



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102648086 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201080052957. 0

(22) 申请日 2010. 11. 23

(30) 优先权数据

61/263, 806 2009. 11. 23 US

12/952, 144 2010. 11. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/057919 2010. 11. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/063423 EN 2011. 05. 26

(71) 申请人 应用纳米结构方案公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 T·K·沙 H·C·马里基

S·J·马克库拉 M·R·阿尔伯丁

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51) Int. Cl.

B32B 5/16(2006. 01)

B32B 9/00(2006. 01)

B32B 3/00(2006. 01)

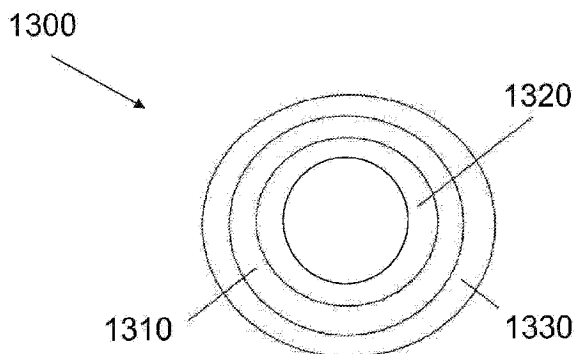
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 11 页

(54) 发明名称

热固性基体中的并入 CNT 的纤维

(57) 摘要

结构支撑体包括圆柱形核、核内的内层和外层。内层和外层包括在热固性基体中的并入 CNT 的纤维材料。复合材料包括热固性基体和具有长度在大约 20 至大约 500 微米或大约 0.1 至大约 15 微米之间的 CNT 的并入 CNT 的纤维材料。对于后一范围来说, CNT 以复合材料的按重量计大约 0.1% 至大约 5% 之间存在。一种制造结构支撑体的方法包括绕圆柱形心轴以基本上平行于心轴轴线的方向湿卷绕第一并入 CNT 的纤维, 以基本上不平行于心轴轴线的角度绕第一并入 CNT 的纤维湿卷绕基线层, 和以基本上平行于心轴轴线的方向绕基线层湿卷绕第二并入 CNT 的纤维。



1. 一种结构支撑体,包括:
圆柱形结构核;
同心地置于所述核内的内层;所述内层包括在第一热固性基体中的第一并入 CNT 的纤维材料;和
包括在第二热固性基体中的第二并入 CNT 的纤维材料的外层。
2. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中所述核包括在第三热固性基体中的第三纤维材料。
3. 根据权利要求 2 所述的支撑体,其中所述第一热固性基体、所述第二热固性基体和所述第三热固性基体是相同的。
4. 根据权利要求 2 所述的支撑体,其中所述第一热固性基体、所述第二热固性基体和所述第三热固性基体包括至少两种不同的热固性树脂。
5. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中所述第一并入 CNT 的纤维和所述第二并入 CNT 的纤维独立地包括具有长度在大约 20 至大约 500 微米之间的 CNT。
6. 根据权利要求 2 所述的支撑体,其中所述第三纤维材料为第三并入 CNT 的纤维。
7. 根据权利要求 6 所述的支撑体,其中所述第三并入 CNT 的纤维包括具有长度在大约 0.1 微米至大约 20 微米之间的 CNT。
8. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中所述第一并入 CNT 的纤维材料的 CNT 以所述并入 CNT 的纤维的以重量计大约 10% 至以重量计大约 40% 之间的量存在。
9. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中所述第二并入 CNT 的纤维材料的 CNT 以所述并入 CNT 的纤维的以重量计大约 10% 至以重量计大约 40% 之间的量存在。
10. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中与所述内层相关的第一纤维体积在大约 20% 至大约 40% 之间的范围内。
11. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中与所述外层相关的第二纤维体积在大约 20% 至大约 40% 之间的范围内。
12. 根据权利要求 2 所述的支撑体,其中与所述核相关的第三纤维体积在大约 50% 至大约 70% 之间的范围内。
13. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中所述内层具有大约 1S/m 至大约 300S/m 之间的电导率。
14. 根据权利要求 1 所述的支撑体,其中所述外层具有大约 1S/m 至大约 300S/m 之间的第二电导率。
15. 一种复合材料,包括:
热固性基体;和
并入碳纳米管 (CNT) 的纤维材料,所述纤维材料包括具有长度在大约 20 微米至大约 500 微米之间的 CNT。
16. 根据权利要求 15 所述的复合材料,其中所述并入 CNT 的纤维材料包括碳纤维材料。
17. 根据权利要求 15 所述的复合材料,其中所述并入 CNT 的纤维材料的 CNT 以按重量计大约 10% 至按重量计大约 40% 之间的量存在,优选 15-20%。
18. 根据权利要求 15 所述的复合材料,其中所述复合材料的第一部分中所述并入 CNT 的纤维材料的第一纤维体积在大约 20% 至大约 40% 之间的范围,优选 30-40%。

19. 根据权利要求 15 所述的复合材料,进一步包括置于所述复合材料的第二部分中的第二纤维材料;其中所述第二纤维材料的第二纤维体积为大约 50% 至大约 70%,优选 60-70%。

20. 一种复合材料,包括:

并入 CNT 的纤维材料,其包括长度在大约 0.1 微米至大约 20 微米之间的 CNT,优选 5-15 微米;和

热固性基体;

其中所述 CNT 以所述复合材料的以重量计大约 0.1% 至以重量计大约 5% 之间的范围存在。

21. 根据权利要求 20 所述的复合材料,其中所述复合材料为预浸织物。

22. 根据权利要求 20 所述的复合材料,其中所述并入 CNT 的纤维材料包括玻璃纤维材料。

23. 根据权利要求 20 所述的复合材料,其中所述并入 CNT 的纤维材料包括碳纤维材料。

24. 一种制造结构支撑体的方法,包括:

绕圆柱形心轴以基本上平行于所述心轴轴线的方向湿卷绕第一并入 CNT 的纤维;

以基本上不平行于所述心轴轴线的角度绕所述卷绕的第一并入 CNT 的纤维湿卷绕基线层;和

以基本上平行于所述心轴轴线的方向绕所述基线层湿卷绕第二并入 CNT 的纤维;

其中每个湿卷绕步骤包括用至少一种热固性基体湿卷绕。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,进一步包括固化所述至少一种热固性基体材料的步骤。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述固化步骤是在已经进行所有湿卷绕步骤后作为单个步骤进行的。

27. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述固化步骤包括在每个湿卷绕步骤之间的完全或部分固化。

热固性基体中的并入 CNT 的纤维

[0001] 相关申请的说明

[0002] 该申请在 35U. S. C. 119(e) 下要求 2009 年 11 月 23 日提交的美国临时申请 61/263, 806 和 2010 年 11 月 22 日提交的美国专利申请 12/952, 144 的优先权。

[0003] 关于联邦政府赞助的研究或开发的说明

[0004] 不适用。

[0005] 本发明的背景和领域

[0006] 本发明一般地涉及碳纳米管 (CNT), 并且更具体地涉及并入复合材料中的 CNT。

[0007] 在过去几年中, 纳米复合材料已经被广泛研究。已经做出努力以通过混合在多种纳米颗粒材料中来改变基体性质。特别地, CNT 已经被用作纳米级增强材料, 但由于它们并入基体材料的复杂性, 例如粘度随着 CNT 负载大幅度增加, 还没有实现大规模生产潜力。

[0008] 利用纳米级材料提高复合材料性质的新型复合材料和获取这些复合材料的方法将是有益的。本发明满足该需要, 并同时提供了相关优势。

发明内容

[0009] 在一些方面, 在此公开的实施方式涉及结构支撑体, 其包括圆柱形结构核、内层和外层, 该内层同心地置于该核内, 内层包括第一热固性基体中的第一并入 CNT 的纤维材料, 该外层包括第二热固性基体中的第二并入 CNT 的纤维材料。

[0010] 在一些方面, 在此公开的实施方式涉及复合材料, 其包括热固性基体和具有长度在大约 20 微米至大约 500 微米之间的 CNT 的并入 CNT 的纤维材料。

[0011] 在一些方面, 在此公开的实施方式涉及复合材料, 其包括具有长度在大约 0.1 微米至大约 20 微米之间的 CNT 的并入 CNT 的纤维材料, 和热固性基体。该 CNT 以复合材料的按重量计大约 0.1% 至按重量计大约 5% 之间的范围存在。

[0012] 在一些方面, 在此公开的实施方式涉及制造结构支撑体的方法, 其包括绕圆柱形心轴以基本上平行于心轴轴线的方向湿卷绕第一并入 CNT 的纤维, 以基本上不平行于心轴轴线的角度绕卷绕的第一并入 CNT 的纤维湿卷绕基线层 (baseline layer), 和以基本上平行于心轴轴线的方向绕基线层湿卷绕第二并入 CNT 的纤维。每个湿卷绕步骤包括用至少一种热固性基体进行湿卷绕。

附图说明

[0013] 图 1 显示经连续 CVD 方法在 AS4 碳纤维上生长的多壁 CNT (MWNT) 的透射电子显微镜 (TEM) 图像。

[0014] 图 2 显示经连续 CVD 方法在 AS4 碳纤维上生长的双壁 CNT (DWNT) 的 TEM 图像。

[0015] 图 3 显示从隔离涂层中 CNT 生长的扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 其中形成 CNT 的纳米颗粒催化剂被机械并入碳纤维材料表面。

[0016] 图 4 显示 SEM 图像, 其显示 CNT 长度分布的一致性, 该 CNT 在碳纤维材料上生长至大约 40 微米的目标长度的 20% 之内。

[0017] 图 5 显示说明隔离涂层对 CNT 生长影响的 SEM 图像。密集的、良好排列的 CNT 生长在施加隔离涂层的地方,并且没有 CNT 生长在隔离涂层缺乏的地方。

[0018] 图 6 显示碳纤维上的 CNT 的低放大率 SEM,其显示 CNT 密度的均匀性,在整个纤维中在大约 10% 之内。

[0019] 图 7 显示根据本发明的例证性实施方式,生产并入 CNT 的碳纤维材料的方法。

[0020] 图 8 显示在连续的方法中 CNT 如何可以并入碳纤维材料,以导热性和导电性的改进为目标。

[0021] 图 9 显示使用“逆向的”隔离涂层方法,在连续的方法中 CNT 如何可以并入碳纤维材料,以机械性质尤其是界面特性诸如剪切强度的改进为目标。

[0022] 图 10 显示 IM7 碳纤维上并入的 CNT 对层间断裂韧性的影响。原始材料是未上浆的 IM7 碳纤维,而并入 CNT 的材料是在纤维表面上并入 15 微米长 CNT 的未上浆的碳纤维。

[0023] 图 11 显示纤维上的 CNT 百分比对 S- 玻璃纤维上纤维体积百分比的影响。

[0024] 图 12 显示根据本发明的一些实施方式的结构支撑体。

[0025] 本发明提供了复合材料,其包括热固性基体材料和分散遍及至少一部分热固性基体材料的并入碳纳米管 (CNT) 的纤维材料。可不需要用于 CNT 分散的额外的处理,制造用热固性基体制造的复合材料结构。额外的益处来源于控制 CNT 朝向的能力,CNT 朝向包括在圆周上垂直或平行于纤维表面。CNT 的长度也可与总负载百分比一起被控制。

[0026] 可以利用涉及热固性基体的传统制造技术用玻璃或碳纤维产生的任何复合材料结构,都可用并入 CNT 的纤维产生,而不用任何额外的加工步骤。除了增大了热和电导率,这些多尺度 (multiscale) 复合材料还可显示增加的机械性质。

[0027] 纤维复合材料的应用随着对例如结构、热和电性质的多种要求而快速增加。复合材料的一个子类为纤维增强的热固性基体复合材料。这些复合材料可用利用多种技术与未固化的热固性基体进行整合并通过热周期进行固化的玻璃和碳纤维以及陶瓷、金属和有机纤维产生。主要地,微尺度增强与具有大约 5-15 微米直径的玻璃或碳纤维一起使用。如以下进一步描述的,为了提高含纤维复合材料的机械、热和电性质,使本发明的复合材料结合并入 CNT 的纤维。

[0028] 通过多种技术,包括但不限于短切纤维铺叠、树脂传递模塑法和湿卷绕、真空辅助树脂传递模塑法 (VARTM) 和预浸料制造,将这些 CNT 改性的纤维并入热固性基体。用于并入用作复合材料结构的玻璃或碳纤维的任何现有技术都可用于结合并入 CNT 的纤维。可使用任何热固性基体,除了酚醛塑料、硅氧烷、聚酰亚胺和类似物,还包括工业标准环氧树脂和聚酯家族群组。聚酯树脂可例如用于产生并入短切或连续纤维、与树脂进行预混合的整体模塑料 (bulk-molding compound, BMC) 或片状模塑料 (sheet molding compound, SMC)。并入 CNT 的纤维可被并入 BMC 或 SMC 中,提供了多长度尺度增强,该增强可用于先前由非 CNT BMC 或 SMC 产生的复合材料结构。

[0029] 纤维可被并入 CNT,直至以重量计大约 40% 的 CNT 负载百分比。CNT 并入量可精确控制,以调整 CNT 负载至取决于所需性质的常规应用。例如对于增加热和电导率来说,可使用更多的 CNT。CNT 增强的复合材料结构包括基底纤维的主要增强、作为基体的热固性聚合物和作为纳米级增强结合到基底纤维的 CNT。复合材料的纤维体积可位于从低至大约 10% 至大约 75% 的范围内,树脂体积从大约 25 至大约 85%,并且 CNT 体积 % 可位于至多大约 35%

的范围内。

[0030] 在典型的复合材料中,通常具有大约 60% 纤维比大约 40% 基体的比率,然而引入第三成分,即并入的 CNT,使这些比率发生变化。例如,加入以体积计至多大约 25% CNT,纤维部分可在大约 10% 至大约 75% 之间变化,基体范围变化至大约 25% 至大约 85%。多种比率可改变总体复合材料的性质,该性质可针对一种或多种所需特性进行调整。CNT 的性质有助于用它们增强的纤维。在热固性复合材料中利用这些增强的纤维,类似地给予了将根据纤维分数而变化的增加,但与本领域已知的那些相比,仍然可大大改变热固性复合材料的性质。

[0031] 如本文所使用,术语“纤维材料”指的是任何以纤维作为其基本结构成分的材料。纤维材料可包括玻璃、碳、陶瓷、金属、芳族聚酰胺和其他天然和合成的有机纤维。该术语包括纤维、丝、线、丝束、带材、织造的和非织造的织物、板片、垫和类似材料。

[0032] 如本文所使用,术语“可缠绕维度”指的是纤维材料具有至少一个长度不被限制的维度,允许材料储存在卷轴或者心轴上。“可缠绕维度”的纤维材料具有至少一个这样的维度,该维度决定使用分批或者连续处理进行 CNT 并入,如在本文所描述。通过具有 800 的特(tex)数值(1 特=1g/1,000m)或者 620 码/1b 的 AS412k 碳纤维丝束(Grafil, Inc., Sacramento, CA)举例说明商业可得的可缠绕维度的一个示例性纤维材料。具体地,例如,可以以 5、10、20、50 和 1001b.(对具有高重量的卷轴,通常是 3k/12K 丝束)卷轴获得商业的碳纤维丝束,尽管更大的卷轴可能需要专门订购。本发明的方法容易以 5 至 201b. 卷轴操作,尽管更大的卷轴是可用的。而且,预处理操作可被结合,其将非常大的可缠绕长度,例如 1001b. 或者更大,分割成为易于处理的维度,诸如两个 501b 卷轴。

[0033] 如在本文使用,术语“碳纳米管”(CNT,复数是 CNTs)指的是许多富勒烯族碳的圆柱形同素异形体的任一种,包括单壁碳纳米管(SWNT)、双壁碳纳米管(DWNT)、多壁碳纳米管(MWNT)。CNT 可以被富勒烯类似结构封端或者是开口的。CNT 包括包封其他材料的那些。

[0034] 如本文所使用,“长度一致”指的是在反应器中生长的 CNT 的长度。“一致的长度”意味着 CNT 具有这样的长度,对于在大约 1 微米至大约 500 微米之间变化的 CNT 长度,其公差是全部 CNT 长度的正负大约 20% 或者更少。在非常短的长度,诸如 1-4 微米,该误差可在范围从在全部 CNT 长度的大约正负 20% 直到大约正负 1 微米之间,即,稍微多于全部 CNT 长度的大约 20%。

[0035] 如本文所使用,“分布一致”指的是纤维材料上 CNT 的密度的一致性。“一致的分布”意味着在纤维材料上 CNT 具有这样的密度,其公差大约是正负 10% 覆盖率,覆盖率被定义为被 CNT 覆盖的纤维的表面积的百分率。对具有 5 壁的 8nm 直径 CNT,这相当于 $\pm 1500 \text{ CNT}/\mu\text{m}^2$ 。这样的数字假设 CNT 内部的空间是可填充的。

[0036] 如本文所使用,术语“并入的”意思是结合的和“并入”意思是结合的过程。这种结合可以包括直接共价结合、离子结合、 $\pi-\pi$ 和范德华力-介导的(mediated)物理吸附。例如,CNT 可被直接共价结合至纤维材料。结合可以是间接的,诸如通过钝化的隔离涂层和/或置于 CNT 和纤维之间的中间过渡金属纳米颗粒,并入 CNT 至纤维。在本文公开的并入 CNT 的纤维中,碳纳米管可被直接地或者间接地“并入”至纤维,如上所述。将 CNT “并入”至纤维材料的具体方式被称作“结合基序(bonding motif)”。不管并入 CNT 的纤维实际的结合基序如何,本文描述的并入方法比简单地施加松弛的预制的 CNT 至纤维提供更坚实的结合。就此而言,在负载催化剂的纤维基底上合成 CNT 提供比仅仅范德华附着更强的“并

入”。通过本文下面进一步描述的方法制造的并入 CNT 的纤维可提供高度缠绕支化碳纳米管的网络,其可展示相邻 CNT 之间的共享壁基序,尤其以更高的密度。在一些实施方式中,例如在电场存在时生长可被影响,以提供可选的生长形态。更低密度下的生长形态也可偏离支化的共享壁基序,而仍然提供强并入至纤维。

[0037] 如本文所使用,术语“过渡金属”指的是周期表 d 区中任何元素或者元素的合金。术语“过渡金属”也包括基本过渡金属元素的盐形式,诸如氧化物、碳化物、氮化物以及类似物。

[0038] 如本文所使用,术语“纳米颗粒”或者 NP(复数是 NPs) 或者其语法等价物指的是尺寸在当量球形直径大约 0.1 至大约 100 纳米之间的颗粒,尽管 NPs 形状不必是球形的。具体地,过渡金属 NPs 用作纤维材料上 CNT 生长的催化剂。

[0039] 如本文所使用,术语“上浆剂(sizing agent)”、“纤维上浆剂”或者仅“上浆”共同指的是在纤维的制造中用作涂层的材料,以保护纤维的完整性、提供复合材料中纤维和基体材料之间增强的界面相互作用、和 / 或改变和 / 或增强纤维的特定的物理性质。在一些实施方式中,并入至纤维材料的 CNT 表现为上浆剂。

[0040] 如本文所使用,术语“基体材料”指的是体相材料,其可用于按特定朝向——包括随机朝向——组织上浆的并入 CNT 的纤维材料。通过将并入 CNT 的纤维材料一些方面的物理和 / 或化学性质赋予基体材料,基体材料可受益于并入 CNT 的纤维材料的存在。

[0041] 如本文所使用,术语“材料停留时间(residence time)”指的是时间的量,在本文描述的 CNT 并入过程期间沿可缠绕维度的纤维材料被暴露于 CNT 生长条件的不连续的点。该定义包括当使用多个 CNT 生长室时的停留时间。

[0042] 如本文所使用,术语“线速度”指的是可缠绕维度纤维材料可被供给经过在本文描述的 CNT 并入方法的速度,其中线速度是 CNT 室(一个或多个)长度除以材料停留时间所确定的速度。

[0043] 参看图 12,在一些实施方式中,本发明提供了结构支撑体 1300,其包括圆柱形结构核 1310、同心地置于核内的内层 1320——该内层包括第一热固性基体中的第一并入 CNT 的纤维材料、和包括第二热固性基体中的第二并入 CNT 的纤维材料的外层 1330。圆柱形核 1310 可为任何结构材料并可包括纤维增强的基体材料。结构核 1310 的纤维增强可具有置于其上的 CNT,或 CNT 可不存在于纤维增强。结构核的基体材料也可作为热固性材料。在这样的一些实施方式中,内层第一热固性基体和外层第二热固性基体可与结构核相同,并且因此,基体材料为穿过每一层的相同材料的连续体,不同之处仅为在三层中存在不同的纤维增强类型。尽管在此公开的实施方式涉及圆柱形支撑体,但本领域技术人员将意识到相似的支撑元件可以以其他几何构造例如三角形、正方形、矩形和类似形状制造。

[0044] 在一些实施方式中,本发明的结构支撑体可用于要求闪电保护的应用中。这类应用的设计要素可包括 CNT 长度、CNT 密度、CNT 朝向、纤维类型以及内层和外层的厚度改变的选择的任何组合。所有这些设计要素都由 CNT 并入过程和 CNT 生长后处理控制。在一些实施方式中,通过在整个结构支撑体上使用相同的基体材料并以单个最终固化步骤利用多种层的湿卷绕,实现快速生产。

[0045] 可用于本发明的热固性基体材料可包括任何已知的基体材料(见 Mel M. Schwartz, Composite materials Handbook(1992 第 2 版))。可用作基体材料的热固树脂

包括邻苯二甲酸 / 马来酸型聚酯、乙烯基酯、环氧树脂、酚醛塑料、氰酸酯、双马来酰亚胺和纳迪克酸末端封端的聚酰亚胺（例如，PMR-15）。热塑性树脂包括聚砜、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、多硫化物、聚醚醚酮、聚醚砜、聚酰胺 - 酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯和液晶聚酯。

[0046] 在一些实施方式中，该结构核包括第三热固性基体中的第三纤维材料。在一些这样的实施方式中，第一热固性基体、第二热固性基体和第三热固性基体是相同的。当内层、外层和结构核的所有三个基体都包括相同的基体材料时，可使用单个固化步骤，尽管当形成每一层时也可使用部分或完全固化。在其他实施方式中，第一热固性基体、第二热固性基体和第三热固性基体包括至少两种不同的热固性树脂。在一些这样的实施方式中，当形成每一层时，可连续进行固化。可选择不同固化温度的热固性树脂，以便紧密配合以提供均匀的固化。

[0047] 在一些实施方式中，第一并入 CNT 的纤维和第二并入 CNT 的纤维独立地包括具有长度从大约 20 至大约 500 微米之间的 CNT，包括大约 20、25、30、40、45、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、200、250、300、350、400、450 和大约 500 微米，包括之间的任何值和其分数。在一些实施方式中，CNT 也可位于大约 20 微米至大约 50 微米之间的范围内，包括 20、25、30、35、40、45 和 50 微米，包括之间的任何值和其分数。在大约 20 微米至大约 500 微米之间的任何这样的长度可用于例如提高导电率和 / 或导热率。在一些实施方式中，结构核的第三纤维材料可为第三并入 CNT 的纤维。在一些这样的实施方式中，第三并入 CNT 的纤维可包括具有长度从大约 0.1 微米至大约 20 微米之间的 CNT，其可用于增强机械强度。因此，可用具有以下长度的 CNT 实现结构增强，例如 0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 和 20 微米，包括之间的值和其分数。

[0048] 在一些实施方式中，第一并入 CNT 的纤维材料的 CNT 可按并入 CNT 的纤维的以重量计大约 10% 至以重量计大约 40% 之间的量存在。因此，CNT 可按并入 CNT 的纤维的以重量计大约 10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39% 和 40% 存在，包括其分数。在一些实施方式中，第一并入 CNT 的纤维材料可以以大约 15 微米至大约 20 微米之间的量存在，包括 15、16、17、18、19 和 20 微米，包括其分数。同样地，本发明的支撑体可包括以并入 CNT 的纤维的以重量计大约 10% 至以重量计大约 40% 之间的量存在的第二并入 CNT 的纤维材料的 CNT，包括并入 CNT 的纤维的以重量计大约 10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39% 和 40%，包括其分数。在一些实施方式中，第二并入 CNT 的纤维材料可以以大约 15 微米至大约 20 微米之间的量存在，包括 15、16、17、18、19 和 20 微米，包括其分数。

[0049] 在一些实施方式中，本发明的支撑体可包括与内层相关的第一纤维体积，其可位于大约 20% 至大约 40% 之间的范围内，包括大约 20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39% 和大约 40%，包括其分数。在一些实施方式中，与内层相关的第一纤维体积可位于大约 30% 至大约 40% 之间的范围内，包括大约 30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39% 和大约 40%，包括其分数。同样地，本发明的支撑体可包括与外层相关的第二纤维体积，其位于大约 20% 至大约 40% 之间的范围内，包括大约 20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、

39% 和 40%，包括其分数。在一些实施方式中，与外层相关的第二纤维体积可位于大约 30% 至大约 40% 之间的范围内，包括大约 30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39% 和大约 40%，包括其分数。本发明的支撑体也可包括与核相关的第三纤维体积，其位于大约 50% 至大约 70% 之间的范围内，包括大约 50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69% 和 70%，包括其分数。在一些实施方式中，与核相关的第三纤维体积可位于大约 60% 至大约 70% 之间的范围内，包括大约 60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69% 和 70%，包括其分数。

[0050] 在一些实施方式中，本发明的支撑体可具有电导率在大约 1S/m 至大约 300S/m 之间范围内的内层。同样地，外层可具有在大约 1S/m 至大约 300S/m 之间的第二电导率。因此，内层和外层可独立地具有大约 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250 和大约 300S/m 的电导率，包括之间的所有值和其分数。一些实施方式的内层和外层电导率可独立地在大约 10S/m 至大约 100S/m 之间的范围内，包括大约 10、20、30、40、50、60、70、80、90 和大约 100S/m，包括之间的任何值和其分数。传导率的这些值指的是全厚度测量，即，垂直于纤维的轴线并且也垂直于支撑圆柱的轴线。那是穿过外层或内层厚度的传导率。

[0051] 本发明也提供了包括热固性基体和并入碳纳米管 (CNT) 的纤维材料的复合材料，所述纤维材料包括具有长度在大约 20 微米至大约 500 微米之间的 CNT，包括大约 20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、200、250、300、350、400、450 和 500 微米，包括之间的任何值和其分数。在一些实施方式中，CNT 也可位于大约 20 微米至大约 50 微米之间的长度范围内，包括 20、25、30、35、40、45 和 50 微米，包括之间的任何值和其分数。在一些这样的实施方式中，如本文在以下进一步描述的，并入 CNT 的纤维材料包括碳纤维材料。这样的复合材料结构可用于以导电率和 / 或导热率提高为目标的应用中。

[0052] 在一些实施方式中，本发明的复合材料可具有以以下量存在的在并入 CNT 的纤维材料上的 CNT：以重量计大约 10% 至以重量计大约 40% 之间，包括以重量计大约 10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39% 和 40%，包括其分数。在一些实施方式中，该范围可位于以重量计大约 15 至大约 20% 之间的量，包括大约 15%、16%、17%、18%、19% 和 20%，包括其分数。在一些实施方式中，复合材料的第一部分中的并入 CNT 的纤维材料的第一纤维体积可位于大约 20% 至大约 40% 之间的范围内，包括大约 20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39% 和 40%。置于相同复合材料的第二部分中的第二纤维材料可具有在大约 50% 至大约 70% 的范围内的第二纤维材料的第二纤维体积，包括大约 50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69% 和 70%，包括其分数。

[0053] 在一些实施方式中，本发明也提供包括并入 CNT 的纤维材料和热固性基体的复合材料，该并入 CNT 的纤维材料包括长度在大约 0.1 微米至大约 15 微米之间范围内的 CNT，其中 CNT 在复合材料的以重量计大约 0.1% 至以重量计大约 5% 之间的范围内存在。这样的复合材料例如可为预浸织物的形式，并且可用于以结构增强为目标的应用中。在一些这样的实施方式中，并入 CNT 的纤维材料包括可以是玻璃纤维材料，而在其他实施方式中，并入 CNT 的纤维材料可包括碳纤维材料。

[0054] 本发明也提供了制造结构支撑体的方法,其包括 1) 绕圆柱形心轴以基本上平行于心轴轴线的方向湿卷绕第一并入 CNT 的纤维 ;2) 以基本上不平行于心轴轴线的角度绕卷绕的第一并入 CNT 的纤维湿卷绕基线纤维层 ;和 3) 以基本上平行于心轴轴线的方向绕基线层湿卷绕第二并入 CNT 的纤维。在一些实施方式中,每一个湿卷绕步骤都包括用至少一种热固性基体湿卷绕。本发明的方法进一步包括固化热固性基体材料的步骤。在一些实施方式中,在已经进行所有湿卷绕步骤后,作为单个步骤进行固化步骤,而在其他实施方式中,固化步骤可包括在每一个湿卷绕步骤之间的完全或部分固化。在一些实施方式中,基线纤维层为另一并入 CNT 的纤维层。在这样的实施方式中,可选择 CNT 长度以增强机械强度,例如,如上所述在大约 0.1 至大约 50 微米之间。

[0055] 本发明也提供了制造结构支撑体的方法,其包括 1) 绕圆柱形心轴以基本上平行于心轴轴线的方向干卷绕第一并入 CNT 的纤维 ;2) 以基本上不平行于心轴轴线的角度绕卷绕的第一并入 CNT 的纤维干卷绕基线纤维层 ;3) 以基本上平行于心轴轴线的方向绕基线层干卷绕第二并入 CNT 的纤维 ;和 4) 将至少一种热固性基体并入干卷绕的第一并入 CNT 的纤维、干卷绕的基线纤维层和干卷绕的第二并入 CNT 的纤维。在一些实施方式中,可在每一个干卷绕步骤后进行这样的并入,而在其他实施方式中,可在所有干卷绕步骤完成后进行热固性基体并入。

[0056] 在一些实施方式中,制造方法包括使用预浸料、树脂膜并入,真空 - 辅助树脂传递模塑 (VARTM) 和在复合材料制造的领域中使用的任何其他技术。非限制性例子包括拉挤成形、挤压成形、树脂传递模塑法 (RTM)、手工铺叠开放模塑、压缩模塑、热压成形、高压釜模塑、和纤维卷绕。

[0057] 并入 CNT 的碳和玻璃纤维已经在共同待决的申请 U.S. 2010/0178825 和 12/611,070 中被描述,在此两者通过引用全文并入。这样的并入 CNT 的纤维材料为可用作热固性基体中加强材料的类型的代表。其他并入 CNT 的纤维类型材料可包括金属纤维 (U.S. 2010/0159240)、陶瓷纤维和有机纤维例如芳族聚酰胺纤维,其全部已经通过类似于以下描述的那些程序制备。在以上参考的申请中公开的 CNT 并入方法中,纤维材料被改性,以在纤维上提供 CNT- 起始催化剂纳米颗粒层 (通常仅是单层)。负载催化剂的纤维随后暴露于用于在线连续生长 CNT 的基于 CVD 的过程。生长的 CNT 被并入纤维材料。所得并入 CNT 的纤维材料本身是复合材料结构。

[0058] 可用纤维表面上以 CNT 的具体类型调整并入 CNT 的纤维,以便能实现多种性质。例如,可通过在纤维上应用多种类型、直径、长度和密度的 CNT 改变电性质。对于改善复合材料传导性的渗透途径来说,需要可提供合适 CNT 与 CNT 桥连的 CNT 长度。因为纤维间距通常相当于或大于从大约 5 至大约 50 微米的一个纤维直径,所以 CNT 可至少为该长度,以获得有效电路。较短长度的 CNT 可用于提高结构性质。

[0059] 在一些实施方式中,并入 CNT 的纤维材料包括沿相同纤维材料的不同部分长度可变的 CNT。当用作热固性复合材料加固时,这种多功能性并入 CNT 的纤维增强了它们所结合的复合材料的不止一种性质。

[0060] 在一些实施方式中,第一数量的碳纳米管被并入纤维材料。选择该量以便并入碳纳米管的纤维材料的至少一种性质的数值与纤维材料本身的相同性质的数值不同,所述性质选自:拉伸强度、杨氏模量、剪切强度、剪切模量、韧性、压缩强度、压缩模量、密度、EM 波

吸收率 / 反射率、声音透射率 (acoustic transmittance)、导电性和导热性。所得并入 CNT 的纤维材料的这些性质的任何一种可被给予最终复合材料。

[0061] 拉伸强度可以包括三种不同的测量方法:1) 屈服强度,其评价材料应变从弹性变形变化为塑性变形、引起材料永久地变形的应力;2) 极限强度,其评价当材料被置于拉伸、压缩或者剪切时可经受的最大应力;和 3) 断裂强度,其评价应力-应变曲线上在断裂点的应力坐标。复合材料剪切强度评价当垂直于纤维方向施加负载时材料受损的应力。压缩强度评价当施加压缩负荷时材料受损的应力。

[0062] 特别地,多壁碳纳米管具有目前测量的任何材料的最高拉伸强度,已达到 63GPa 的拉伸强度。而且,理论计算已指出大约 300GPa 的 CNT 的可能拉伸强度。因此,并入 CNT 的纤维材料被预期与母体纤维材料相比具有显著更高的极限强度。如上所述,拉伸强度的增加取决于使用的 CNT 的精确属性,以及纤维材料上的密度和分布。例如,并入 CNT 的纤维材料可以表现拉伸性质的 2 至 3 倍增加。示例性的并入 CNT 的纤维材料可具有比母体未功能化的纤维材料高达三倍的剪切强度以及高达 2.5 倍的压缩强度。增强纤维材料的强度的这种增加转化为结合了并入 CNT 的纤维的热固性材料中增加的强度。

[0063] 杨氏模量是各向同性弹性材料的劲度的测量。其被定义为胡克定律适用的应力范围内的单轴应力与单轴应变的比例。这可被实验地由应力-应变曲线的斜率确定,该应力-应变曲线在材料的样品上进行的测试期间产生。

[0064] 导电性或者比电导是材料传导电流的能力的量度。具有特定结构参数诸如与 CNT 手性相关的扭曲程度的 CNT 可以是高度传导的,因此表现金属的性质。关于 CNT 手性,公认的命名法系统 (M. S. Dresselhaus 等 *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, CA pp. 756-760, (1996)) 已被标准化并且被本领域技术人员公认。因此,例如,通过双指数 (n, m) CNT 彼此区分,其中 n 和 m 是描写六边形石墨的相交 (cut) 和包封 (wrapping) 的整数,所以当其包封在圆柱体的表面上且边缘被封闭在一起时其形成管。当两个指数相同时, $m=n$, 所得管认为是“扶手椅”(或者 n, n) 型,因为当垂直于 CNT 轴切割管时仅六边形的边暴露,并且其在管边外围周围的图案类似于重复 n 次的扶手椅的椅臂和椅座。扶手椅 CNT,特别是 SWNT,是金属的,并且具有极其高的电和热传导率。另外,这种 SWNT 具有极其高的拉伸强度。

[0065] 除扭曲程度之外,CNT 直径也影响导电性。如上所述,通过使用控制尺寸 CNT 形成催化剂纳米颗粒,CNT 直径可被控制。CNT 也可被形成成为半导体材料。多壁 CNT (MWNT) 的传导性可能是更加复杂的。MWNT 内的壁间反应 (interwall reaction) 可以非均匀地重新分布电流在各管上。经过对比,在金属的单壁纳米管 (SWNT) 的不同部分上电流没有变化。与金刚石晶体和平面的石墨片相当,碳纳米管也具有非常高的导热率。

[0066] 并入纤维上的 CNT 可为许多富勒烯族碳的圆柱形同素异形体的任一种,包括单壁碳纳米管 (SWNT)、双壁碳纳米管 (DWNT)、多壁碳纳米管 (MWNT)。CNT 可以被富勒烯类似结构封端或者是开口的。CNT 包括包封其他材料的那些。

[0067] 并入纤维材料各部分上的 CNT 的长度是大致一致的。“一致的长度”意味着 CNT 具有这样的长度,对于在大约 1 微米至大约 500 微米之间变化的 CNT 长度,其公差是全部 CNT 长度的正负大约 20% 或者更少。在非常短的长度,诸如 1-4 微米,该误差可在范围从在全部 CNT 长度的大约正负 20% 直到大约正负 1 微米之间,即,稍微多于全部 CNT 长度的大约 20%。

[0068] 并入纤维材料各部分上的 CNT 的分布也是大致一致的。分布一致指的是纤维材料上 CNT 的密度的一致性。“一致的分布”意味着在纤维材料上 CNT 具有这样的密度,其公差大约是正负 10% 覆盖率,覆盖率被定义为被 CNT 覆盖的纤维的表面积的百分率。对具有 5 壁的 8nm 直径 CNT,这相当于 $\pm 1500\text{CNT}/\mu\text{m}^2$ 。这样的数字假设 CNT 内部的空间是可填充的。

[0069] 本公开部分涉及并入碳纳米管 (“并入 CNT”) 的碳纤维材料。CNT 并入纤维材料可起许多功能,包括例如作为上浆剂,以保护免受湿气、氧化、磨损和压缩的损伤。基于 CNT 的上浆也可用作复合材料中纤维材料和基体材料之间的界面。CNT 也可用作涂布纤维材料的数种上浆剂之一。

[0070] 此外,例如,并入纤维材料上的 CNT 可改变纤维材料的多种性质,例如导热率和 / 或导电率和 / 或拉伸强度。用于制造并入 CNT 的纤维材料的方法提供了具有基本上均匀的长度和分布的 CNT,以便在被改性的纤维材料上均匀地给予它们有用性质。此外,在此公开的方法适于生成可缠绕维度的并入 CNT 的纤维材料。

[0071] 本公开也部分涉及制造并入 CNT 的纤维材料的方法。可在施加典型的上浆溶液至纤维材料之前或取代将典型的上浆溶液施加至纤维材料,将本文公开的方法应用至从头产生的新生纤维材料。可选地,本文公开的方法可使用商业纤维材料,例如上浆剂已经施加至它表面的丝束。在这种实施方式中,上浆剂可被除去,以提供纤维材料和所合成的 CNT 之间直接的界面,虽然隔离涂层和 / 或过渡金属颗粒可用作提供间接并入的中间层,如下面进一步解释的。CNT 合成之后,根据需要进行进一步的上浆剂可施加至纤维材料。

[0072] 本文描述的方法允许连续生产沿着丝束、带材、织物和其他 3D 织造结构的可缠绕长度的长度一致且分布一致的碳纳米管。虽然各种垫、织造的和非织造的织物和类似物可通过本发明的方法功能化,但也可能从母体丝束、线或类似物,在这些母体材料的 CNT 功能化之后,产生这种更高度有序的结构。例如,并入 CNT 的织造织物可由并入 CNT 的纤维丝束产生。

[0073] 在一些实施方式中,本发明提供了这样的组合物,其包括并入碳纳米管 (CNT) 的纤维材料。并入 CNT 的纤维材料包括可缠绕维度的纤维材料、围绕纤维材料共形布置的隔离涂层,和并入纤维材料的碳纳米管 (CNT)。CNT 并入纤维材料可包括将单个 CNT 直接结合至纤维材料或通过过渡金属 NP、隔离涂层或二者间接结合的结合基序。

[0074] 不被理论束缚,用作 CNT 形成催化剂的过渡金属 NP 通过形成 CNT 生长种子结构可以催化 CNT 生长。在一个实施方式中,CNT 形成催化剂可以保持在纤维材料的底部,通过隔离涂层锁定,并且并入至纤维材料的表面。在这种情况下,通过过渡金属纳米颗粒催化剂首先形成的种子结构足够用于继续的非催化的接种 CNT 生长,而不使催化剂沿 CNT 生长的前沿移动,如在本领域中通常观察到的。在这种情况下,NP 作为 CNT 与纤维材料的连接点。隔离涂层的存在也可导致另外的间接结合基序。例如,CNT 形成催化剂可被锁定在隔离涂层中,如上所述,但是不在与纤维材料接触的表面中。在这种情况下,产生具有放置在 CNT 形成催化剂和纤维材料之间的隔离涂层的堆叠结构。在任一情况中,形成的 CNT 被并入至纤维材料。在一些实施方式中,一些隔离涂层仍允许 CNT 生长催化剂沿生长的纳米管的前沿分布。在这样的情况中,这可以导致 CNT 与纤维材料,或者任选地与隔离涂层的直接结合。不管在碳纳米管和纤维材料之间形成的实际结合基序的性质如何,并入的 CNT 是坚固的并且允许并入 CNT 的纤维材料表现碳纳米管性质和 / 或特性。

[0075] 再一次,不被理论束缚,当在碳纤维材料上生长 CNT 时,可存在于反应室中的高温和 / 或任何残留的氧气和 / 或湿气可以破坏碳纤维材料。而且,通过与 CNT 形成催化剂本身反应,碳纤维材料本身可被破坏。即在用于 CNT 合成的反应温度,碳纤维材料可表现为催化剂的碳原料。这种过量的碳可以扰乱碳原料气的受控制引入,并且甚至通过使其过载碳,可以用于使催化剂中毒。本发明中使用的隔离涂层被设计以促进这种碳纤维材料上的 CNT 合成。不被理论束缚,涂层可以为热降解提供绝热层和 / 或可以是物理的隔层,防止碳纤维材料暴露于高温下的环境。可选地或者另外地,其可将 CNT 形成催化剂和碳纤维材料之间接触表面积最小化,和 / 或其可减小在 CNT 生长温度下碳纤维材料暴露于 CNT 形成催化剂。

[0076] 提供具有并入 CNT 的纤维材料的组合物,在其中 CNT 长度基本一致。在本文描述的连续的方法中, CNT 生长室中纤维材料的停留时间可被调节以控制 CNT 生长和最终地控制 CNT 长度。这提供了控制生长的 CNT 的特定性质的方法。通过调节碳原料和载气流速和反应温度, CNT 长度也可被控制。通过控制,例如用于制备 CNT 的催化剂的尺寸,可以获得 CNT 性质的另外控制。例如,特别地, 1nm 过渡金属纳米颗粒催化剂可被用于提供 SWNT。更大的催化剂可被用于主要地制备 MWNT。

[0077] 另外,使用的 CNT 生长方法对于提供这样的并入 CNT 的纤维材料是有用的,其具有纤维材料上均匀地分布的 CNT,同时避免了可在如下方法中发生的 CNT 成束和 / 或聚集,在所述方法中预形成的 CNT 悬浮或者分散在溶剂溶液中并且用手施加于纤维材料。这种聚集的 CNT 趋于微弱地粘附于碳纤维材料,并且微弱地表达特有的 CNT 性质,如果存在的话。在一些实施方式中,最大分布密度,其表示为覆盖百分率,即,纤维覆盖的表面积,可以高达大约 55%——假设为具有 5 壁的大约 8nm 直径 CNT。通过将 CNT 内部的空间考虑为“可填充”的空间,计算该覆盖率。通过改变催化剂在表面上的分散以及控制气体组成和工艺速度,不同的分布 / 密度值可被实现。典型地,对于给定的参数组,在纤维表面上大约 10% 之内的覆盖百分率可被实现。较高的密度和较短的 CNT 对改进机械性质是有用的,而具有较低密度的更长的 CNT 对改进热和电性质是有用的,尽管增加的密度仍是有利的。当生长较长的 CNT 时,较低的密度可以产生。这可以是引起较低催化剂颗粒产率的较高温度和较快生长的结果。

[0078] 具有并入 CNT 的纤维材料的本发明的组合物可包括纤维材料,诸如丝、纤维线、纤维丝束、带材、纤维 - 编织物、织造织物、非织造的纤维垫、纤维板片和其他 3D 织造结构。丝包括具有直径在大约 1 微米至大约 100 微米之间范围的尺寸的高纵横比纤维。纤维丝束一般是紧密连接的丝的束,并且通常被扭曲在一起以产生纺线。

[0079] 纺线包括严密连接的扭曲丝的束。纺线中每一个丝直径是相对均匀的。纺线具有由其‘特’或者旦描述的不同重量,‘特’表示为 1000 线性米的重量克数,旦表示为 10,000 码的重量磅数,典型的特范围通常在大约 200 特至大约 2000 特之间。

[0080] 丝束包括松散连接的未扭曲的丝的束。如在纺线中一样,丝束中的丝直径一般是均匀的。丝束也具有不同的重量,并且特范围通常在 200 特和 2000 特之间。通常其特征在于丝束中的数以千计的丝,例如 12K 丝束、24K 丝束、48K 丝束等等。

[0081] 带材是可被组装为织物或者可以表现非织造的平压丝束的材料。带材的宽度可变化并且一般是类似于带的两面的结构。本发明的方法与并入 CNT 带材的一个或者两个面相容。并入 CNT 的带材可以类似于平的基底表面上的“地毯”或者“森林”。再一次,可以以连

续的模式进行本发明的方法以使带材卷功能化。

[0082] 纤维-编织物表示密集压紧的纤维的类似绳索的结构。例如,这种结构可由碳纺线组装。编织的结构可以包括中空的部分,或者可以绕另一核心材料组装编织的结构。

[0083] 在一些实施方式中,许多主要的纤维材料结构可被组织为织物或者类似薄片的结构。除上述的带材之外,这些包括例如织造的织物、非织造的纤维垫和纤维板片。由母体丝束、纺线、丝或者类似物可组装这种更高度有序的结构,其中 CNT 已经并入母体纤维中。可选地,这种结构可用作本文描述的 CNT 并入方法的基底。

[0084] 有三种类型的基于用于产生纤维的前体分类的碳纤维,该前体中任何一种可被用于本发明:人造纤维、聚丙烯腈(PAN)和沥青。来自人造纤维前体的碳纤维,其是纤维素材料,具有在大约 20% 的相对低的碳含量并且该纤维趋于具有低的强度和劲度。聚丙烯腈(PAN)前体提供碳含量大约 55% 的碳纤维。基于 PAN 前体的碳纤维一般地比基于其他碳纤维前体的碳纤维具有更高的拉伸强度,这是由于表面缺陷最少。

[0085] 基于石油沥青、煤焦油和聚氯乙烯的沥青前体也可被用于生产碳纤维。尽管沥青成本相对低并且碳产率高,但在给定的批次中可能有不均匀的问题。

[0086] 例如,其他纤维材料类型包括多种玻璃材料,例如 S-玻璃和 E-玻璃纤维。可用于本发明的纤维材料类型包括任何已知的合成或天然纤维。其他有用的纤维材料包括芳族聚酰胺纤维例如 KEVLAR®、玄武岩纤维、金属纤维和陶瓷纤维。

[0087] 用于并入纤维材料的 CNT 包括单壁 CNT、双壁 CNT、多壁 CNT,和其混合物。使用的精确 CNT 取决于并入 CNT 的纤维的应用。CNT 可用于导热和/或导电应用,或作为绝缘体。在一些实施方式中,并入的碳纳米管是单壁纳米管。在一些实施方式中,并入的碳纳米管是多壁纳米管。在一些实施方式中,并入的碳纳米管是单壁和多壁纳米管的组合。单壁和多壁纳米管的性质有一些不同,对纤维的一些最终用途,这些差异决定一种或者另一种类型的纳米管的合成。例如,单壁纳米管可以是半导体的或金属性的,而多壁纳米管是金属性的。

[0088] CNT 使其特有性质诸如机械强度、低至中等的电阻率、高的热导率、以及类似性质赋予了并入 CNT 的纤维材料。例如,在一些实施方式中,并入碳纳米管的纤维材料的电阻率低于母体纤维材料的电阻率。更一般地,所得并入 CNT 的纤维表现这些特性的程度可以是纤维的碳纳米管覆盖程度和密度的函数。任何数量的纤维表面积,纤维的 0-55% 可被覆盖——假设为 8nm 直径、5 壁 MWNT(再一次,该计算认为 CNT 内的空间是可填充的)。该数字对于更小直径的 CNT 更低,对于更大直径的 CNT 更大。55% 表面积覆盖率等于大约 15,000CNT/微米²。以取决于 CNT 长度的方式,可将进一步的 CNT 性质赋予纤维材料,如上所述。并入的 CNT 长度可在如下范围变化:从大约 1 微米至大约 500 微米,包括 1 微米、2 微米、3 微米、4 微米、5 微米、6 微米、7 微米、8 微米、9 微米、10 微米、15 微米、20 微米、25 微米、30 微米、35 微米、40 微米、45 微米、50 微米、60 微米、70 微米、80 微米、90 微米、100 微米、150 微米、200 微米、250 微米、300 微米、350 微米、400 微米、450 微米、500 微米、以及其间的所有值。CNT 长度也可小于大约 1 微米,例如包括大约 0.5 微米。CNT 也可大于 500 微米,包括例如 510 微米、520 微米、550 微米、600 微米、700 微米以及其间的所有值。

[0089] 本发明的组合物可以结合具有长度从大约 1 微米至大约 10 微米的 CNT。这种 CNT 长度在提高剪切强度的应用中可以是有用的。通常,就机械强度的增加而言,CNT 可短于 1 微米,同时提供提高的机械强度。在一些这样的实施方式中,CNT 可在长度从大约 0.1 至大

约 1 微米之间的范围内。CNT 也可具有从大约 5 至大约 70 微米的长度。如果在纤维方向排列 CNT, 这种 CNT 长度在提高拉伸强度的应用中可以是有用的。CNT 也可具有从大约 10 微米至大约 100 微米的长度。这种 CNT 长度对提高电 / 热性质以及机械性质可以是有用的。本发明中使用的方法也可提供具有长度从大约 100 微米至大约 500 微米的 CNT, 其可以有益于提高电和热性质。通过碳原料和惰性气体流速的调节以及改变线速度和生长温度, 容易实现 CNT 长度的这种控制。

[0090] 在一些实施方式中, 包括可缠绕长度的并入 CNT 的纤维材料的组合物可具有各种均匀区域, 其具有不同长度的 CNT。例如, 可以期望的是具有并入 CNT 的纤维材料的第一部分, 其具有均匀地更短的 CNT 长度以增强剪切强度性质, 以及相同可缠绕材料的第二部分, 其具有均匀更长的 CNT 长度以增强电或者热性质。

[0091] 将 CNT 并入至纤维材料的本发明方法允许具有一致性的 CNT 长度的控制, 并且在连续的方法中允许用 CNT 以高的速度使可缠绕纤维材料功能化。材料停留时间在 5 至 300 秒之间, 对于 3 英尺长的系统, 连续的方法中的线速度可大概在大约 0.5ft/min 至大约 36ft/min 的范围以及更大。选择的速度取决于各种参数, 如在下面进一步解释。

[0092] 在一些实施方式中, 大约 5 至大约 30 秒的材料停留时间可产生具有长度在大约 1 微米至大约 10 微米之间的 CNT。在一些实施方式中, 大约 30 至大约 180 秒的材料停留时间可产生具有长度在大约 10 微米至大约 100 微米之间的 CNT。在仍进一步的实施方式中, 大约 180 至大约 300 秒的材料停留时间可产生具有长度在大约 100 微米至大约 500 微米之间的 CNT。本领域技术人员明白, 这些范围是近似的, 并且通过反应温度以及载体和碳原料浓度和流速, 也可调节 CNT 长度。

[0093] 本发明的并入 CNT 的纤维材料包括隔离涂层。隔离涂层可包括, 例如烷氧基硅烷、甲基硅氧烷、铝氧烷 (alumoxane)、氧化铝纳米颗粒、旋涂玻璃 (spin on glass) 和玻璃纳米颗粒。如下所述, CNT 形成催化剂可被加入未固化的隔离涂层材料并且然后被一起施加于纤维材料。在其他实施方式中, 在 CNT 形成催化剂的沉积之前, 隔离涂层材料可被加入碳纤维材料。隔离涂层材料的厚度可以足够薄以允许 CNT 形成催化剂暴露于碳原料, 用于随后的 CVD 生长。在一些实施方式中, 厚度小于或者大约等于 CNT 形成催化剂的有效直径。在一些实施方式中, 隔离涂层的厚度在大约 10nm 至大约 100nm 之间的范围。隔离涂层也可小于 10nm, 包括 1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、和其间任何值。

[0094] 不被理论束缚, 隔离涂层可用作纤维材料和 CNT 之间的中间层, 并且用于将 CNT 机械地并入纤维材料。这种机械并入仍提供坚固的系统, 其中纤维材料用作组织 CNT 的平台, 而仍给予 CNT 的性质至纤维材料。而且, 包括隔离涂层的好处是其提供直接保护, 使纤维材料免受由于暴露于湿气引起的化学损害和 / 或由于在用于促进 CNT 生长的温度下加热纤维材料引起的任何热损害。

[0095] 本文公开的并入的 CNT 可有效地作为常规的纤维“上浆剂”的替代。并入的 CNT 比常规的上浆材料更加坚固并且可以改进复合材料中的纤维与基体界面, 更通常地, 改进纤维与纤维界面。实际上, 本文公开的并入 CNT 的纤维材料本身是复合材料, 在这个意义上, 并入 CNT 的纤维材料性质是纤维材料的性质以及并入的 CNT 的性质的结合。因此, 本发明的实施方式提供了将期望的性质给予纤维材料的方法, 该纤维材料否则缺乏这些性质或者具有不足量的这些性质。纤维材料可被调制或者设计以满足具体应用的要求。由于疏水的

CNT 结构,用作上浆剂的 CNT 可以保护纤维材料不吸收湿气。而且,如下面进一步例证,疏水基体材料与疏水 CNT 良好地相互作用以提供改进的纤维与基体相互作用。

[0096] 尽管给予了具有上述并入 CNT 的纤维材料有益的性质,但本发明的组合物可进一步包括“常规的”上浆剂。这种上浆剂类型和功能变化广泛,并且包括例如,表面活性剂、抗静电剂、润滑剂、硅氧烷、烷氧基硅烷、氨基硅烷、硅烷、硅烷醇、聚乙烯醇、淀粉、及其混合物。这种次要的上浆剂可用于保护 CNT 本身,或者为纤维提供并入 CNT 的存在没有给予的进一步性质。

[0097] 图 1-6 表示通过本文描述的方法制备的纤维材料的 TEM 和 SEM 图像。在下面和在实施例 I-III 中进一步详细描述制备这些材料的程序。图 1 和 2 分别表示多壁和双壁碳纳米管的 TEM 图像,在连续的方法中在 AS4 碳纤维上制备所述碳纳米管。图 3 表示在 CNT 形成纳米颗粒催化剂被机械地并入至碳纤维材料表面之后,从隔离涂层内部生长的 CNT 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。图 4 表示 SEM 图像,其表明在纤维材料上生长的 CNT 长度分布的一致性,在大约 40 微米的目标长度的 20% 之内。图 5 表示 SEM 图像,其表明了隔离涂层对 CNT 生长的影响。密集的、良好排列的 CNT 生长在施加隔离涂层的位置,并且在没有隔离涂层的位置不生长 CNT。图 6 表示纤维上的 CNT 的低放大率 SEM,其表明纤维上 CNT 密度的均匀性在大约 10% 之内。

[0098] 在一些实施方式中,本发明提供并入 CNT 的连续方法,其包括 (a) 放置碳纳米管-形成催化剂在可缠绕维度的碳纤维材料的表面;和 (b) 在纤维材料上直接合成碳纳米管,从而形成并入碳纳米管的纤维材料。对于 9 英尺长的系统,该方法的线速度可以在大约 1.5ft/min 至大约 108ft/min 之间的范围。通过本文描述的方法达到的线速度允许用短的生产时间形成商业相关量的并入 CNT 的纤维材料。例如,在 36ft/min 线速度,在设计来同时处理 5 个单独的丝束 (201b/ 丝束) 的系统中,并入 CNT 的纤维的量 (纤维上按重量计超过 5% 并入的 CNT) 可以每天生产超过 100 磅或者更多的材料。系统可被制造以一次或者通过重复生长区域以更快的速度生产更多的丝束。而且,如在本领域已知,在 CNT 制作中的一些步骤具有极其慢的速度,防止了操作的连续方式。例如,在本领域已知的典型方法中,CNT 形成催化剂还原步骤可以需要 1-12 小时完成。CNT 生长本身也可以是耗时的,例如需要几十分钟用于 CNT 生长,这排除在本发明中实现的快速线速度。本文描述的方法克服了这类速度限制步骤。

[0099] 本发明的并入 CNT 的纤维材料形成方法可避免当试图将预形成的碳纳米管的悬浮液施加至纤维材料时发生的 CNT 缠结。即,因为预形成的 CNT 未并入纤维材料,CNT 往往成束并且缠结。结果是微弱地粘附于纤维材料的 CNT 差的均匀分布。但是,如果期望,在纤维材料的表面上通过减小生长密度,本发明的方法可以提供高度均匀的缠结的 CNT 垫。以低的密度生长的 CNT 首先被并入纤维材料中。在这种实施方式中,纤维没有生长足够密集以引起垂直排列,结果是纤维材料表面上的缠结的垫。相比之下,预形成的 CNT 的手工施加不保证 CNT 垫在纤维材料上的均匀分布和密度。

[0100] 图 7 是描述根据本发明的示例性实施方式用于生产并入 CNT 的纤维材料的方法 700 的流程图。

[0101] 方法 700 包括至少下列操作:

[0102] 701:使纤维材料功能化。

[0103] 702 :施加隔离涂层和 CNT 形成催化剂至功能化的纤维材料。

[0104] 704 :加热纤维材料至对于碳纳米管合成足够的温度。

[0105] 706 :在负载催化剂的碳纤维上促进 CVD 介导的 CNT 生长。

[0106] 在步骤 701, 使纤维材料功能化以改进纤维的表面润湿性并且改进隔离涂层的粘附力。

[0107] 为使碳纳米管并入至纤维材料, 在用隔离涂层共形地涂布的纤维材料上合成碳纳米管。在一个实施方式中, 按照操作 702, 这通过首先用隔离涂层共形地涂布纤维材料, 然后放置纳米管 - 形成催化剂于隔离涂层上完成。在一些实施方式中, 在催化剂沉积之前可部分地固化隔离涂层。这可以提供这样的表面 : 其对于接收催化剂是容易接收的并且允许其嵌入隔离涂层中, 包括允许在 CNT 形成催化剂和纤维材料之间的表面接触。在这种实施方式中, 在嵌入催化剂之后可完全固化隔离涂层。在一些实施方式中, 与 CNT 形成催化剂的沉积同时地, 隔离涂层被共形地涂布在纤维材料上。一旦 CNT 形成催化剂和隔离涂层在适当的位置, 隔离涂层可被完全地固化。

[0108] 在一些实施方式中, 在催化剂沉积之前, 隔离涂层可被完全固化。在这种实施方式中, 可以用等离子体处理完全固化的隔离涂布的纤维材料以制备接受催化剂的表面。例如, 具有固化的隔离涂层的等离子体处理的纤维材料可以提供粗糙的表面, CNT 形成催化剂可被沉积在该表面中。用于使隔离的表面“粗糙化”的等离子体方法因此促进催化剂沉积。粗糙度典型地是在纳米级别。在等离子体处理方法中, 形成纳米深度和纳米直径的凹坑 (craters) 或者凹陷 (depressions)。使用各种不同气体的任何一种或者多种的等离子体, 包括但不限于氩气、氦气、氧气、氮气和氢气, 可实现这种表面改性。在一些实施方式中, 在纤维材料本身中也可直接完成等离子体粗糙化。这可以促进隔离涂层对纤维材料的粘附。

[0109] 如在下面和连同图 7 进一步描述, 制备催化剂为包含 CNT 形成催化剂的液体溶液, 该催化剂包括过渡金属纳米颗粒。合成的纳米管的直径与金属颗粒的尺寸相关, 如上所述。在一些实施方式中, CNT 形成过渡金属纳米颗粒催化剂的商业分散体是可得的不经稀释即可使用, 在其他实施方式中, 催化剂的商业分散体可被稀释。是否稀释该溶液可以取决于待生长的 CNT 的期望密度和长度, 如上所述。

[0110] 参考图 7 的例证性实施方式, 基于化学气相沉积 (CVD) 方法, 说明碳纳米管合成, 并且在高温发生该碳纳米管合成。具体温度是催化剂选择的函数, 但是典型地在大约 500 至 1000°C 的范围。因此, 操作 704 包括加热隔离涂布的纤维材料至上述范围内的温度以支持碳纳米管合成。

[0111] 在操作 706 中, 然后进行负载催化剂的碳纤维材料上的 CVD- 促进的纳米管生长。由例如含碳原料气诸如乙炔、乙烯和 / 或乙醇, 可促进 CVD 方法。CNT 合成方法一般使用惰性气体 (氮气、氩气、氦气) 作为主要的载体气体。提供碳原料为全部混合物的大约 0% 至大约 15% 之间的范围。通过从生长室中清除湿气和氧气, 制备 CVD 生长的基本惰性环境。

[0112] 在 CNT 合成方法中, CNT 生长在 CNT 形成过渡金属纳米颗粒催化剂的位置。强的等离子体 - 产生电场的存在可被任选地应用以影响纳米管生长。即, 生长趋于沿电场的方向。通过适当地调整等离子体喷射和电场的几何形状, 垂直排列的 CNT (即, 垂直于纤维材料) 可被合成。在一定的条件下, 即使没有等离子体, 紧密地间隔开的纳米管保持垂直生长方向, 导致类似于地毯或者森林的 CNT 的密集排列。隔离涂层的存在也可影响 CNT 生长的

方向性。

[0113] 通过喷射或者浸渍涂布溶液或者通过例如等离子体方法的气相沉积,可完成在纤维材料上放置催化剂的操作。技术的选择可以与施加任何隔离涂层的方式一致。因此,在一些实施方式中,在溶剂中形成催化剂的溶液之后,通过用该溶液喷射或者浸渍涂布隔离涂布的纤维材料或者喷射和浸渍涂布结合,催化剂可被施加。单独或者结合地使用的任一技术可被使用一次、两次、三次、四次、直到许多次,以提供用 CNT 形成催化剂基本均匀地涂布的纤维材料。当使用浸渍涂布时,例如纤维材料可被置于第一浸渍浴中,在第一浸渍浴中持续第一停留时间。当使用第二浸渍浴时,纤维材料可被置于第二浸渍浴中持续第二停留时间。例如,纤维材料可被置于 CNT 形成催化剂的溶液大约 3 秒至大约 90 秒之间,这取决于浸渍配置和线速度。使用喷射或者浸渍涂布方法,具有低于大约 5% 表面覆盖率至高达大约 80% 覆盖率的催化剂表面密度的纤维材料,其中 CNT 形成催化剂纳米颗粒几乎是单层的。在一些实施方式中,在纤维材料上涂布 CNT 形成催化剂的方法应只是产生单层。例如,一堆 CNT 形成催化剂上的 CNT 生长可以损害 CNT 并入至纤维材料的程度。在其他实施方式中,使用蒸发技术、电解沉积技术和本领域技术人员已知的其他方法诸如将过渡金属催化剂作为金属有机物、金属盐或者其他促进气相运输的组分加入等离子体原料气体,过渡金属催化剂可被沉积在纤维材料上。

[0114] 因为本发明的方法被设计为连续的,可以在一连串的浴中浸渍涂布可缠绕纤维材料,其中浸渍涂布浴在空间上是分开的。在从头产生初始纤维的连续方法中,浸渍浴或者 CNT 形成催化剂的喷射可以是施加和固化或者部分地固化隔离涂层至纤维材料之后的第一个步骤。对最新形成的纤维材料,代替施加上浆剂,可进行隔离涂层和 CNT 形成催化剂的施加。在其他实施方式中,在其他上浆剂的存在下,在隔离涂层之后 CNT 形成催化剂可被施加于最新形成的纤维。CNT 形成催化剂和其他上浆剂的这种同时施加仍可提供与纤维材料的隔离涂层表面接触的 CNT 形成催化剂,以保证 CNT 并入。

[0115] 使用的催化剂溶液可以是过渡金属纳米颗粒,其可以是如上所述的任何 d- 块过渡金属。另外,纳米颗粒可以包括以元素的形式或者以盐形式及其混合物的 d- 块金属的合金和非合金混合物。这种盐形式包括但不限于,氧化物、碳化物和氮化物。非限制的示例性的过渡金属 NPs 包括 Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au 和 Ag 及其盐和混合物。在一些实施方式中,通过与隔离涂层沉积同时地,直接地施加或者并入 CNT 形成催化剂至纤维材料,这种 CNT 形成催化剂被放置在纤维上。从各个供应商,包括例如 Ferrotec Corporation (Bedford, NH), 许多这些过渡金属催化剂是容易商业获得的。

[0116] 用于施加 CNT 形成催化剂至纤维材料的催化剂溶液可在任何普通的溶剂中,该溶剂允许 CNT 形成催化剂均匀地到处分散。这种溶剂可包括但不限于,水、丙酮、己烷、异丙醇、甲苯、乙醇、甲醇、四氢呋喃 (THF)、环己烷或者任何其他溶剂,其具有控制的极性以产生 CNT 形成催化剂纳米颗粒的适当的分散体。CNT 形成催化剂的浓度可在催化剂与溶剂之比为大约 1:1 至 1:10000 的范围。当隔离涂层和 CNT 形成催化剂同时施加时,也可使用这样的浓度。

[0117] 在一些实施方式中,碳纤维材料的加热可在大约 500°C 和 1000°C 之间的温度,以在 CNT 形成催化剂的沉积之后合成碳纳米管。在碳原料的引入之前或者基本与碳原料的引入同时,在这些温度下进行加热以便 CNT 生长。

[0118] 在一些实施方式中,本发明提供一种方法,其包括从纤维材料清除上浆剂,共形地在纤维材料上施加隔离涂层,施加 CNT 形成催化剂至纤维材料,加热纤维材料至至少 500℃,以及在纤维材料上合成碳纳米管。在一些实施方式中,该 CNT 并入方法的操作包括从纤维材料清除上浆剂,施加隔离涂层在纤维材料,施加 CNT 形成催化剂至纤维,加热纤维至 CNT 合成温度和在负载催化剂的纤维材料上进行 CVD- 促进的 CNT 生长。因此,在使用商业纤维材料的情况,构造并入 CNT 的纤维的方法可以包括在纤维材料上布置隔离涂层和催化剂之前从纤维材料清除上浆剂的独立步骤。

[0119] 合成碳纳米管的步骤可以包括形成碳纳米管的许多技术,包括在共同未决的美国专利申请号 US 2004/0245088 中公开的那些,该专利通过引用并入本文。通过本领域已知的技术,包括但不限于微腔、热或者等离子体-增强的 CVD 技术、激光烧蚀、弧光放电和高压一氧化碳 (HiPCO),在本发明的纤维上生长的 CNT 可被完成。具体地,在 CVD 期间,可直接使用 CNT 形成催化剂布置在其上的隔离涂层的纤维材料。在一些实施方式中,在 CNT 合成之前,任何常规的上浆剂可被清除。在一些实施方式中,乙炔气体被电离以产生 CNT 合成用的冷碳等离子体的喷射。该等离子体被引导向负载催化剂的纤维材料。因此,在一些实施方式中,在纤维材料上合成 CNT 包括 (a) 形成碳等离子体;和 (b) 引导碳等离子体至纤维材料上布置的催化剂上。生长的 CNT 的直径由 CNT 形成催化剂的尺寸控制,如上所述。在一些实施方式中,上浆的纤维基底被加热至大约 550 至大约 800℃ 之间以促进 CNT 合成。为引发 CNT 的生长,两种气体被释放入反应器:工艺气体诸如氩气、氦气或者氮气,和含碳气体诸如乙炔、乙烯、乙醇或者甲烷。在 CNT 形成催化剂的位置生长 CNT。

[0120] 在一些实施方式中,CVD 生长是等离子体-增强的。通过在生长过程期间提供电场,等离子体可被产生。在这些条件下生长的 CNT 可以沿电场的方向。因此,通过调整反应器的几何形状,垂直排列的碳纳米管可绕圆柱形纤维放射状地生长。在一些实施方式中,对绕纤维的放射状生长,等离子体不是必需的。对具有明显的侧面的碳纤维材料,诸如带材、垫、织物、板片以及类似物,催化剂可被布置在一个或者两个侧面上,并且相应地,CNT 也可被生长在一个或者两个侧面上。

[0121] 如上所述,用足以提供连续的过程以使可缠绕纤维材料功能化的速度进行 CNT 合成。许多设备构造有利于这种连续的合成,如下面例证。

[0122] 在一些实施方式中,可以在“全等离子体 (all plasma)”方法中构造并入 CNT 的纤维材料。全等离子体方法可以始于用如上所述的等离子体使纤维材料粗糙,以改进纤维表面润湿特性和提供更加共形的隔离涂层,以及由于使用特定的反应性气体种类诸如氩气或者氦气基等离子体中的氧气、氮气、氢气,进行纤维材料功能化的使用,通过机械连锁和化学粘附改进涂层粘附力。

[0123] 隔离涂层的纤维材料经过许多进一步的等离子体-介导的步骤以形成最终的并入 CNT 的产品。在一些实施方式中,所述全等离子体方法可以包括隔离涂层被固化之后的第二表面改性。这是使纤维材料上隔离涂层的表面“粗糙”的等离子体方法以促进催化剂沉积。如上所述,使用各种不同气体的任何一种或者更多的等离子体,包括但不限于氩气、氦气、氧气、氮气、氢气和氮气,表面改性可得以实现。

[0124] 在表面改性之后,隔离涂层的纤维材料进行催化剂施加。这是在纤维上放置 CNT 形成催化剂的等离子体方法。CNT 形成催化剂典型地是如上所述的过渡金属。过渡金属催

化剂可被加入等离子体原料气体作为前体,形式为铁磁流体、金属有机物、金属盐或者其他促进气相运输的组分。可在室温下周围环境中施加催化剂,既不需要真空也不需要惰性气氛。在一些实施方式中,在催化剂施加之前纤维材料被冷却。

[0125] 继续全等离子体方法,碳纳米管合成发生在 CNT 生长反应器中。这可以通过使用等离子体-增强的化学气相沉积实现,其中碳等离子体被喷射至负载催化剂的纤维上。因为碳纳米管生长发生在高温(取决于催化剂,典型地在大约 500 至 1000°C 的范围),在暴露于碳等离子体之前,负载催化剂的纤维可被加热。对并入方法,纤维材料可被任选地加热直到其变软。在加热之后,纤维材料易于接收碳等离子体。例如,通过使含碳气体诸如乙炔、乙烯、乙醇、以及类似气体经过能够使气体电离的电场,产生碳等离子体。经过喷嘴,该冷的碳等离子体被引导至纤维材料。纤维材料可以非常接近于喷嘴,诸如在喷嘴的大约 1 厘米之内,以接收等离子体。在一些实施方式中,加热器被置于等离子体喷射器处的纤维上,以保持纤维材料的高温。

[0126] 连续的碳纳米管合成的另一构造包括直接在纤维材料上合成和生长碳纳米管的特殊的矩形反应器。该反应器可被设计用于生产负载碳纳米管的纤维的连续流线方法中。在一些实施方式中,通过化学气相沉积(“CVD”)方法在大气压下和在大约 550°C 至大约 800°C 的范围中的高温在多区域反应器中生长 CNT。合成发生在大气压下的事实是有利于反应器结合入纤维上 CNT 合成的连续处理生产线的一个因素。与使用这种区域反应器的流线连续处理相符的另一优势是 CNT 生长在几秒钟内发生,与在本领域典型的其他方法和设备构造中的几分钟(或者更长)不同。

[0127] 根据各种实施方式 CNT 合成反应器包括下列特征:

[0128] 矩形构造的合成反应器:本领域已知的典型 CNT 合成反应器的横截面是圆形的。对此有许多原因,包括例如历史的原因(在实验室中经常使用圆柱形反应器)和方便(在圆柱形反应器中容易模拟流体动力学),加热器系统容易接受圆形的管(石英,等等),并且易于制造。背离圆柱形的惯例,本发明提供具有矩形横截面的 CNT 合成反应器。背离的原因如下:1. 因为可由反应器处理的许多纤维材料是相对平的,诸如平的带材或者形式上类似薄片,因此圆形的横截面是反应器体积的低效利用。这种低效导致圆柱形 CNT 合成反应器的若干缺点,包括例如, a) 保持充分的系统净化;增加的反应器体积需要增加的气体流速以保持相同水平的气体净化。这导致对于开放的环境中的 CNT 大量生产是低效率的系统; b) 增加的碳原料气体流量;按照上述的 a), 惰性气体流量的相对增加需要增加碳原料气体流量。考虑 12K 纤维丝束的体积比具有矩形横截面的合成反应器的总体积小 2000 倍。在相同的生长圆柱形反应器(即,其宽度容纳与矩形横截面反应器相同的平面碳纤维材料的圆柱形反应器)中,纤维材料的体积比室的体积小 17,500 倍。尽管气相沉积过程诸如 CVD 典型地仅由压力和温度控制,但体积对沉积的效率具有显著影响。用矩形反应器,仍有过量的体积。该过量的体积促进不需要的反应;然而圆柱形反应器具有大约 8 倍的体积。由于这种更多的发生竞争反应的机会,在圆柱形反应器室中,期望的反应更慢地有效地发生。对于连续方法的进行, CNT 生长的这种减慢是有问题的。矩形反应器构造的一个好处是通过使用矩形室的小高度减小反应器体积,使得该体积比更好以及反应更加有效。在本发明的一些实施方式中,矩形合成反应器的总体积只是比经过合成反应器的纤维材料的总体积大大约 3000 倍。在一些进一步的实施方式中,矩形合成反应器的总体积只是比经过合成

反应器的纤维材料的总体积大大约 4000 倍。在一些仍进一步的实施方式中,矩形合成反应器的总体积比经过合成反应器的碳纤维材料的总体积大小于大约 10,000 倍。另外,明显的是,当使用圆柱形反应器时,与具有矩形横截面的反应器相比,需要更多的碳原料气体以提供相同的流量百分数。应当理解,在一些其他实施方式中,合成反应器具有由这样的多边形形式描述的横截面,该多边形形式不是矩形但与其比较类似,并且相对于具有圆形横截面的反应器其提供反应器体积的相似减小;c) 有问题的温度分布;当使用相对小直径的反应器时,从室的中心至其壁的温度梯度是最小的。但对于增大的尺寸,诸如可被用于商业规模生产,温度梯度增加。这种温度梯度导致纤维材料基底上产品质量变化(即,产品质量作为径向位置的函数变化)。当使用具有矩形横截面的反应器时,基本避免该问题。具体地,当使用平的基底时,反应器高度可随基底的尺寸按比例增大而保持不变。反应器的顶部和底部之间的温度梯度基本上可被忽略,并且因此,避免了发生的热问题和产品质量变化。2. 气体引入:因为在本领域中通常使用管式炉,典型的 CNT 合成反应器在一端引入气体并且吸引其经过反应器至另一端。在本文公开的一些实施方式中,气体可被对称地引入反应器的中心或者目标生长区域之内,这或者通过侧面或者通过反应器的底部和底部板。这提高了 CNT 生长总体速度,因为在系统的最热部分,引入的原料气体连续地补充,该部分是 CNT 生长最活跃的位置。对由矩形 CNT 反应器表现出的增加的生长速度,该恒定的气体补充是重要的方面。

[0129] 分区。提供相对冷的净化区域的室依附在矩形合成反应器的两端。申请人已确定,如果热的气体与外部环境(即,反应器的外部)混合,碳纤维材料的降解会增加。冷的净化区域提供内部系统和外部环境之间的缓冲。本领域已知的典型的 CNT 合成反应器构造典型地需要基底被小心地(并且缓慢地)冷却。在本矩形 CNT 生长反应器的出口处的冷的净化区域在短的时间段内达到冷却,如连续的流线处理所要求的。

[0130] 非接触、热壁的、金属的反应器。在一些实施方式中,使用由金属尤其是不锈钢制成的热壁反应器。这可能似乎有悖常理,因为金属,尤其是不锈钢,更容易发生碳沉积(即,形成烟灰和副产物)。因此,多数 CNT 反应器构造使用石英反应器,因为较少的碳沉积,石英容易清洁,并且石英有利于样品观察。但是,申请人已观察到,不锈钢上增加的烟灰和碳沉积导致更加一致的、更快的、更有效的和更稳定的 CNT 生长。不被理论束缚,已指出,就常压操作而言,发生在反应器中的 CVD 方法是扩散有限的。即,催化剂是“过量供给的”,由于其相对更高的分压(比起假设在部分真空下操作反应器),在反应器系统中太多的碳可利用。因此,在开放的系统中—尤其在清洁的系统中—太多的碳可粘附至催化剂颗粒,减弱其合成 CNT 的能力。在一些实施方式中,当反应器是“脏的”时,即在金属反应器壁上具有沉积的烟灰,有意地运转矩形反应器。一旦碳沉积成为反应器的壁上的单层,碳容易在其本身上沉积。因为由于该机制一些可用的碳被“收回”,以基团形式剩余的碳原料以不使催化剂中毒的速度与催化剂反应。现有系统“干净地”运转,如果打开其用于连续的处理,其会以减小的生长速度产生 CNT 的低得多的产率。

[0131] 尽管进行如上所述的“脏的”CNT 合成一般是有益的,但设备的某些部分,诸如气体集合管和入口,当烟灰形成阻塞时可消极地影响 CNT 生长过程。为了解决该问题,可用抑制烟灰的涂层诸如二氧化硅、氧化或者 MgO 保护 CNT 生长反应室的这些区域。实践中,设备的这些部分可被浸涂在这些抑制烟灰的涂料中。这些涂层可用于金属诸如 INVAR®,因为

INVAR 具有相似的 CTE (热膨胀系数), 这在更高的温度保证涂层的适当粘附力, 防止烟灰显著地聚集在关键区域。

[0132] 结合的催化剂还原和 CNT 合成。在本文公开的 CNT 合成反应器中, 催化剂还原和 CNT 生长都发生在反应器内。这是重要的, 因为如果作为单独的操作进行, 还原步骤不能及时完成用于连续的方法。在本领域已知的典型的方法中, 还原步骤典型地需要 1-12 小时完成。根据本发明, 两种操作都发生在反应器中, 这至少部分地是由于碳原料气体引入反应器的中心而不是末端的事实, 碳原料气体引入末端在使用圆柱形反应器的技术中是典型的。当纤维进入加热的区域时发生还原过程; 在此时, 气体已有时间与壁反应, 并且在与催化剂反应并且引起氧化还原 (通过氢基团相互作用) 之前冷却。正是在该过渡区域发生还原。在系统中最热的等温区域, 发生 CNT 生长, 最大生长速度出现在接近反应器中心附近的气体入口。

[0133] 在一些实施方式中, 当使用松散地连接的纤维材料诸如丝束时, 该连续的方法可以包括展开丝束的线股和 / 或丝的步骤。因此, 当丝束被打开, 例如, 使用基于真空的纤维伸展系统, 其可被伸展。当使用可能相对硬的上浆的纤维时, 可使用额外的加热以使丝束“变软”, 以促进纤维伸展。包括单独的丝的伸展纤维可被充分地伸展开, 以暴露丝的全部表面积, 因此允许丝束在随后的方法步骤中更加有效地反应。对于 3k 丝束, 这种伸展可以达到大约 4 英寸至大约 6 英寸之间跨度 (across)。伸展的丝束可以经过表面处理步骤, 该步骤由如上所述的等离子体系统组成。在施加隔离涂层并粗糙化之后, 伸展的纤维然后可经过 CNT 形成催化剂浸渍浴。结果是丝束的纤维, 其具有放射状地分布在纤维的表面上的催化剂颗粒。丝束的催化负载的纤维然后进入适当的 CNT 生长室, 诸如上述的矩形室, 其中经过大气压 CVD 或者 PE-CVD 方法的流动被用于以高达每秒钟数微米的速度合成 CNT。现在具有放射状地排列的 CNT 的丝束纤维退出 CNT 生长反应器。

[0134] 在一些实施方式中, 并入 CNT 的纤维材料可以经过另一处理方法, 在一些实施方式中, 该方法是用于使 CNT 功能化的等离子体方法。CNT 的另外的功能化可用于促进其对特定树脂的粘附力。因此, 在一些实施方式中, 本发明提供具有功能化的 CNT 的 CNT 并入纤维材料。

[0135] 作为可缠绕纤维材料的连续处理的一部分, CNT 并入纤维材料可以进一步经过上浆浸渍浴, 以施加任何另外的在最终产品中可能有益的上浆剂。最终, 如果期望湿绕, 并入 CNT 的纤维材料可经过树脂浴, 并被卷绕在心轴或者卷轴上。所得纤维材料 / 树脂结合将 CNT 锁定在纤维材料上, 允许更容易的操作和复合材料制作。在一些实施方式中, CNT 并入用于提供改进的丝缠绕。因此, 在纤维诸如碳丝束上形成的 CNT 经过树脂浴以生产树脂-浸渍的、并入 CNT 的丝束。在树脂浸渍之后, 碳丝束可通过压力差 (delivery head) 被置于旋转心轴的表面上。然后, 以精确的几何形状图案, 以已知的方式, 丝束可被卷绕在心轴上。

[0136] 上述的卷绕方法提供管道、管或者如通过阳模特征地生产的其他形式。但是由本文公开的卷绕方法制造的形式不同于通过常规的丝卷绕方法生产的那些。具体地, 在本文公开的方法中, 形式由包括并入 CNT 的丝束的复合材料制造。因此这些形式受益于增强的强度以及类似性质, 如通过并入 CNT 的丝束所提供的。

[0137] 在一些实施方式中, CNT 并入在可缠绕纤维材料上的连续方法可达到在大约 0.5ft/min 至大约 36ft/min 之间的线速度。在其中 CNT 生长室是 3 英尺长并且在 750°C 生

长温度下操作的这种实施方式中,可以大约 6ft/min 至大约 36ft/min 的线速度运转方法,以产生例如具有长度在大约 1 微米至大约 10 微米之间的 CNT。也可以大约 1ft/min 至大约 6ft/min 的线速度运转该方法,以产生例如具有长度在大约 10 微米至大约 100 微米之间的 CNT。可以大约 0.5ft/min 至大约 1ft/min 的线速度运转该方法,以产生例如具有长度在大约 100 微米至大约 200 微米之间的 CNT。但是, CNT 长度不仅与线速度和生长温度有关,而是,碳原料和惰性载体气体二者的流速也可影响 CNT 长度。例如,由高线速度 (6ft/min 至 36ft/min) 的惰性气体中少于 1% 碳原料组成的流速将产生具有长度在 1 微米至大约 5 微米之间的 CNT。由高线速度 (6ft/min 至 36ft/min) 的惰性气体中大于 1% 碳原料组成的流速将产生具有长度在 5 微米至大约 10 微米之间的 CNT。

[0138] 在一些实施方式中,多于一种材料可被同时地运转经过该方法。例如,多种带材、丝束、丝、线股以及类似物可被并行地运转经过该方法。因此,任何数量的预制纤维材料卷可被并行地运转经过该方法并且在方法结束时再卷绕。可并行地运转的卷绕纤维材料的数量可以包括一、二、三、四、五、六、直到可适应于 CNT 生长反应室的宽度的任何数量。而且,当多种纤维材料被运转经过该方法时,收集的卷数量可少于方法开始时卷的数量。在这种实施方式中,线股、丝束或者类似物可被发送经过将这种纤维材料结合成为更有序的碳纤维材料诸如织造织物或者类似物的进一步过程。例如,连续的方法也可结合后处理切碎机,其促进形成并入 CNT 的切短纤维垫。

[0139] 在一些实施方式中,本发明的方法允许合成纤维材料上的第一量的第一类型的碳纳米管,其中选择第一类型的碳纳米管以改变纤维材料的至少一种第一性质。随后,本发明的方法允许合成纤维材料上的第二量的第二类型的碳纳米管,其中选择第二类型的碳纳米管以改变纤维材料的至少一种第二性质。

[0140] 在一些实施方式中,第一量和第二量的 CNT 是不同的。这可以通过 CNT 类型的变化或者不变化来实现。因此,改变 CNT 的密度可用于改变最初纤维材料的性质,即使 CNT 类型保持不变。CNT 类型例如可以包括 CNT 长度和壁数。在一些实施方式中,第一量和第二量是相同的。如果在这种情况下沿可缠绕材料的两个不同距离,不同的性质是期望的,则可改变 CNT 类型,诸如 CNT 长度。例如,在电 / 热应用中更长的 CNT 可以是有用的,而在机械加固应用中更短的 CNT 可以是有用的。

[0141] 根据关于改变纤维材料的性质的上述讨论,在一些实施方式中,第一类型的碳纳米管和第二类型的碳纳米管可以相同,然而在其他实施方式中第一类型的碳纳米管和第二类型的碳纳米管可以不同。同样地,在一些实施方式中第一性质和第二性质可以相同。例如,EMI 屏蔽性质可以是第一量和类型的 CNT 和第二量和类型的 CNT 所解决的性质,但是该性质改变的程度可以不同,如通过使用不同量和 / 或类型的 CNT 所反映的。最后,在一些实施方式中,第一性质和第二性质可以不同。再一次,这可以反映 CNT 类型的改变。例如,对于较短的 CNT,第一性质可以是机械强度,而对于较长的 CNT,第二性质可以是电 / 热性质。本领域技术人员了解例如通过使用不同的 CNT 密度、CNT 长度以及 CNT 中壁数诸如单壁、双壁和多壁,调节碳纤维材料性质的能力。

[0142] 在一些实施方式中,本发明的方法提供合成纤维材料上的第一量的碳纳米管,使得该第一量允许并入碳纳米管的纤维材料具有与纤维材料本身表现的第一组性质不同的第二组性质。即,选择可以改变纤维材料的一种或者多种性质诸如拉伸强度的量。第一组性

质和第二组性质可以包括至少一种相同性质,因此表示增强了纤维材料的已存在的性质。在一些实施方式中,CNT 并入可以将第二组性质赋予并入碳纳米管的纤维材料,该第二组性质不包括在纤维材料本身表现的第一组性质中。

[0143] 在一些实施方式中,选择第一量的碳纳米管以便并入碳纳米管的碳纤维材料的至少一种性质与碳纤维材料本身的相同性质不同,所述性质选自:拉伸强度、杨氏模量、剪切强度、剪切模量、韧性、压缩强度、压缩模量、密度、EM 波吸收率/反射率、声音透射率(acoustic transmittance)、导电性和导热性。

[0144] 拉伸强度可以包括三种不同的测量方法:1) 屈服强度,其评价材料应变从弹性变形变化为塑性变形、引起材料永久地变形的应力;2) 极限强度,其评价当材料被置于拉伸、压缩或者剪切时可经受的最大应力;和 3) 断裂强度,其评价应力-应变曲线上在断裂点的应力坐标。复合材料剪切强度评价当垂直于纤维方向施加负载时材料受损的应力。压缩强度评价当施加压缩负荷时材料受损的应力。

[0145] 特别地,多壁碳纳米管具有目前测量的任何材料的最高拉伸强度,已达到 63GPa 的拉伸强度。而且,理论计算已指出大约 300GPa 的 CNT 的可能拉伸强度。因此,并入 CNT 的纤维材料被预期与母体纤维材料相比具有显著更高的极限强度。如上所述,拉伸强度的增加取决于使用的 CNT 的精确属性,以及纤维材料上的密度和分布。例如,并入 CNT 的纤维材料可以表现拉伸性质的二至三倍增加。示例性的并入 CNT 的纤维材料可具有比母体未功能化的纤维材料高达三倍的剪切强度以及高达 2.5 倍的压缩强度。

[0146] 杨氏模量是各向同性弹性材料的劲度的测量。其被定义为胡克定律适用的应力范围内的单轴应力与单轴应变的比例。这可被实验地由应力-应变曲线的斜率确定,该应力-应变曲线在材料的样品上进行的测试期间产生。

[0147] 导电性或者比电导是材料传导电流的能力的量度。具有特定结构参数诸如与 CNT 手性相关的扭曲程度的 CNT 可以是高度传导的,因此表现金属的性质。关于 CNT 手性,公认的命名法系统(M. S. Dresselhaus 等 Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, CA pp. 756-760, (1996)) 已被标准化并且被本领域技术人员公认。因此,例如,通过双指数(n, m) CNT 彼此区分,其中 n 和 m 是描写六边形石墨的相交(cut)和包封(wrapping)的整数,所以当其包封在圆柱体的表面上且边缘被封闭在一起时其形成管。当两个指数相同时, $m=n$, 所得管认为是“扶手椅”(或者 n, n) 型,因为当垂直于 CNT 轴切割管时仅六边形的边暴露,并且其在管边外围周围的图案类似于重复 n 次的扶手椅的椅臂和椅座。扶手椅 CNT,特别是 SWNT,是金属的,并且具有极其高的电和热传导率。另外,这种 SWNT 具有极其高的拉伸强度。

[0148] 除扭曲程度之外,CNT 直径也影响导电性。如上所述,通过使用控制尺寸 CNT 形成催化剂纳米颗粒,CNT 直径可被控制。CNT 也可被形成为半导体材料。多壁 CNT (MWNT) 的传导性可能是更加复杂的。MWNT 内的壁间反应(interwall reaction)可以非均匀地重新分布电流在各管上。经过对比,在金属的单壁纳米管(SWNT)的不同部分上电流没有变化。与金刚石晶体和平面的石墨片相当,碳纳米管也具有非常高的导热率。并入 CNT 的纤维材料可不仅在上述性质方面得益于 CNT 的存在,而且可在方法中提供更轻的材料。因此,这种较低密度和较高强度的材料转化为更大的强度与重量比。

[0149] 应当理解,基本上不影响本发明各种实施方式行为的改变也包括在本文提供的本

发明的限定中。因此,下列实施例旨在是示例性的而不限制本发明。

[0150] 实施例 I

[0151] 该实施例显示在连续的方法中 CNT 如何可以并入碳纤维材料,以热固性基体复合材料中导电性改进为目标。

[0152] 在该实施例中,以 CNT 在纤维上的最大载荷量为目标。具有特值 800 的 34-70012k 碳纤维丝束 (Grafil Inc., Sacramento, CA) 被作为碳纤维基底。该碳纤维丝束中单独的丝具有大约 7 μm 的直径。

[0153] 图 8 描述根据本发明的例证性实施方式生产并入 CNT 的纤维的系统 800。系统 800 包括碳纤维材料输出和张紧站 805、上浆剂清除和纤维伸展位 810、等离子体处理站 815、催化剂施加站 820、溶剂闪蒸站 825、隔离涂层施加站 830、CNT 并入站 840、纤维成束站 845、和碳纤维材料摄取筒管 850,如所示相互连接。

[0154] 输出和张紧站 805 包括输出筒管 806 和张紧器 807。输出筒管运输碳纤维材料 860 至工艺;通过张紧器 807 张紧纤维。对该实施例,以 2ft/min 的线速度处理碳纤维。

[0155] 纤维材料 860 被运输至包括上浆剂清除加热器 865 和纤维伸展器 870 的上浆剂清除和纤维伸展位 810。在该站,清除在纤维 860 上的任何“上浆剂”。典型地,通过烧掉纤维的上浆剂完成清除。各种加热方法的任何一种可被用于该目的,包括例如红外加热器、马弗炉以及其他非接触加热方法。也可化学地完成上浆剂清除。纤维伸展器伸展纤维的单个组元。各种技术和设备可被用于伸展纤维,诸如在平的、相同直径的棒上和/下、或者在可变直径的棒上和/下、或者在具有放射状地延伸的凹槽和捏合辊的棒上、在震动的棒上、等等,拉动纤维。通过暴露更多的纤维表面积,伸展纤维提高下游操作诸如等离子体应用、隔离涂层施加和催化剂施加的效率。

[0156] 可放置多个上浆剂清除加热器 865,遍及纤维伸展器 870,这允许逐渐、同时脱浆和伸展纤维。输出和张紧站 805 和上浆剂清除和纤维伸展位 810 通常用于纤维工业中;本领域技术人员熟悉其设计和应用。

[0157] 烧掉上浆剂需要的温度和时间作为下列的函数变化:(1) 上浆材料和 (2) 碳纤维材料 860 的商业来源/成分。可在大约 650°C 清除碳纤维材料上的常规上浆剂。在该温度,需要长达 15 分钟以保证上浆剂完全烧掉。升高温度高于该燃烧温度可减少烧掉时间。热重分析用于确定具体商品的上浆剂的最低烧掉温度。

[0158] 取决于上浆剂清除需要的时间,上浆剂清除加热器可以不必包括在适当的 CNT 并入方法中;而是,可单独地(例如,平行地,等等)完成清除。以该方式,无上浆剂的碳纤维材料的存货可被存储和卷绕,用于不包括纤维清除加热器的并入 CNT 的纤维生产线。然后在输出和张紧站 805,对无上浆剂纤维进行卷绕。可以在比包括上浆剂清除的生产线更高的速度下操作该生产线。

[0159] 未上浆的纤维 880 被运输至等离子体处理站 815。对该实施例,以“向下的”方式从距离伸展的碳纤维材料 1mm 的距离,使用常压等离子体处理。气态原料由 100% 氦气组成。

[0160] 等离子体增强的纤维 885 被运输至催化剂施加站 820。在该实施例中,氧化铁基 CNT 形成催化剂溶液被用于浸渍涂布构造。该溶液是通过按体积计 2000 比 1 的稀释率在己烷中稀释的‘EFH-1’ (Ferrotec Corporation, Bedford, NH)。在碳纤维材料上实现少于单层的催化剂涂层。稀释之前的‘EFH-1’具有纳米颗粒浓度在按体积计 3-15% 范围。氧化铁

纳米颗粒具有组成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 并且直径是大约 8nm。

[0161] 负载催化剂的碳纤维材料 890 被运输至溶剂闪蒸站 825。溶剂闪蒸站发送空气流经过伸展的全部碳纤维。在该实施例中, 室温空气可被使用以闪蒸留在负载催化剂的碳纤维材料上的所有己烷。

[0162] 在溶剂闪蒸之后, 负载催化剂的纤维材料 890 被运输至隔离涂层施加站 830。在该说明性实施例中, 硅氧烷基隔离涂层溶液被用在浸渍涂布构造中。溶液是通过按体积计 40 比 1 的稀释率在异丙醇中稀释的 ‘Accuglass T-11 旋涂玻璃’ (Honeywell International Inc., Morristown, NJ)。碳纤维材料上所得的隔离涂层厚度大约是 40nm。可在室温下周围环境中施加隔离涂层。

[0163] 在溶剂闪蒸之后, 负载催化剂的纤维 895 最终前进至 CNT 并入站 840。在该实施例中, 具有 18 英寸生长区域的矩形反应器被使用以在大气压下应用 CVD 生长。总气流的 92.0% 是惰性气体 (氮气), 2.0% 是碳原料 (乙炔) 和其他 4.0% 是氢气。生长区域保持在 750°C。对上面提及的矩形反应器, 750°C 是相对高的生长温度, 其允许可能的最高生长速度。

[0164] 在 CNT 并入之后, 在纤维成束站 845, 并入 CNT 的纤维 897 被再次成束。该操作使纤维的单独线股重新结合, 使在站 810 进行的伸展操作有效地逆向进行。

[0165] 成束的、并入 CNT 的纤维 897 绕摄取纤维筒管 850 卷绕以储存。并入 CNT 的纤维 897 负载有长度大约为 60 μm 的 CNT 或按重量计大约 15% 的 CNT, 然后准备用于复合材料中, 具有增强的导电性。

[0166] 使用并入 CNT 的纤维 897, 复合材料板通过将纤维丝卷绕在板心轴上制成。为了制造结构板, 相对于共同轴线, 纤维在 0° 和 90° 方向上进行卷绕。将所得干卷绕的纤维结构从卷绕器上去除, 用于并入热固性基体。

[0167] 使用真空辅助树脂传递方法 (VARTM), 以热固性树脂 EPON 828 并入干卷绕的纤维结构。该方法用于辅助以热固性基体完全浸渍纤维, 以及降低最终复合材料结构中空隙的数量。因为 CNT, 较高百分比的 CNT 可导致如图 11 所示的较低纤维体积百分比, 所以 VARTM 方法也用于促进增加总纤维体积。

[0168] 随后根据树脂制造商说明书, 将并入树脂的结构在烤箱中固化。所得的复合材料板被修整并准备用于测试和评估。这样的板产生大于 100S/m 的电导率, 并可用于从 EMI 屏蔽到闪电保护的应用中。

[0169] 值得注意的是可在惰性气氛下或者环境隔绝的真空下进行一些上述操作。例如, 如果碳纤维材料的上浆剂被烧掉, 纤维可被环境地隔绝, 以允许脱气并且防止湿气损坏。为方便, 在系统 800 中, 为所有操作提供环境隔绝, 除在生产线开始时的碳纤维材料输出和张紧以及在生产线结束时的纤维摄取之外。

[0170] 实施例 II

[0171] 该实施例说明在连续的方法中如何将 CNT 并入碳纤维材料, 以机械性质尤其是断裂韧性的提高为目标。在该情况下, 以纤维上加载较短 CNT 为目标。在该实施例中, 具有特值为 442 的 IM712k 未上浆碳纤维丝束 (Hexcel Corporation, Stamford, Conn) 被作为碳纤维基底。该碳纤维丝束中单独的丝具有大约 5 μm 的直径。

[0172] 图 9 描述根据本发明例证性的实施方式生产并入 CNT 的纤维的系统 900。系统 900 包括碳纤维材料输出和张紧站 902、纤维伸展位 908、隔离涂层站 912、溶剂闪蒸站 914、催化

剂施加站 916、第二溶剂闪蒸站 918、CNT 并入站 928、纤维成束站 930 和碳纤维材料摄取简管 932, 如所示相互连接。

[0173] 输出和张紧站 902 包括输出简管 904 和张紧器 906。输出简管运输碳纤维材料 901 至工艺中;通过张紧器 906 张紧纤维。对该实施例,以 2ft/min 的线速度处理碳纤维。

[0174] 纤维材料 901 被运输至纤维伸展位 908。因为制造该纤维没有上浆,上浆剂清除方法不被结合作为纤维伸展位 908 的一部分。以与在纤维伸展器 870 中描述的类似方式,纤维伸展器使纤维的单独组元分离。

[0175] 在纤维伸展后,碳纤维材料 901 被运输至隔离涂层站 912。在该说明性实施例中,硅氧烷基隔离涂层溶液被用在浸渍涂布构造中。溶液是通过按体积计 40 比 1 的稀释率在异丙醇中稀释的‘Accuglass T-11 旋涂玻璃’(Honeywell International Inc., Morristown, NJ)。碳纤维材料上所得的隔离涂层厚度大约是 40nm。可在室温下周围环境中施加隔离涂层。

[0176] 隔离涂层的碳纤维 913 随后被运输至溶剂闪蒸站 914,以部分固化隔离涂层。溶剂闪蒸站将加热的空气流送过伸展的全部碳纤维。所使用的温度在 300° C 的范围内。

[0177] 隔离涂层的纤维 913 被运输至催化剂施加站 916。在该实施例中,氧化铁基 CNT 形成催化剂溶液被用于浸渍涂布构造。该溶液是按体积计 60 比 1 的稀释率在己烷中稀释的‘EFH-1’(Ferrotec Corporation, Bedford, NH)。在碳纤维材料上实现多于单层的催化剂涂层。稀释之前的‘EFH-1’具有纳米颗粒浓度在按体积计 3-15% 的范围。氧化铁纳米颗粒具有组成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 并且直径是大约 8nm。

[0178] 负载催化剂的碳纤维材料 917 被运输至溶剂闪蒸站 918。溶剂闪蒸站将空气流送过伸展的全部碳纤维。在该实施例中,使用室温空气,以闪蒸所有留在负载催化剂的碳纤维材料上的己烷。

[0179] 在溶剂闪蒸后,负载催化剂的碳纤维 917 最终前进至 CNT 并入站 928。在该实施例中,具有 18 英寸生长区的矩形反应器用于使用在大气压下的 CVD 生长。总气体流的 97.53% 为惰性气体(氮),其他 2.47% 为碳原料(乙炔)。生长区保持在 650° C。对于以上提及的矩形反应器,650° C 是相对低的生长温度,其允许控制较短 CNT 的生长。

[0180] 在 CNT 并入之后,在纤维成束器 930 处,并入 CNT 的纤维 929 被再次成束。该操作使纤维的单独线股重新结合,使在站 908 进行的伸展操作有效地逆向进行。

[0181] 成束的、并入 CNT 的纤维 931 绕摄取纤维简管 932 进行卷绕,以便储存。并入 CNT 的纤维 929 加载有长度大约为 5 μm 的 CNT 或者大约 2% 重量的 CNT,然后准备用于复合材料中,具有增强的机械性质。

[0182] 并入 CNT 的纤维 931 被湿卷绕在板心轴上,以说明所得复合材料板断裂韧性的改善。在湿卷绕方法中,并入 CNT 的纤维 931 被吸拉在辊组件上并通过包含热固性树脂 EPON 828 的树脂浴。因为使用湿卷绕方法,所以在所得复合材料板中观察到相对低的纤维体积(38%),其对应于图 11 的结果。根据热固性树脂制造商的说明书,在压力下固化湿卷绕的复合材料板。

[0183] 所得的复合材料板被修整并根据针对单向增强材料的 ISO 15024——纤维增强的塑料复合材料—模式 I 层间断裂韧度测定, GIC——进行测试。图 12 中示出的结果说明与类似制作的基线未上浆 IM7 板相比,断裂韧度改善 45%。

[0184] 值得注意的是上述操作中的一些可在惰性气氛或真空下进行以隔离环境。为了方便,在系统 900 中,对所有操作都提供了环境隔离,除了在生产线起初的碳纤维材料输出和张紧以及在生产线结束的纤维摄取以外。

[0185] 在说明书中讨论的实施方式的精神下,也应理解,可在单一结构中一起使用实施例 I 和 II 中所得的并入 CNT 的纤维,该单一结构可提供较长 CNT 的电导率改善和较短 CNT 的断裂韧度提高。

[0186] 尽管参考公开的实施方式已描述了本发明,但是本领域技术人员容易理解这些仅是本发明的例证性实施方式。应当理解,不背离本发明的精神,可以进行各种改进。

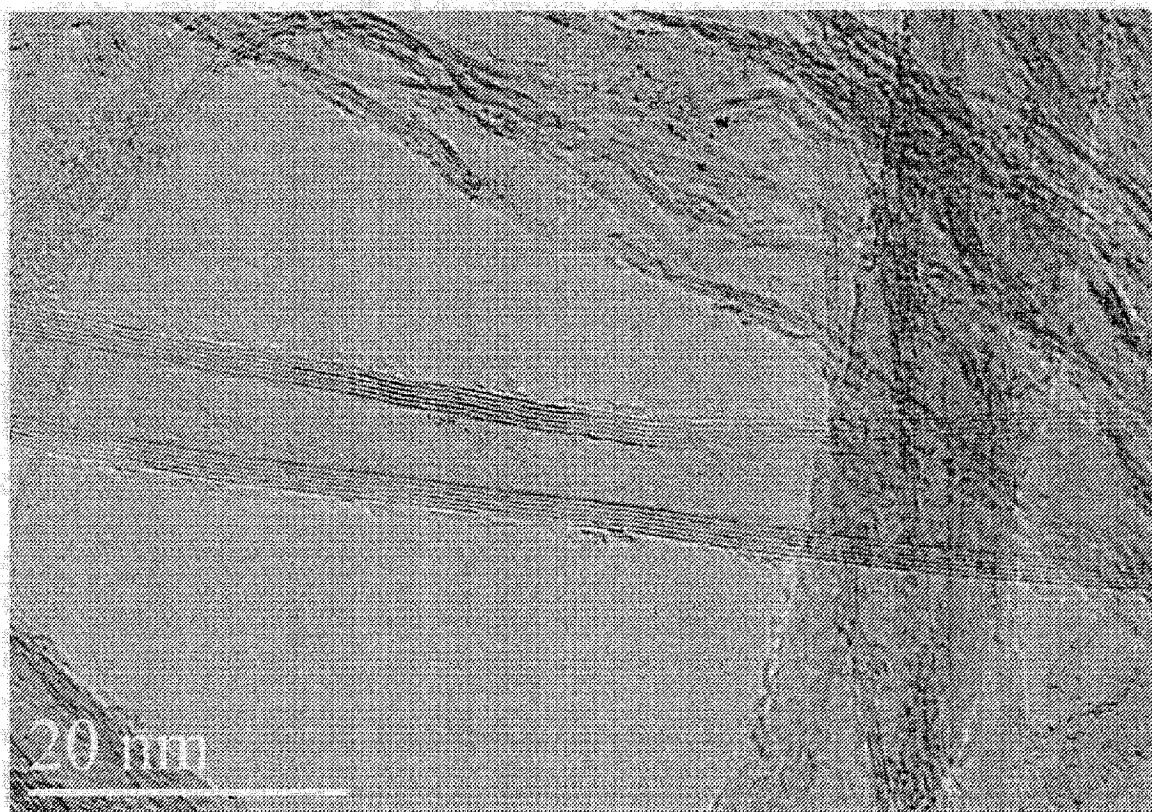


图 1

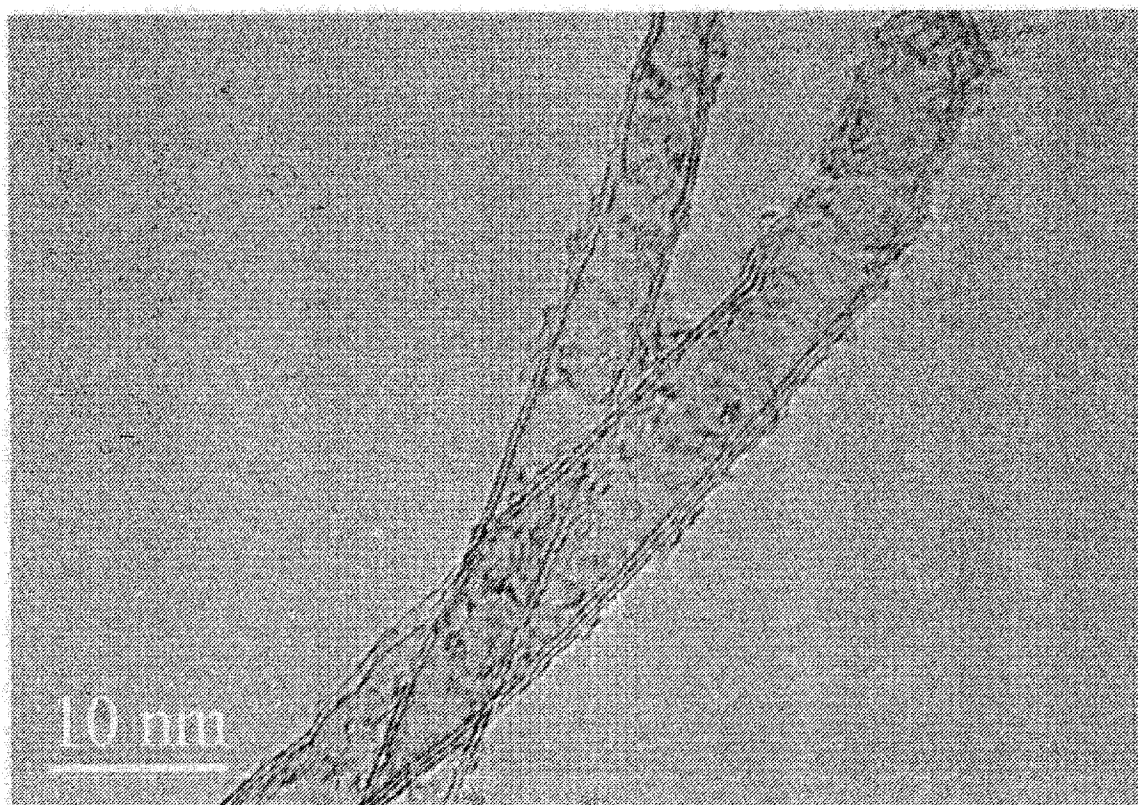


图 2

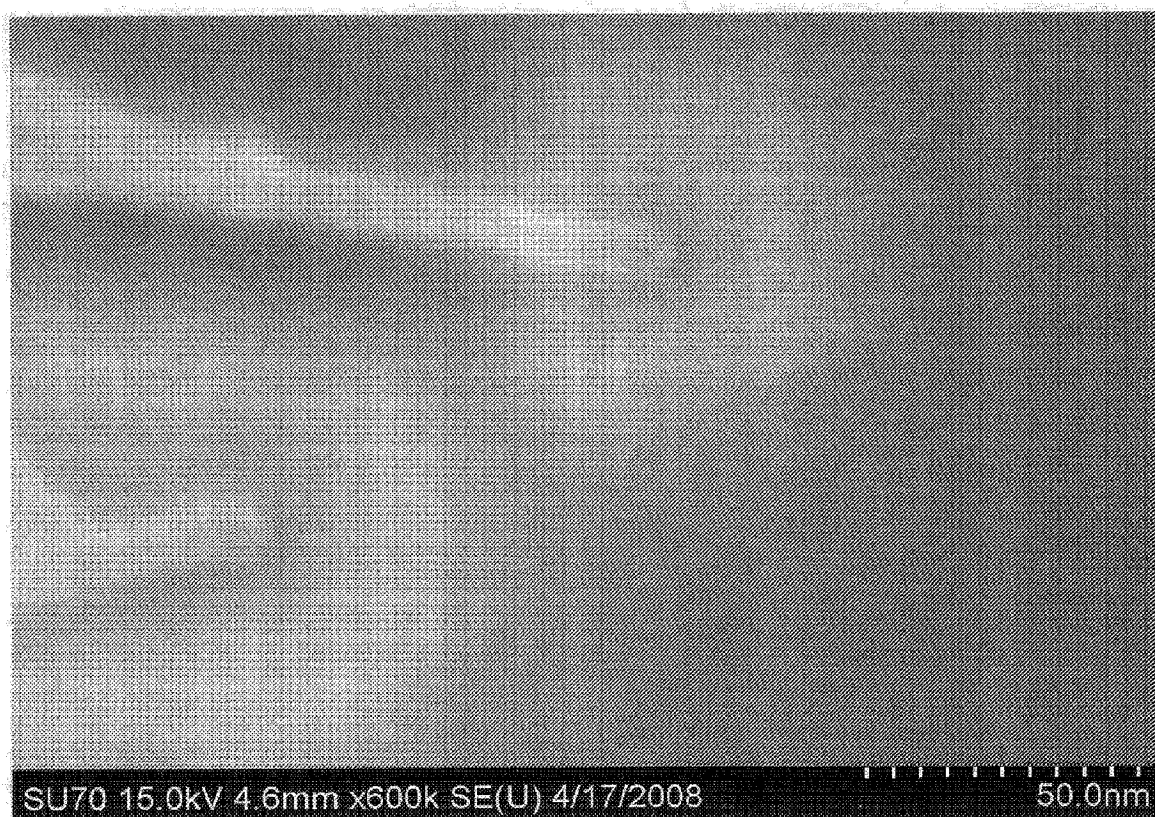


图 3

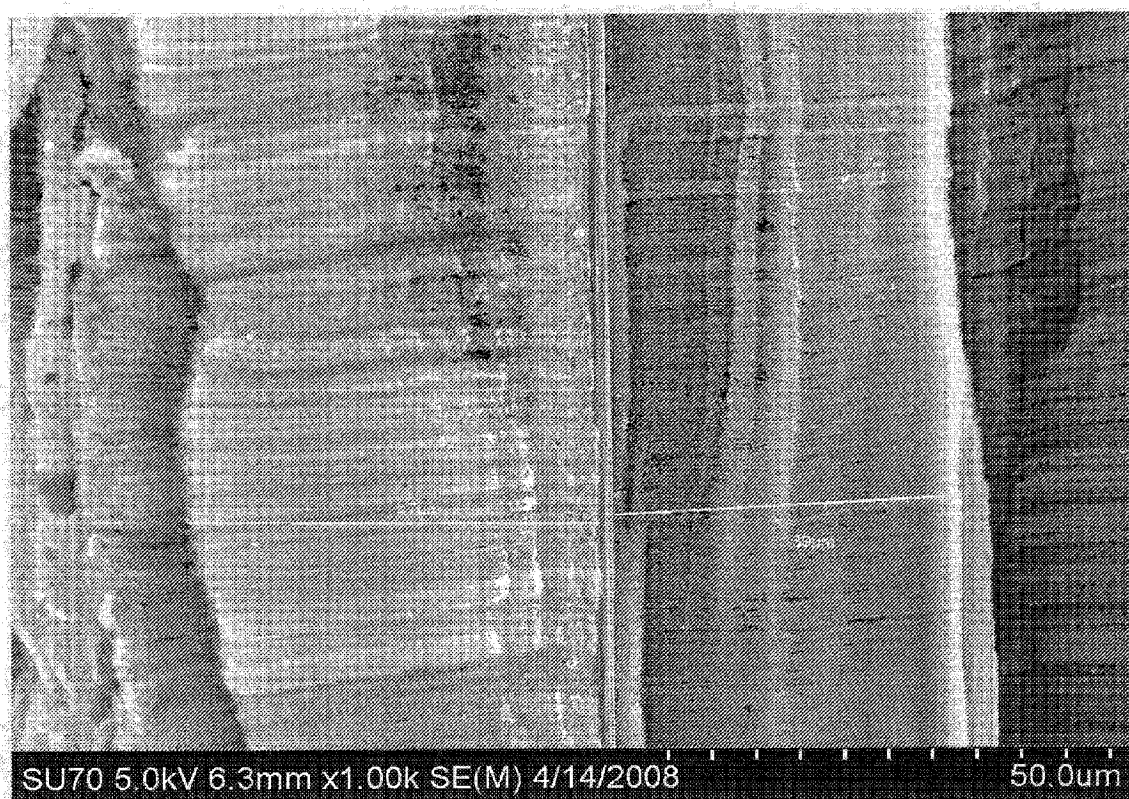


图 4



图 5



图 6

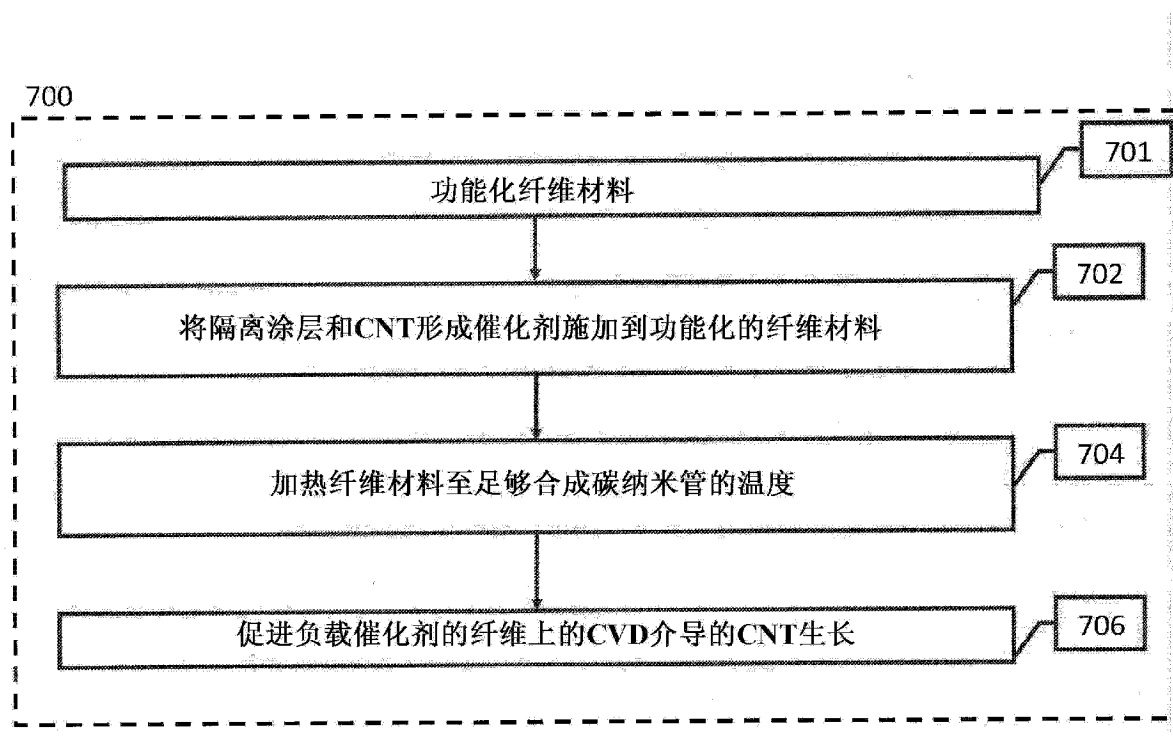
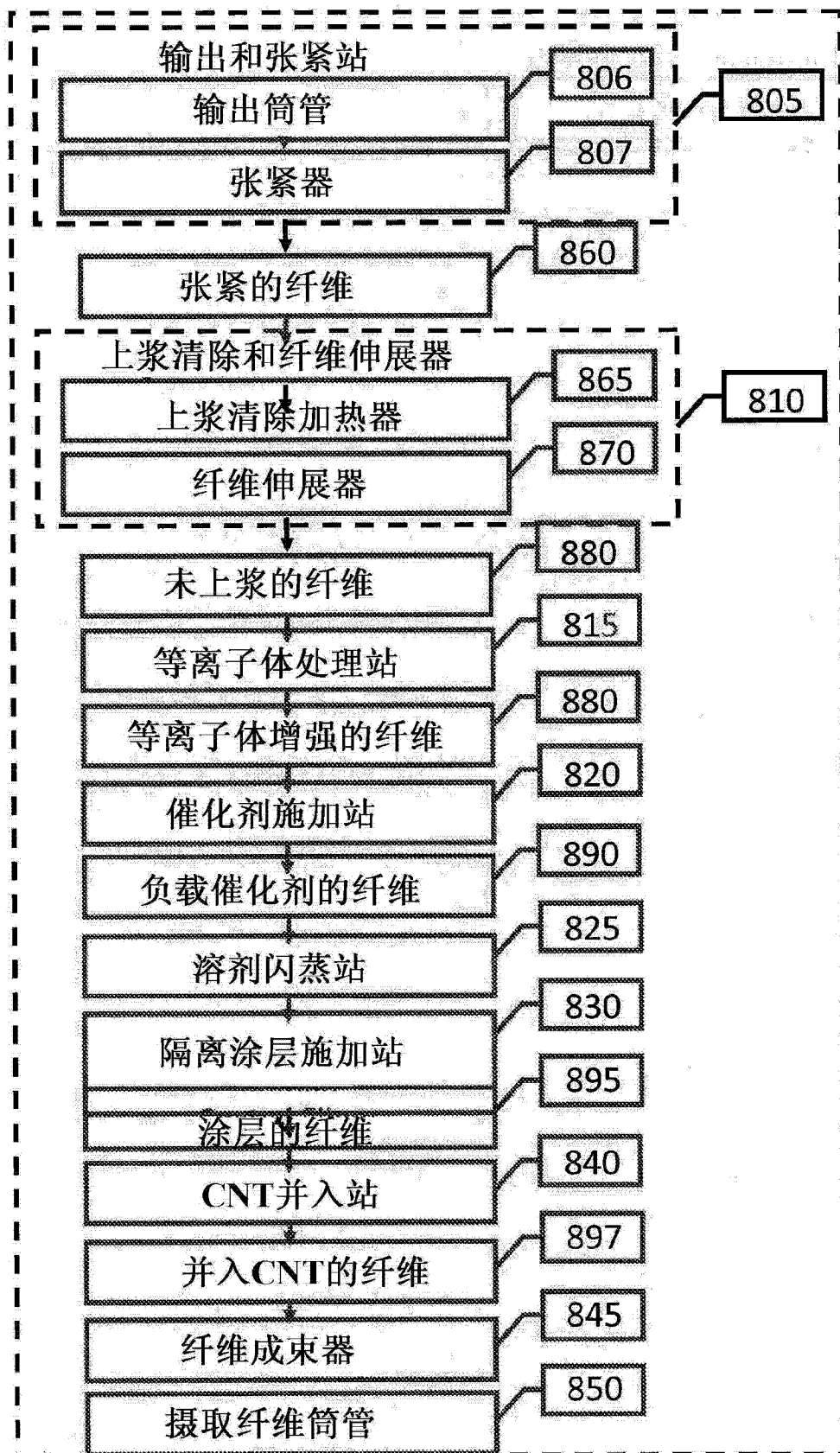


图 7



008

图 8

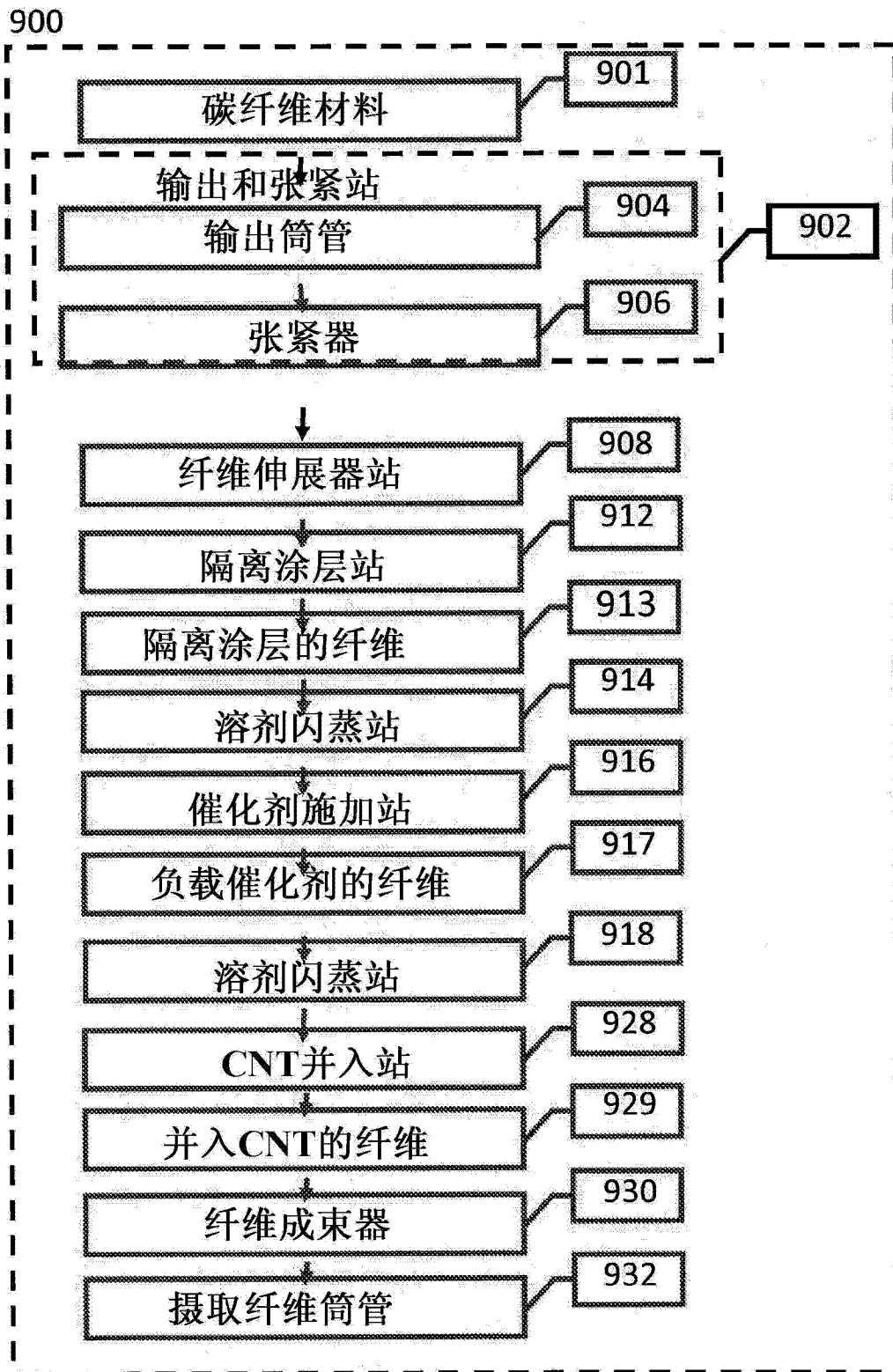


图 9

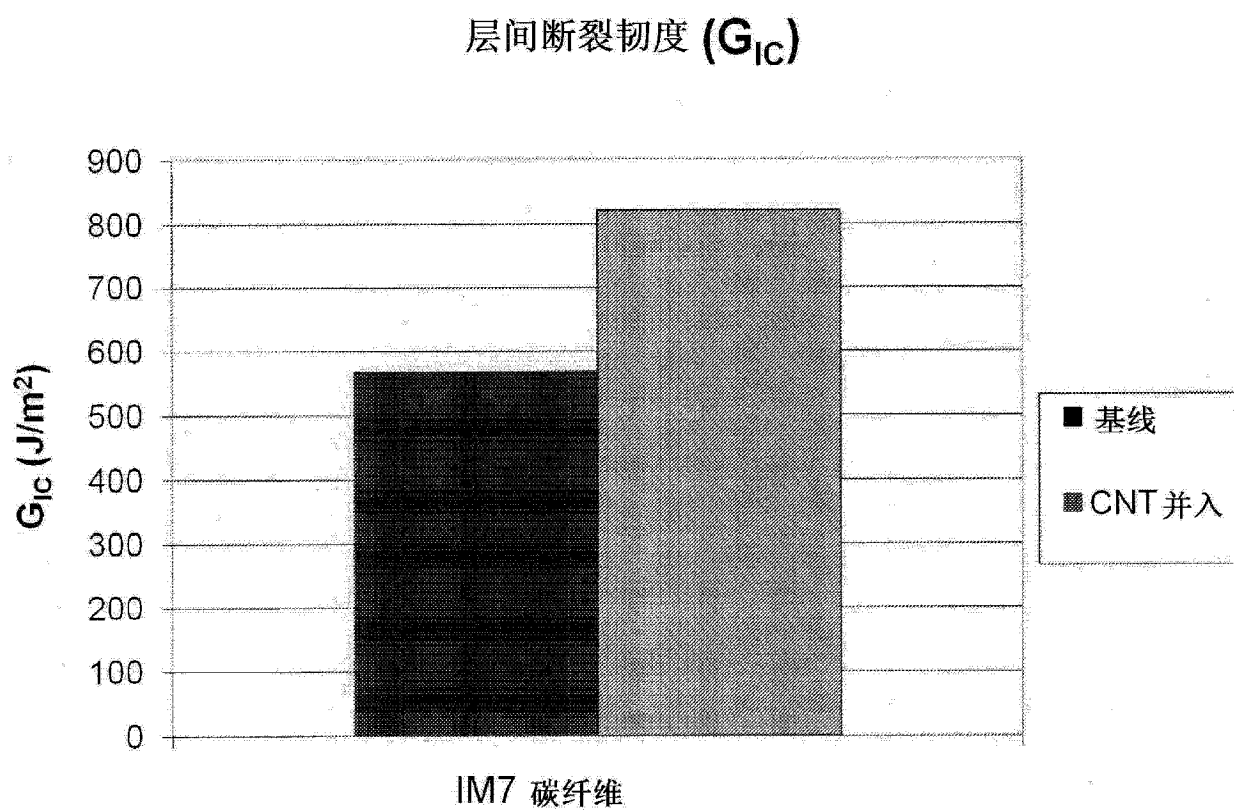


图 10

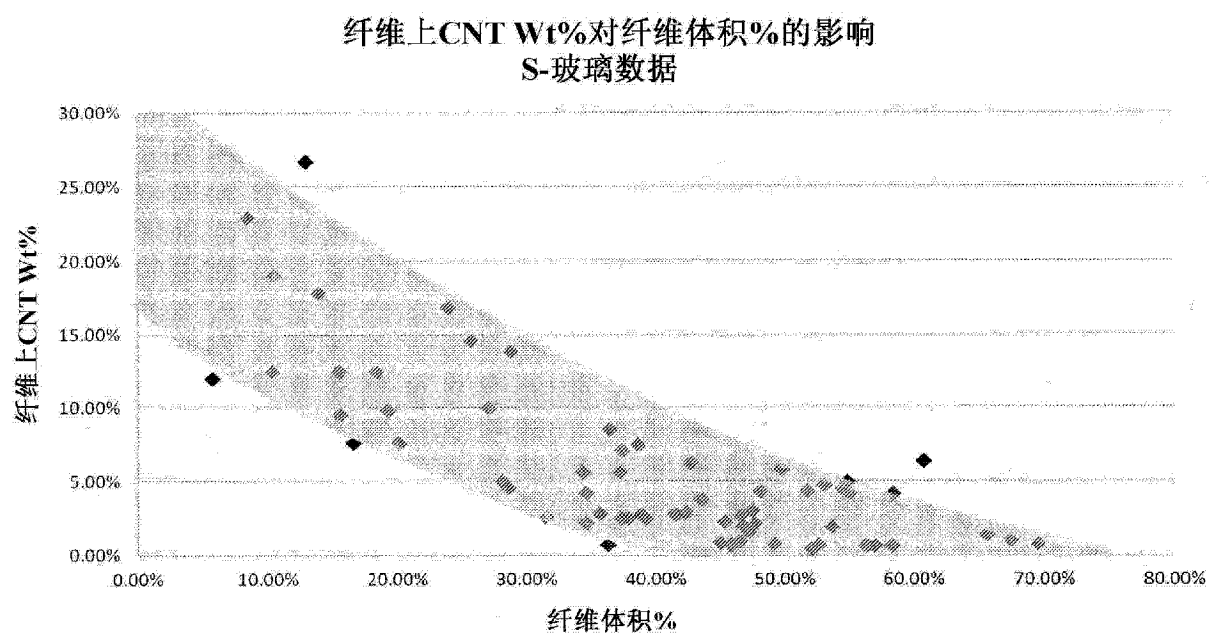


图 11

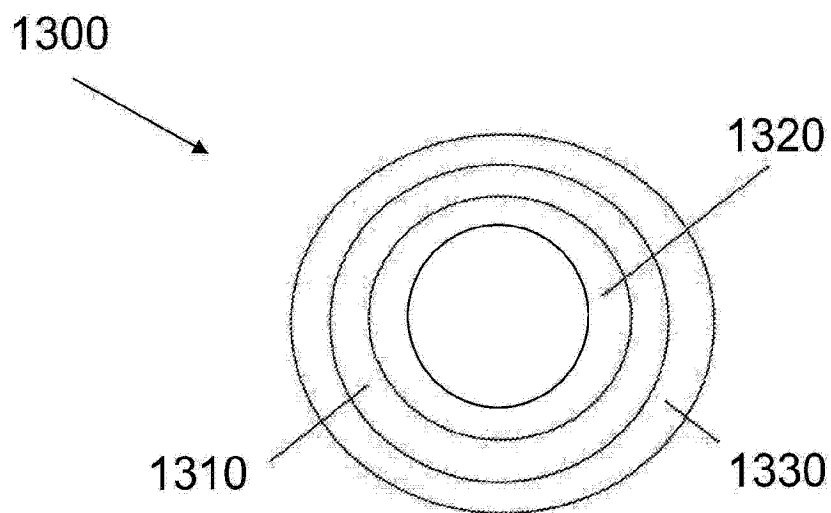


图 12