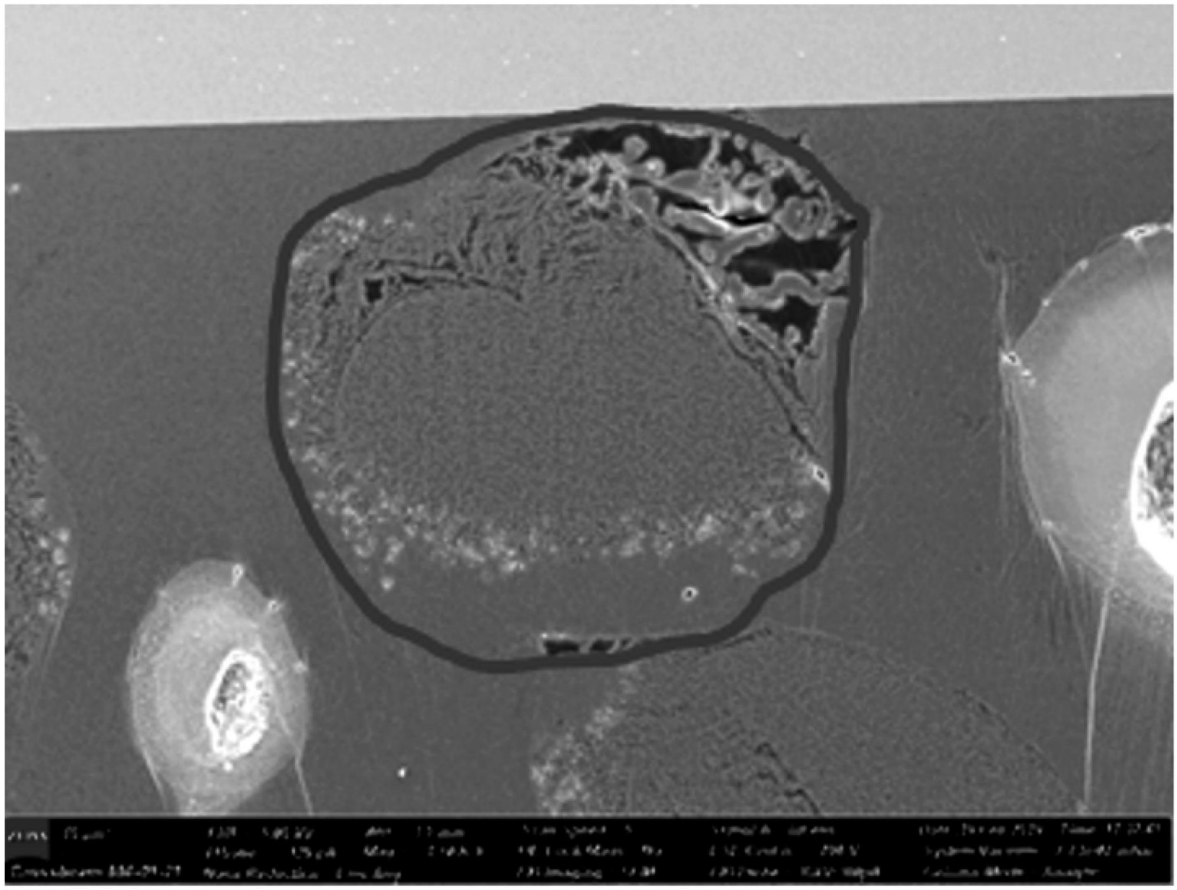

图3