



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802276 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880107385.4 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2008.09.18 *D01D 5/06* (2006.01)
(30) 优先权数据 *D01F 9/08* (2006.01)
0706542 2007.09.18 FR *D01F 9/12* (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *G04B 35/622* (2006.01)
2010.03.17 *D01F 2/00* (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据 *D01D 5/00* (2006.01)
PCT/FR2008/051679 2008.09.18 *D01F 1/10* (2006.01)
(87) PCT申请的公布数据
W02009/047456 FR 2009.04.16
(71) 申请人 阿肯马法国公司
地址 法国科隆布
申请人 法国国家科学研究中心
(72) 发明人 A·德雷 A·卢卡斯 P·波林
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 段家荣 林森

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

获得基于胶粒的复合纤维的连续方法

(57) 摘要

本发明涉及获得复合纤维的方法,包括将胶粒分散在溶剂中,将该分散体注入聚合物凝结溶液的并行流中以形成预纤维,使该预纤维在导管中流通,提取、任选洗涤和干燥该预纤维以获得纤维,和卷绕由此获得的纤维,其特征在于调节预纤维在该导管中的最小停留时间以使其具有足够机械强度以便从该导管中提取,且其提取是垂直和连续的。本发明还涉及可根据所述方法制成的复合纤维。

1. 获得复合纤维的连续方法,所述方法包括:

- 任选借助表面活性剂,将胶粒分散在溶剂中,
- 将胶粒分散体注入到包含聚合物作为凝结剂的凝结溶液的并行流中,以形成预纤维,
- 所述预纤维在导管中流通,
- 提取所述预纤维,
- 任选洗涤所述预纤维,
- 干燥所述预纤维以获得纤维,
- 卷绕由此获得的纤维,

其特征在于调节预纤维在所述导管中的最小停留时间以使该预纤维具有足够机械强度以便从所述导管进行提取,且所述预纤维的提取是连续的垂直提取。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于该胶粒选自纳米管,如碳纳米管、硫化钨、硫化钼、氮化硼、氧化钒、纤维素针状单晶、碳化硅针状单晶和粘土片晶。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于该胶粒是碳纳米管。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于该纳米管具有 0.1 至 20 微米的长度。

5. 如权利要求 3 或权利要求 4 所述的方法,其特征在于该纳米管具有 0.1 至 100 纳米,优选 0.4 至 50 纳米,更优选 1 至 30 纳米的直径。

6. 如权利要求 1 至 5 任一项所述的方法,其特征在于该聚合物是聚醇,特别是聚乙烯醇、藻酸盐或纤维素。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于该聚合物是聚乙烯醇。

8. 如权利要求 1 至 7 任一项所述的方法,其特征在于在导管中心测得的凝结溶液的流速为 1 米 / 分钟至 100 米 / 分钟,优选 2 米 / 分钟至 50 米 / 分钟,更优选 5 米 / 分钟至 25 米 / 分钟。

9. 如权利要求 1 至 8 任一项所述的方法,其特征在于该提取是通过凝结溶液的溢流的连续提取。

10. 能根据如权利要求 1 至 9 任一项所述的方法获得的复合纤维。

获得基于胶粒的复合纤维的连续方法

[0001] 本发明涉及制造基于胶粒,特别基于碳纳米管的复合纤维的连续方法。本发明还涉及能根据这种方法获得的复合纤维。

[0002] 碳纳米管(或 NTC)是已知的并具有中空和封闭管形式的特定结晶结构,由以五边形、六边形和/或七边形形式规则排列的原子构成,获自碳。NTC 通常由一个或多个卷绕石墨片构成。由此区分单壁纳米管(SWNT)和多壁纳米管(MWNT)。

[0003] NTC 可购得或可通过已知方法制备。存在多种合成 NTC 的方法,特别是放电、激光消融和化学气相沉积(CVD),其能够制造大量碳纳米管和因此以适合它们的大规模使用的成本价格制造它们。这种方法具体包括将碳源在相对高温下注射到负载在无机固体(如氧化铝、二氧化硅或氧化镁)上的本身可由金属(如铁、钴、镍或钼)构成的催化剂上。碳源可以包括甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、乙醇、甲醇,甚至包括一氧化碳和氢的混合物(HIPCO 法)。

[0004] 因此,来自 Hyperion Catalysis International Inc. 的申请 W086/03455A1 特别描述了 NTC 的合成。更特别地,该方法包括使基于金属,特别例如铁、钴或镍的粒子与气态碳基化合物在 850°C 至 1200°C 的温度下接触,碳基化合物相对于金属基粒子的干重量比例为至少大约 100 : 1。

[0005] NTC 具有许多出色的性质,即电子、热、化学和机械性质。在其应用中,尤其可以提到特别要用于汽车和航空工业、电机传动装置、电缆、耐用(résistants)电线、化学检测器、能量存储和转换、电子发射显示器、电子部件和功能织物的复合材料。

[0006] 通常,当合成 NTC 时,它们是组织的粉末形式,这使得它们难以利用它们的性质。特别为了制造复合体系,必要的是 NTC 必须大量存在并以有利方向取向。因此,NTC 的浓度和取向对于在宏观规模上利用它们的性质时是要考虑的重要参数。

[0007] 用于克服这一问题的解决方案之一在于制备复合纤维。为此,可以将纳米管掺入基质中,如有机聚合物中。这时根据传统技术进行纺丝,其可以通过拉伸和/或剪切操作使 NTC 沿纤维轴取向。但是,这种技术不能获得纤维中的高 NTC 分数,由分散在基质中的大量 NTC 引起的聚集体的存在使纤维变脆,随后可能断裂。

[0008] 专利申请 WO 01/63028 和 WO 2007/101936 中提供的另一解决方案其在于,任选借助表面活性剂将胶粒,特别是 NTC 分散在水溶剂或有机溶剂中,并将这种分散体注入导管中围绕该分散体流动的被称作凝结溶液的另一液体中,以获得预纤维。将由此获得的预纤维干燥以形成纤维。这种方法能够获得纳米管重量分数在 10% 至 100% 之间变化的纤维。

[0009] 但是,这种方法缓慢,因为其由两个不同的阶段(预纤维的形成和随后回收在中间池中;提取预纤维以最终干燥和卷绕)构成并限制纤维的生产,以致其不适用于工业规模。这是因为,一旦回收池装满,必须停止该工艺,随后也必须提取形成和储存在中间回收池中的预纤维。

[0010] 另一缺点是对预纤维在凝结溶液中的停留时间缺乏控制。这是因为,先形成的预纤维部分当它在留在回收池中的同时在凝结溶液存在下留置较长时间,相反地而在该操作最后形成的预纤维部分在此停留较短时间。实际上,停留时间会影响纤维的结构和性质。这种方法因此不能连续制备均匀纤维。

[0011] 最后,在该聚合物被引入由该聚合物的非溶剂构成的凝结剂中之前与胶粒和与它们的溶剂预混的情况下,申请 WO 2007/101936 中所述的方法不产生在聚合物中胶粒整齐排列的复合纤维。

[0012] 因此需要提供适用于工业规模的简单、快速和经济的方法,其能够以胶粒为原料制备其中的胶粒均匀布置并任选整齐排列的复合纤维。

[0013] 申请人公司已经发现,可以使用连续方法达到这种要求,该方法使用聚合物作为凝结剂并且能够通过调节导管长度和通过使用所述预纤维的垂直构造的提取系统来控制预纤维在凝结溶液流中的停留时间。

[0014] 本发明的主题因此是获得复合纤维的连续方法,所述方法包括:

[0015] - 任选借助表面活性剂,将胶粒分散在溶剂中,

[0016] - 将胶粒分散体注入到包含聚合物作为凝结剂的凝结溶液的并行流 (co-écoulement) 中,以形成预纤维 (pré-fibre),

[0017] - 所述预纤维在导管中流通,

[0018] - 提取所述预纤维,

[0019] - 任选洗涤所述预纤维,

[0020] - 干燥所述预纤维以获得纤维,

[0021] - 卷绕由此获得的纤维,

[0022] 其特征在于调节预纤维在所述导管中的最小停留时间以使该预纤维具有足够机械强度以便从所述导管中提取,且所述预纤维的提取是连续的垂直提取。

[0023] 本发明的方法可一般应用于胶粒,更特别用于各向异性粒子,如纳米管,例如碳纳米管、硫化钨、硫化钼、氮化硼、氧化钒、纤维素针状单晶、碳化硅针状单晶和粘土片晶。优选使用碳纳米管。

[0024] 根据本发明可使用的碳纳米管可以是单壁、双壁或多壁类型的。双壁纳米管特别可以如 Flahaut 等人在 Chem. Com. (2003), 1442 中所述地进行制备。多壁纳米管可以如文献 WO 03/02456 中所述地进行制备。

[0025] 根据本发明使用的纳米管通常具有 0.1 至 200 纳米,优选 0.1 至 100 纳米,更优选 0.4 至 50 纳米,更优选 1 至 30 纳米的平均直径和有利地,多于 0.1 微米,有利地 0.1 至 20 微米,例如大约 6 微米的长度。它们的长度 / 直径比有利地大于 10,通常大于 100。这些纳米管因此特别包含所谓的“VGCF”的纳米管(气相化学沉积获得的碳纤维或气相生长的碳纤维)。它们的比表面积为例如 100 至 300 平方米 / 克,它们的视密度特别可以为 0.05 至 0.5 克 / 立方厘米,更优选 0.1 至 0.2 克 / 立方厘米。该多壁碳纳米管可以例如包含 5 至 15 片,更优选 7 至 10 片。

[0026] 粗制碳纳米管的实例特别可以以商品名 **Graphistrength[®] C 100** 购自 Arkema 公司。

[0027] 纳米管在用于本发明的方法之前可以提纯和 / 或处理(特别是氧化)和 / 或研磨。它们也可以通过在溶液中的化学方法,如胺化或与偶联剂反应来官能化。

[0028] 纳米管的研磨特别可以在冷条件下或在热条件下进行,并且可以根据如球磨机、锤碎机、辊碾机、切碎机或气体喷射磨机之类的设备或能够降低纳米管聚结网络的尺寸的任何其它研磨系统中所用的已知技术进行。这种研磨阶段优选根据气体喷射研磨技术,特

别在空气喷射磨机或在球磨机或珠磨机中进行。

[0029] 可以通过用硫酸或另一种酸的溶液洗涤来提纯纳米管以使它们与来自其制备过程的可能的残留的无机和金属杂质分离。纳米管与硫酸的重量比特别可以为 1 : 2 至 1 : 3。此外,提纯操作可以在 90 至 120°C 的温度进行例如 5 至 10 小时。在这种操作后可以有利地跟有用水漂洗和干燥经纯化的纳米管的阶段。

[0030] 有利地通过使纳米管与包括 0.5 至 15 重量% NaOCl, 优选 1 至 10 重量% NaOCl 的次氯酸钠溶液接触来进行纳米管的氧化, 例如, 纳米管与次氯酸钠的重量比率为 1 : 0.1 至 1 : 1。该氧化有利地在小于 60°C 的温度下, 优选在环境温度下进行几分钟至 24 小时。在这种氧化操作后可以有利地跟有过滤和 / 或离心、洗涤和干燥该氧化的纳米管的阶段。

[0031] 本发明的方法的第一阶段特别如申请 WO 01/63028 中所述。其因此包括任选借助传统用于将疏水粒子分散在这类溶剂中的表面活性剂将胶粒(疏水性质)分散在水性溶剂或有机溶剂, 如水或醇, 例如乙醇中。在所用溶剂是水的情况下, 可以用不同的阴离子型、阳离子型或中性的分子或聚合物表面活性剂, 特别例如十二烷基硫酸钠(SDS)、烷基芳基酯或十四烷基三甲基溴化铵获得这种分散体。根据所用试剂的特性, 它们的浓度为千分之几% 至几% 不等。

[0032] 关于分散体中的胶粒量, 优选在试图使悬浮液保持均匀的同时使用尽可能浓缩的悬浮液。例如, 当溶剂是水时, 有利地使用 0.1% 至 2% 的纳米管质量浓度和 0.5% 至 2% 的 SDS 质量浓度。

[0033] 本发明的方法的第二阶段包括将第一阶段后获得的分散体注射穿过在凝结溶液的并行流, 有利地层状并行流中开通的至少一个孔, 该凝结溶液的粘度应优选高于所述分散体的粘度, 这些粘度在相同温度和压力条件下测量, 从而由于剪切力, 使胶粒以最初由所述凝结溶液流动确定的方向排列。

[0034] 凝结溶液也被称作絮凝溶液, 甚至也称作凝固溶液(solution coagulante)。作为凝结剂, 使用聚合物, 如申请 WO 01/63028 中所述的多元醇或聚醇(聚乙烯醇(PVA), 其也具有增粘作用的)、藻酸盐或纤维素。作为溶剂, 可以特别提到水或 DMSO(二甲亚砜)。该溶液优选是聚乙烯醇的溶液。特别可以使用质量浓度为该凝结溶液总重量的 1 重量% 至 10 重量% 的具有各种分子量的聚乙烯醇在水或 DMSO(二甲亚砜)中的溶液。

[0035] 在导管中心测得的凝结溶液的流速为 1 米 / 分钟至 100 米 / 分钟, 优选 2 米 / 分钟至 50 米 / 分钟, 更优选 5 米 / 分钟至 25 米 / 分钟。

[0036] 在库爱特池(cellule de Couette) 中在 20°C 下测得的凝结溶液的粘度为 1mPa · s 至 1000mPa · s, 优选 30mPa · s 至 300mPa · s。

[0037] 有利地, 通过针和 / 或非多孔的圆柱形或锥形喷嘴将胶粒分散体注入凝结溶液的并行流中。该分散体的平均注射速率为 0.1 米 / 分钟至 50 米 / 分钟, 优选 0.5 米 / 分钟至 20 米 / 分钟, 更优选 1 米 / 分钟至 6 米 / 分钟。该凝结溶液通过胶粒分散体的失稳引发预纤维形式的凝结。为了使粒子取向, 分散体的注射速率优选小于凝结溶液的流速。这种速率差在针或喷嘴出口处造成剪切, 其使粒子在形成的预纤维的轴中优先取向。注射的分散体的粘度在 20°C 下为 1mPa · s 至 100mPa · s, 优选 1mPa · s 至 10mPa · s。

[0038] 在一个具体实施方案中, 通过凝结剂的聚合物链对胶粒的吸附上来提供凝结。

[0039] 由此形成的预纤维和凝结溶液随后在有利地为圆柱形的导管中流动, 该导管的长

度 L 通过下列等式确定 $L = T_{\min} * V$, 其中 V 是预纤维在该导管中的流通速率, 在凝结溶液的流动的中心, 即在导管中心测量这种速率, T_{\min} 是最小停留时间。

[0040] 在上述等式中, 预纤维在凝结溶液中的“最小停留时间 T_{\min} ”被理解为在本发明范围内是指, 为赋予该预纤维充足强度 (允许将其从该导管中提取出) 而必需的该预纤维在导管中的最小停留时间。该时间相当于预纤维将与凝结溶液相互作用的时间。这一参数支配所述预纤维的坚固性。

[0041] 这是因为, 在宏观规模下, 如果停留时间太短, 该预纤维将太脆以致不能从凝结溶液中提取, 并可能随时断裂。

[0042] 另一方面, 从被称作最小停留时间的某一停留时间值开始, 该预纤维具有优良的强度并可以在不断裂的情况下从凝结溶液中提取。

[0043] 本领域技术人员知道如何通过简单常规操作确定该最小停留时间。作为指示, 其可以为几秒至几十秒。

[0044] 从上文中理解到, 停留时间并因此导管长度, 是连续生产均匀纤维中的重要参数, 因为停留时间会影响纤维的结构和性质。

[0045] 清楚理解的是, 使用具有最小长度的导管以减少堵塞在工业上是有利的。如果需要遵守最小停留时间, 那么应最大地降低预纤维在该导管中的流通速率。

[0046] 在本发明的方法中, 因此可以根据该凝结溶液的流速经由一系列管调节该导管的长度以达到在提取预纤维之前的给定停留时间。

[0047] 最小停留时间取决于聚合物链在预纤维中的扩散动力学。为了降低这种最小停留时间, 因此可以使用具有较低分子量的聚合物溶液, 或具有不同分子量的混合物, 它们随后在该预纤维中更快扩散。

[0048] 为了降低最小停留时间的另一解决方案在于通过向该凝结溶液中加入促凝结的试剂而使用化学途径。

[0049] 本发明的方法的下一阶段包括从该凝结溶液中连续提取预纤维。

[0050] 可以与最初对于实施该方法的设备所选择的构造无关地进行这种提取, 只要其垂直进行。

[0051] 这是因为, 在垂直构造中, 通过使凝结溶液溢流到位于该导管 (预纤维和凝结溶液在其中流动) 周围的室中来连续提取。随后利用置于该导管上方的辊以 1 米 / 分钟至 100 米 / 分钟, 优选 2 米 / 分钟至 50 米 / 分钟, 更优选 5 米 / 分钟至 25 米 / 分钟的直线速率连续引出预纤维。

[0052] 这种构造在工业规模的纤维生产中表现出一些主要优点。

[0053] 事实上, 第一优点在于, 可以将凝结溶液重新导入外部槽或室以随后使其保持再循环。在胶粒分散体中已掺入表面活性剂的具体实施方案中, 该槽可以容易地改变该聚合物溶液以防止由所用表面活性剂或由可能的化学降解引起的其可能的老化。

[0054] 该垂直构造的另一优点在于, 其能够精确调节停留时间。这是因为, 由于预纤维不储存在中间浴中, 其在凝结溶液中的停留时间是精确的, 且在实验开始或结束时相等。那么获得均匀的预纤维。

[0055] 但是, 当凝结溶液在管中的流速 V 大时, 可能会使凝结溶液溢流到外部室中的过程中的预纤维提取变难。这是因为, 该凝结溶液这时具有将预纤维带入外部室的趋势。这

时可以调节导管出口的几何形状,如锥形部件或具有连续扩口的部件以减缓预纤维并促进其操作和提取。

[0056] 垂直构造的另一优点是预纤维在导管中流动的过程中不受重力影响。

[0057] 这是因为,在水平构造中,预纤维并非总是留在导管中的流的中心,其密度不同于凝结溶液的密度。那么可能需要在导管末端加入 90° 肘管以便能够通过垂直溢流进行提取。

[0058] 当传送预纤维的导管呈水平构造时,可以进行一个或多个 180° 拐弯以将更多根管连接在一起。如果在减小的空间中进行实验,可以由此调节导管的长度以实现给定停留时间。如果选择低曲率半径,这些拐弯不会损坏预纤维。如果曲率半径大,该预纤维行经大的距离并在这些拐弯中花费长时间。那么存在其在离心力作用下逐渐远离管轴直至其擦到管壁、紊乱和 / 或断裂的风险。

[0059] 但是,有可能的是,超出一定曲率半径时,又应该可以再在不破坏其的情况下使该预纤维进行半转。这是因为,当预纤维和凝结溶液之间的密度差提高时,离心力提高。当曲率半径降低时或当凝结溶液的流速和预纤维的流速提高时,其也提高。同样,当曲率半径降低时或当凝结溶液的流速和预纤维的流速提高时,在拐弯中的通过时间降低。因此,这种半转的成功要求施加到预纤维上的离心力的强度与在这种拐弯中的通过时间之间的折衷。

[0060] 在从导管中连续提取预纤维后,该预纤维可以送往包含水的洗涤池。洗涤阶段能够从预纤维中除去一部分外围聚合物并由此使该预纤维的组成富含胶粒。此外,洗涤浴可以包含能改变预纤维的组成或与预纤维相互化学作用的试剂。特别地,可以向该浴中加入化学或物理交联剂以增强该预纤维。

[0061] 该预纤维有利地经由至少一个辊送往洗涤浴。该预纤维也可以用由齿轮驱动的多个辊构成的传送带传送。传送带在洗涤阶段中的使用能够防止预纤维的任何不受控的伸长。

[0062] 在本发明的方法中也包括干燥阶段。这一阶段可以在提取后直接进行或紧随在洗涤后进行。

[0063] 特别地,如果需要获得富含聚合物的纤维,最好在提取后直接干燥该预纤维。

[0064] 当干燥紧随在洗涤之后时,在洗涤浴出口处的第二辊的存在能将其连续送往烘箱,该烘箱借助在该烘箱内的导管中循环的热空气干燥该预纤维。需要提高该第二辊的旋转速度(相对于浴入口处的速度)以防止预纤维积聚在浴中。

[0065] 该预纤维有利地由至少一个辊送往烘箱。其也可以用由齿轮驱动的多个辊构成的传送带传送。

[0066] 该方法的最后阶段是本领域技术人员公知的,包括经由位于该纺程最后的传统卷绕器(bobinoir)卷绕由此获得的纤维。

[0067] 本发明的方法还可以包括在干燥阶段和卷绕阶段之间进行的热拉伸阶段。

[0068] 所得纤维的直径为 0.005 毫米至 0.100 毫米,优选 0.02 毫米至 0.04 毫米。纤维长度不定,因为在该装置运行的同时,纤维生产是连续的。

[0069] 上述方法有利地在包含至少一个含凝结溶液的槽、至少一个含胶粒分散体的槽、至少一个传送所述凝结溶液的装置、至少一个传送所述分散体的装置、至少一个将所述分散体注入所述凝结溶液的装置、至少一个使预纤维在所述凝结溶液的并行流中流通的装

置、至少一个提取该预纤维的装置、任选至少一个洗涤装置、任选至少一个干燥装置、至少一个卷绕装置和至少一个传送预纤维和纤维的装置的设备中进行。所述流通装置是导管，其长度 L 通过等式 $L = T_{\min} \times V$ 确定，其中 T_{\min} 是为了赋予该预纤维足够刚度以便能将其提取出来，预纤维在凝结溶液中的最小停留时间， V 是在所述导管中心测得的所述凝结溶液的流速，且所述提取装置呈垂直构造。

[0070] 实施本发明的方法用的设施可以如上所述地采用垂直构造或水平构造。

[0071] 本发明的设备中可用的槽是本领域技术人员已知的任何类型的槽。

[0072] 传送装置是本领域技术人员已知的任何类型的装置，如管道、导管和管或管式通道。

[0073] 该注射装置特别是可连接到两个泵上的注射器，第一泵用于凝结溶液的流动，第二泵用于注射胶粒分散体，特别例如正排量泵，例如齿轮泵。在使用针（用于注射）和使用玻璃管（用于并行流）的情况下，该注射器能够调节该针在玻璃管中的共轴性。事实上，其可以通过上紧位于注射器后部的调节螺丝来使该针位于中心。

[0074] 使预纤维流通的装置可以是本领域技术人员已知的任何装置并有利地为圆柱管。这种导管特别可以由一系列圆柱形玻璃管或适当长度的单个管构成。可以使用具有不同横截面的管，如内径 2 毫米和 4 毫米的管。有利地，优先使用具有小直径（即具有 0.5 毫米至 15 毫米和优选 2 毫米内径）的管以防止由气泡存在引起的不均匀性。

[0075] 清楚理解的是，所述管的内径越小，使其流动所需的泵应该更大功率。

[0076] 在一个优选实施方案中，垂直构造的提取装置在导管出口处包含锥形部件或具有连续扩口的部件。

[0077] 传送预纤维或纤维的装置可以是至少一个辊或由齿轮驱动的多个辊构成的传送带。

[0078] 本发明的设备还可以在纺程上包含附加设备，特别例如位于烘箱和卷绕器之间的热牵拉辊。

[0079] 本发明的另一主题是能根据本发明的方法获得的复合纤维。

[0080] 在阅读下列描述后，本发明的其它特征和优点变得显而易见。作为通过附图描绘的非限制性实例，给出本发明的形式和实施方案，其中：

[0081] - 唯一的附图例示能够实施本发明的方法的设施的总图。

实施例

[0082] 实施例 1：复合纤维的连续制备方法

[0083] 通过附图描绘此实施例，该图代表在优选实施方案中用于实施本发明的方法的设施的总图。

[0084] 该图代表用于连续生产基于 NTC 的均匀纤维的设施 1。这种设施 1 包括分别经由管道 5 和 6 连接到注射器 4 上的两个槽 2 和 3。该注射器 4 在出口处包含针 7，其纵向和居中穿入圆柱形玻璃管 8。垂直构造的提取区 9 位于导管 8 出口并包含经由管道 12 连向槽 3 的外部室 10 和安装在该导管 8 上的锥形部件 11。辊 13、14 和 15 能分别将由由此获得的预纤维 16 传送至洗涤单元 17、干燥单元（或烘箱）18 和卷绕单元（或卷绕器）19。

[0085] 使用超声将 0.3 重量%的来自 Thomas Swan 公司的 **Elicarb**[®] 单壁纳米管分散在

包含水和 1 重量%十二烷基硫酸钠 (SDS) 的溶液中。将该分散体置于槽 2 中。在槽 3 中使用分子量为 195kDa 的来自 Clariant 公司的 Mowiol[®] 56-98 聚乙烯醇 (PVA) 的 5 重量%溶液作为凝结溶液。

[0086] 槽 2 的 NTC 分散体经由管道 5 传送至注射器 4, 而槽 3 的凝结聚合物溶液经由管道 6 传送至注射器 4。经由直径 0.3 毫米的针 7 以 4.2 米 / 分钟的平均注射速率将该分散体注入圆柱管 8 中。该凝结聚合物溶液在该导管中的平均流速为 $V' = 4.4$ 米 / 分钟, 其相当于 8.8 米 / 分钟的在导管中心的速率。由此在导管 8 中形成预纤维 16。

[0087] 该导管 8 由多个直径 6 毫米的管构成。调节导管 8 的长度以便根据等式 $L = T_{\min} \times (2 * V')$ 使停留时间最小, 其中 $2 * V'$ 是在导管中心的流速。

[0088] 在导管 8 的出口处, 借助位于导管顶部的锥形部件 11, 通过溢流在垂直构造中进行预纤维的连续提取。将凝结聚合物溶液重新导向外部室 10, 随后经由管道 12 回到槽 3。同时, 预纤维 16 被辊 13 连续传送直至洗涤浴 17, 以除去一部分外围聚合物, 并因此使该预纤维的组成富含 NTC。该预纤维 16 随后被辊 14 送往烘箱 18, 在此其借助热空气进行干燥。一经干燥, 由此获得的纤维 20 被辊 15 传送直至卷绕器 19 以围绕卷轴进行卷绕并容易储存。

[0089] 实施例 2: T_{\min} 的评测

[0090] 通过改变导管 8 的长度 L, 研究了如实施例 1 中所述获得的纤维的稳定性及其强度, 从而能够在这些完全确定的条件下评测最小停留时间。结果综合在下表 I 中。

[0091]

长度 L_n (m)	平均速率 (m/min)	在导管中心的速率 (m/min) (= 2* 平均速率)	理论停留时间 (s)
$L_1 = 10.6$	4.4	8.8	75
$L_2 = 7.6$	4.4	8.8	52
$L_3 = 4.6$	4.4	8.8	32
$L_4 = 2.5$	4.4	8.8	17

[0092] 据发现, 在使用长度为 L_1 (4.5 米去程 (aller) + 0.6 米拐弯 + 4.5 米回程 (retour) + 1 米垂直提取) 和 L_2 (3 米去程 + 0.6 米拐弯 + 3 米回程 + 1 米垂直提取) 的导管时, 所得预纤维是强韧的并且能够对其操作。它们可以用辊以大约 11 米 / 分钟的速率连续提取。

[0093] 在长度 L_3 (1.5 米去程 + 0.6 米拐弯 + 1.5 米回程 + 1 米垂直提取) 下, 该预纤维具有强度, 但难以对其操作。实现连续提取, 但有困难。

[0094] 在长度 L_4 (1.5m 去程 + 1 米垂直提取) 下, 该预纤维不够强韧, 并且不能连续提取。

[0095] 考虑到这些结果和在指定条件下, 最小停留时间被评测为 $T_{\min} = 30s$ 。

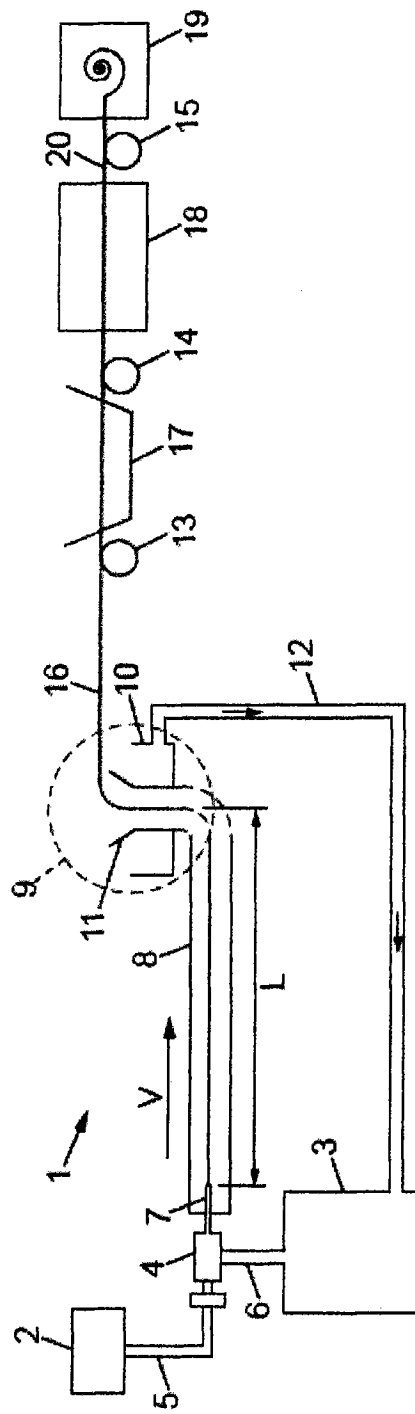


图 1