



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101835542 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 15

(21) 申请号 200880111433. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 10

B05D 5/12 (2006. 01)

H01B 1/24 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/979, 146 2007. 10. 11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/079536 2008. 10. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02009/049174 EN 2009. 04. 16

(71) 申请人 佐治亚科技研究公司

地址 美国佐治亚州

(72) 发明人 S·库玛 蔡汉基 崔荣镐

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

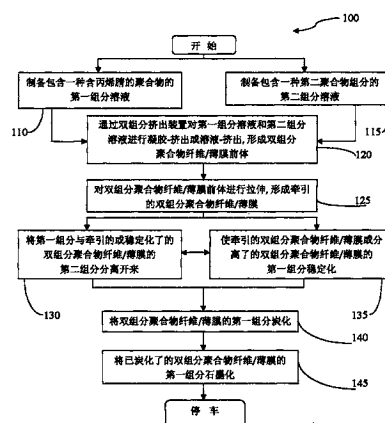
权利要求书 10 页 说明书 16 页 附图 11 页

(54) 发明名称

碳纤维和碳薄膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明的各实施方式提供了改进的碳纤维和碳薄膜,以及制造该碳纤维和碳薄膜的方法。这里所揭示的碳纤维和碳薄膜通常由含丙烯腈的聚合物形成。该碳纤维和/或碳薄膜也可以由包括含丙烯腈的聚合物及碳纳米管,石墨片,或二者皆有的复合物形成。根据纤维或薄膜所要求的用途,这里所描述的纤维和薄膜可以被特制成展示高强度,高模量,高电导率,高热导率,或光学透明性中的一种特性或多种特性。



1. 一种制造碳纤维的方法,该方法包含:

将一种第一组分的溶液和一种第二组分的溶液通过双组分挤出装置挤出,形成一种包含第一组分和第二组分的双组分聚合物纤维;以及

拉伸该双组分聚合物纤维,形成牵引的双组分聚合物纤维;

其中,该第一组分包含含丙烯腈的聚合物。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,它还包含使该牵引的双组分聚合物纤维稳定化。

3. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维的第一组分与第二组分分离。

4. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物纤维的第一组分炭化。

5. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该已炭化的双组分聚合物纤维的第一组分石墨化。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,该挤出包含凝胶-挤出。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,该挤出包含溶液-挤出。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,该牵引的双组分聚合物纤维的平均直径约为100nm至约为1mm。

9. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在张力下将该牵引的聚合物纤维稳定化。

10. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在氧化性环境中将该牵引的聚合物纤维稳定化。

11. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在约200℃至约400℃的温度下将该牵引的聚合物纤维稳定化少于或等于约36小时。

12. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,该分离包含将第二组分从牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维中溶解出去;对牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维进行声波震荡处理以降低第一组分与第二组分之间的任何界面相互作用;加热使第二组分熔化,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维;加热使第二组分烧掉,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维;或者上述至少两种的组合。

13. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,该分离与稳定化同时发生。

14. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,该炭化包含在张力下将稳定化的聚合物纤维炭化。

15. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,该炭化包含在惰性环境中将稳定化的聚合物纤维炭化。

16. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,该炭化包含在约500℃至约1800℃的温度下将该稳定化的聚合物纤维炭化少于或等于约2小时。

17. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在张力下将炭化的聚合物纤维石墨化。

18. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在含非氮气的惰性环境中将炭化的聚合物纤维石墨化。

19. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在约 1800℃至约 2800℃的温度下将该炭化的聚合物纤维石墨化少于或等于约 1 小时。

20. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的平均直径约为 10nm 至约 10 μ m。

21. 一种碳纤维,它是采用上述权利要求中任一项所述的方法制得的。

22. 一种制造碳纤维的方法,它包含:

使碳纳米管(CNT)与含丙烯腈的聚合物接触,形成一种第一组分溶液;

挤出该第一组分溶液与一种第二组分溶液,形成一种双组分聚合物-CNT 纤维前体,该前体包含一种第一组分和一种第二组分;以及

拉伸该双组分聚合物-CNT 纤维前体,形成一种牵引的双组分聚合物-CNT 纤维。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,还包含使该牵引的双组分聚合物-CNT 纤维稳定化。

24. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 纤维的第一组分与第二组分分离。

25. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物-CNT 纤维的第一组分炭化。

26. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物-CNT 纤维的已炭化的第一组分石墨化。

27. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该 CNT 包含单壁纳米管、双壁纳米管、三壁纳米管、或者包含两种或两种以上的上述类型的 CNT 的组合。

28. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该 CNT 的平均直径约为 0.5nm 至约 25nm。

29. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该 CNT 的平均直径小于或等于约 10nm。

30. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该 CNT 的平均长度大于或等于约 10nm。

31. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该 CNT 占所述双组分聚合物-CNT 纤维前体的总重量的约 0.001 重量%至约 40 重量%。

32. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该牵引的聚合物-CNT 纤维的平均直径约为 100nm 至约 1mm。

33. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在张力下将该牵引的聚合物-CNT 纤维稳定化。

34. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在氧化性环境中将该牵引的聚合物-CNT 纤维稳定化。

35. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在约 200℃至约 400℃的温度下将该牵引的聚合物-CNT 纤维稳定化少于或等于约 36 小时。

36. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,该分离包含将第二组分从牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 纤维中溶解出去;对牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 纤维进行声波震荡处理以降低第一组分与第二组分之间的任何界面相互作用;加热使第二组分熔化,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 纤维;加热使第二组分烧掉,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 纤维;或者上述至少两种的组合。

37. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,该分离与稳定化同时发生。

38. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在张力下将稳定化的聚合物-CNT 纤维炭化。

39. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在惰性环境中将稳定化的聚合物-CNT 纤维炭化。

40. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在约 500°C 至约 1800°C 的温度下将该稳定化的聚合物-CNT 纤维炭化少于或等于约 2 小时。

41. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在张力下将炭化的聚合物-CNT 纤维石墨化。

42. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在含非氮气的惰性环境中将炭化的聚合物-CNT 纤维石墨化。

43. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在约 1800°C 至约 2800°C 的温度下将该炭化的聚合物-CNT 纤维石墨化少于或等于约 1 小时。

44. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的平均直径约为 10nm 至约为 10 μ m。

45. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该 CNT 占碳纤维总重量的约 0.001 重量% 至约 80 重量%。

46. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该碳纤维中的 CNT 是崩坍的。

47. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该碳纤维包含从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

48. 如权利要求 47 所述的方法,其特征在于,该微晶石墨区域从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去至少约 2nm。

49. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的电导率比不含有 CNT 的碳纤维的电导率至少高 25%。

50. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该挤出包含凝胶-挤出。

51. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该挤出包含溶液-挤出。

52. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的拉伸强度比不含有 CNT 的碳纤维的拉伸强度至少高 0.5GPa。

53. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的拉伸模量比不含有 CNT 的碳纤维的拉伸模量至少高 50GPa。

54. 一种制造碳薄膜的方法,它包含:

使碳纳米管 (CNT) 与含丙烯腈的聚合物接触,形成一种第一组分溶液;

挤出该第一组分溶液与一种第二组分溶液,形成一种双组分聚合物-CNT 薄膜前体,该前体包含一种第一组分和一种第二组分;以及

拉伸该双组分聚合物-CNT 薄膜前体,形成一种牵引的双组分聚合物-CNT 薄膜。

55. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,还包含使该牵引的双组分聚合物-CNT 薄膜稳定化。

56. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 薄膜的第一组分与第二组分分离。

57. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合

物-CNT 薄膜的第一组分炭化。

58. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物-CNT 薄膜的已炭化的第一组分石墨化。

59. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该 CNT 包含单壁纳米管、双壁纳米管、三壁纳米管、或者包含两种或两种以上的上述类型的 CNT 的组合。

60. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该 CNT 的平均直径约为 0.5nm 至约为 25nm。

61. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该 CNT 的平均直径小于或等于约 10nm。

62. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该 CNT 的平均长度大于或等于约 10nm。

63. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该 CNT 占双组分聚合物-CNT 薄膜前体的总重量的约 0.001 重量%至约 40 重量%。

64. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该牵引的聚合物-CNT 薄膜的平均厚度约为 50nm 至约 50 μ m。

65. 如权利要求 55 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在张力下将该牵引的聚合物-CNT 薄膜稳定化。

66. 如权利要求 55 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在氧化性环境中将该牵引的聚合物-CNT 薄膜稳定化。

67. 如权利要求 55 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在约 200°C 至约 400°C 的温度下将该牵引的聚合物-CNT 薄膜稳定化少于或等于约 36 小时。

68. 如权利要求 56 所述的方法,其特征在于,该分离包含将第二组分从牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 薄膜中溶解出去;对牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 薄膜进行声波震荡处理以降低第一组分与第二组分之间的任何界面相互作用;加热使第二组分熔化,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 薄膜;加热使第二组分烧掉,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物-CNT 薄膜;或者上述至少两种的组合。

69. 如权利要求 56 所述的方法,其特征在于,该分离与稳定化同时发生。

70. 如权利要求 57 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在张力下将该稳定化的聚合物-CNT 薄膜炭化。

71. 如权利要求 57 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在惰性环境中将该稳定化的聚合物-CNT 薄膜炭化。

72. 如权利要求 57 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在约 500°C 至约 1800°C 的温度下将该稳定化的聚合物-CNT 纤维炭化少于或等于约 2 小时。

73. 如权利要求 58 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在张力下将该已炭化的聚合物-CNT 薄膜石墨化。

74. 如权利要求 58 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在含非氮气的惰性环境中将炭化的聚合物-CNT 薄膜石墨化。

75. 如权利要求 58 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在约 1800°C 至约 2800°C 的温度下将该炭化的聚合物-CNT 薄膜石墨化少于或等于约 1 小时。

76. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的平均厚度约为 25nm 至约 25 μ m。

77. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该 CNT 占碳薄膜的总重量的约 0.001 重量%至约 80 重量%。

78. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜中的 CNT 是崩坍的。

79. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜包含从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

80. 如权利要求 80 所述的方法,其特征在于,该微晶石墨区域从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去至少约 2nm。

81. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的电导率比不含有 CNT 的碳薄膜的电导率至少高 25%。

82. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该挤出包含凝胶-挤出。

83. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该挤出包含溶液-挤出。

84. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的拉伸强度比不含有 CNT 的碳薄膜的拉伸强度至少高 0.5GPa。

85. 如权利要求 54 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的拉伸模量比不含有 CNT 的碳薄膜的拉伸模量至少高 50GPa。

86. 一种制造碳纤维的方法,它包含:

使石墨片与含丙烯腈的聚合物接触,形成一种第一组分溶液;

挤出该第一组分溶液与一种第二组分溶液,形成一种双组分聚合物-石墨片纤维前体,该前体包含一种第一组分和一种第二组分;以及

拉伸该双组分聚合物-石墨片纤维前体,形成一种牵引的聚合物-石墨片纤维。

87. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,还包含使该牵引的双组分聚合物-石墨片纤维稳定化。

88. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该牵引的或稳定化的双组分聚合物-石墨片纤维的第一组分与第二组分离。

89. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物-石墨片纤维的第一组分炭化。

90. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物-石墨片纤维的已炭化的第一组分石墨化。

91. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均宽度约为 0.5nm 至约 100nm。

92. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均厚度约为 0.5nm 至约 25nm。

93. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均宽度小于或等于约 10nm。

94. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均长度大于或等于约 10nm。

95. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该石墨片占双组分聚合物-石墨片纤维前体的总重量的约 0.001 重量%至约 40 重量%。

96. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该牵引的聚合物-石墨片纤维的平均直径约为 100nm 至约 1mm。

97. 如权利要求 87 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在张力下将该牵引的聚合

物 - 石墨片纤维稳定化。

98. 如权利要求 87 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在氧化性环境中将该牵引的聚合物 - 石墨片纤维稳定化。

99. 如权利要求 87 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在约 200℃至约 400℃的温度下将该牵引的聚合物 - 石墨片纤维稳定化少于或等于约 36 小时。

100. 如权利要求 88 所述的方法,其特征在于,该分离包含将第二组分从牵引的或稳定化的双组分聚合物 - 石墨片纤维中溶解出去;对牵引的或稳定化的双组分聚合物 - 石墨片纤维进行声波震荡处理以降低第一组分与第二组分之间的任何界面相互作用;加热使第二组分熔化,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物 - 石墨片纤维;加热使第二组分烧掉,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物 - 石墨片纤维;或者上述至少两种的组合。

101. 如权利要求 88 所述的方法,其特征在于,该分离与稳定化同时发生。

102. 如权利要求 89 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在张力下将稳定化的聚合物 - 石墨片纤维炭化。

103. 如权利要求 89 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在惰性环境中将稳定化的聚合物 - 石墨片纤维炭化。

104. 如权利要求 89 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在约 500℃至约 1800℃的温度下将该稳定化的聚合物 - 石墨片纤维炭化少于或等于约 2 小时。

105. 如权利要求 90 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在张力下将已炭化的聚合物 - 石墨片纤维炭化。

106. 如权利要求 90 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在含非氮气的惰性环境中将已炭化的聚合物 - 石墨片纤维石墨化。

107. 如权利要求 90 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在约 1800℃至约 2800℃的温度下将该已炭化的聚合物 - 石墨片纤维石墨化少于或等于约 1 小时。

108. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的平均直径约为 10nm 至约 10 μm 。

109. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该石墨片占碳纤维总重量的约 0.001 重量%至约 80 重量%。

110. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该碳纤维中的该石墨片是崩坍的。

111. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该碳纤维包含从每一个石墨片的面上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

112. 如权利要求 111 所述的方法,其特征在于,该微晶石墨区域从每一个石墨片的面上径向地延伸出去至少约 2nm。

113. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的电导率比不含有石墨片的碳纤维的电导率至少高 25%。

114. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该挤出包含凝胶 - 挤出。

115. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该挤出包含溶液 - 挤出。

116. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的拉伸强度比不含有石墨片的碳纤维的拉伸强度至少高 0.5GPa。

117. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于,该碳纤维的拉伸模量比不含有石墨片的

碳纤维的拉伸模量至少高 50GPa。

118. 一种制造碳薄膜的方法,它包含:

使石墨片与含丙烯腈的聚合物接触,形成一种第一组分溶液;

挤出该第一组分溶液与一种第二组分溶液,形成一种双组分聚合物-石墨片薄膜前体,该前体包含一种第一组分和一种第二组分;以及

拉伸该双组分聚合物-石墨片薄膜前体,形成一种牵引的聚合物-石墨片薄膜。

119. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,还包含使该牵引的双组分聚合物-石墨片薄膜稳定化。

120. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该牵引的或稳定化的双组分聚合物-石墨片薄膜的第一组分与第二组分离。

121. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物-石墨片薄膜的第一组分炭化。

122. 如上述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,还包含将该双组分聚合物-石墨片薄膜的已炭化的第一组分石墨化。

123. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均宽度约为 0.5nm 至约 100nm。

124. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均厚度约为 0.5nm 至约 25nm。

125. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均宽度小于或等于约 10nm。

126. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该石墨片的平均长度大于或等于约 10nm。

127. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该石墨片占双组分聚合物-石墨片纤维前体的总重量的约 0.001 重量%至约 40 重量%。

128. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该牵引的聚合物-石墨片薄膜的平均厚度约为 50nm 至约 50 μm 。

129. 如权利要求 119 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在张力下将该牵引的聚合物-石墨片薄膜稳定化。

130. 如权利要求 119 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在氧化性环境中将该牵引的聚合物-石墨片薄膜稳定化。

131. 如权利要求 119 所述的方法,其特征在于,该稳定化包含在约 200°C 至约 400°C 的温度下将该牵引的聚合物-石墨片薄膜稳定化少于或等于约 36 小时。

132. 如权利要求 120 所述的方法,其特征在于,该分离包含将第二组分从牵引的或稳定化的双组分聚合物-石墨片薄膜中溶解出去;对牵引的或稳定化的双组分聚合物-石墨片薄膜进行声波震荡处理以降低第一组分与第二组分之间的任何界面相互作用;加热使第二组分熔化,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物-石墨片薄膜;加热使第二组分烧掉,以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物-石墨片薄膜;或者上述至少两种的组合。

133. 如权利要求 120 所述的方法,其特征在于,该分离与稳定化同时发生。

134. 如权利要求 121 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在张力下将稳定化的聚合

物 - 石墨片薄膜炭化。

135. 如权利要求 121 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在惰性环境中将稳定化的聚合物 - 石墨片薄膜炭化。

136. 如权利要求 121 所述的方法,其特征在于,该炭化包含在约 500°C 至约 1800°C 的温度下将该稳定化的聚合物 - 石墨片薄膜炭化少于或等于约 2 小时。

137. 如权利要求 122 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在张力下将已炭化的聚合物 - 石墨片纤维石墨化。

138. 如权利要求 122 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在含非氮气的惰性环境中将已炭化的聚合物 - 石墨片薄膜石墨化。

139. 如权利要求 122 所述的方法,其特征在于,该石墨化包含在约 1800°C 至约 2800°C 的温度下将该已炭化的聚合物 - 石墨片薄膜石墨化少于或等于约 1 小时。

140. 如权利要求 118 项所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的平均厚度约为 25nm 至约 25 μm 。

141. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该石墨片占碳薄膜的总重量的约 0.001 重量%至约 80 重量%。

142. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜中的石墨片是崩坏的。

143. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜包含从每一个石墨片的面上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

144. 如权利要求 143 所述的方法,其特征在于,该微晶石墨区域从每一个石墨片的面上径向地延伸出去至少约 2nm。

145. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的电导率比不含有石墨片的碳薄膜的电导率至少高 25%。

146. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该挤出包含凝胶 - 挤出。

147. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该挤出包含溶液 - 挤出。

148. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的拉伸强度比没有石墨片时形成的碳薄膜的拉伸强度至少高 0.5GPa。

149. 如权利要求 118 所述的方法,其特征在于,该碳薄膜的拉伸模量比没有石墨片时形成的碳薄膜的拉伸模量至少高 50GPa。

150. 一种由碳纳米管 (CNT) 和含丙烯腈的聚合物形成的碳纤维,该碳纤维具有:

约 10nm 至约 10 μm 的平均直径;以及

从每个 CNT 的壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

151. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该微晶石墨区域从每个 CNT 的壁上径向地延伸出去至少约 2nm。

152. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的平均直径小于或等于约 500nm。

153. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该 CNT 的平均直径约为 0.5nm 至约 25nm。

154. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该 CNT 的平均直径小于或等于约 10nm。

155. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维中的 CNT 是崩坍的。

156. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的电导率比不含有 CNT 的碳纤维的电导率至少高 25%。

157. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的拉伸强度比没有 CNT 时形成的碳纤维的拉伸强度至少高约 0.65GPa。

158. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的拉伸模量比没有 CNT 时形成的碳纤维的拉伸模量至少高约 75GPa。

159. 如权利要求 150 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维是光学透明的。

160. 一种由碳纳米管 (CNT) 和含丙烯腈的聚合物形成的碳薄膜,该碳薄膜具有:

约 25nm 至约 25 μ m 的平均厚度;以及

从每个 CNT 的壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

161. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该微晶石墨区域从每个 CNT 的壁上径向地延伸出去至少约 2nm。

162. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的平均厚度小于或等于约 1 μ m。

163. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该 CNT 的平均直径约为 0.5nm 至约 25nm。

164. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该 CNT 的平均直径小于或等于约 10nm。

165. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜中的 CNT 是崩坍的。

166. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的电导率比不含有 CNT 的碳薄膜的电导率至少高 25%。

167. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的拉伸强度比没有 CNT 时形成的碳薄膜的拉伸强度至少高约 0.65GPa。

168. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的拉伸模量比没有 CNT 时形成的碳薄膜的拉伸模量至少高约 75GPa。

169. 如权利要求 160 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜是光学透明的。

170. 一种由石墨片和含丙烯腈的聚合物形成的碳纤维,该碳纤维具有:

约 10nm 至约 10 μ m 的平均直径;以及

从每个石墨片的面上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

171. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该微晶石墨区域从每个石墨片的面上径向地延伸出去至少约 2nm。

172. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的平均直径小于或等于约 500nm。

173. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该石墨片的平均宽度约为 0.5nm 至约 100nm。

174. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该石墨片的平均厚度约为 0.5nm 至约 25nm。

175. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维中的石墨片是崩坍的。

176. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的电导率比不含有石墨片的碳纤维的电导率至少高 25%。

177. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的拉伸强度比没有石墨片时形成的碳纤维的拉伸强度至少高约 0.65GPa。

178. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维的拉伸模量比没有石墨片时形成的碳纤维的拉伸模量至少高约 75GPa。

179. 如权利要求 170 所述的碳纤维,其特征在于,该碳纤维是光学透明的。

180. 一种由石墨片和含丙烯腈的聚合物形成的碳薄膜,该碳薄膜具有:

约 25nm 至约 25 μ m 的平均厚度;以及

从每个石墨片的壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm 的微晶石墨区域。

181. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该微晶石墨区域从每个石墨片的面上径向地延伸出去至少约 2nm。

182. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的平均厚度小于或等于约 1 μ m。

183. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该石墨片的平均宽度约为 0.5nm 至约 100nm。

184. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该石墨片的平均厚度约为 0.5nm 至约 25nm。

185. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜中的石墨片是崩坍的。

186. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的电导率比不含有石墨片的碳薄膜的电导率至少高 25%。

187. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的拉伸强度比没有石墨片时形成的碳薄膜的拉伸强度至少高约 0.65GPa。

188. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜的拉伸模量比没有石墨片时形成的碳薄膜的拉伸模量至少高约 75GPa。

189. 如权利要求 180 所述的碳薄膜,其特征在于,该碳薄膜是光学透明的。

碳纤维和碳薄膜及其制造方法

[0001] 相关申请之互相参照

[0002] 本申请要求于 2007 年 10 月 11 日申请的美国临时专利申请 60/979,146 的利益，它作为一个整体被参照结合于这里，就像完全如下所阐述。

[0003] 受联邦政府资助的研究之声明

[0004] 本发明在美国政府支持下完成（由空军科研处授予的授给号 FA9550-07-1-0233）。美国政府在本发明中享有某些权利。

技术领域

[0005] 本发明的各实施方式一般涉及碳纤维和碳薄膜，更具体地，涉及由含丙烯腈的聚合物所形成的碳纤维和碳薄膜，以及制造该碳纤维和碳薄膜的方法。

背景技术

[0006] 含丙烯腈的聚合物对于用以制造那些用于织物，地毯和碳纤维的纤维而言是重要的工业用聚合物。生产自聚丙烯腈共聚物的丙烯酸类纤维目前是碳纤维占支配地位的前体，这部分地是因为基于聚丙烯腈的碳纤维展现出良好的拉伸和压缩性能。

[0007] 近来已经开发出一些方法来制造含碳纳米管的聚合物复合物，尤其是含有碳纳米管（CNT）的碳纤维，其中，CNT 很好地分散在复合物中。例如，美国专利美国专利 No. 6,852,410 披露了这些方法，该专利作为一个整体被参照结合于这里，就像完全如下所阐述。在其它的一些改进之中，这些方法提供的复合纤维具有更高的拉伸模量和抗拉强度。尽管新的申请不断涌现出来，但确实需要改进的材料。

[0008] 因此，需要有新的碳纤维和碳薄膜能展现出更高的拉伸模量和抗拉强度。也需要制造碳纤维和薄膜的新方法。本发明的各实施方式正是针对提供这样的材料和方法的要求。

发明内容

[0009] 本发明的各实施方式针对碳纤维和碳薄膜，以及制造该碳纤维和碳薄膜的方法。高强度和高模量的纤维和薄膜可以有各种各样的用途，包括但不限于：材料的增强（例如，在轮胎帘子线和水泥中），飞机零件，高性能车辆的厢式车身（例如，F-1 比赛用汽车和摩托车），运动器械（例如，自行车，高尔夫球棍，网球拍，和雪撬），以及其它高要求的机械性能的用途。因其电导率和热导率，这些碳纤维和碳薄膜在电子设备，燃料电池，电化学电容器等中也能找到各种用途。

[0010] 概括地说，依照本发明各实施方式制造碳纤维的方法包括通过一台双组分挤出设备将第一组分的一种溶液和第二组分的一种溶液挤出，形成一种双组分聚合物纤维，它有第一组分和第二组分，以及拉伸该双组分聚合物纤维形成牵引的双组分聚合物纤维。该第一组分通常包含一种含丙烯腈的聚合物。在某些情形下，挤出可以利用凝胶 - 挤出或溶液 - 挤出来完成。

[0011] 方法还可以包括使牵引双组分聚合物纤维稳定化的过程。稳定化过程可以在张力下,和/或在氧化性环境中,和/或在约 200℃至约 400℃的温度下维持少于或等于约 36 小时的条件下完成。该方法还可以包括使已经稳定化了的聚合物纤维发生炭化。炭化过程可以在张力下,和/或在惰性气氛中,和/或在约 500℃至约 1800℃的温度下维持少于或等于约 2 小时的条件下完成。该方法还可以进一步包括使已经炭化了的聚合物纤维发石墨化。石墨化过程可以在张力下,和/或在非含氮的惰性环境中,和/或在 1800℃至约 2800℃的温度下维持少于或等于约 1 小时的条件下完成。

[0012] 该过程还可以包括将牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维的第一组分与第二组分分开。该分离过程可以通过将第二组分从牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维溶解出去,对牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维进行声波震荡处理以降低第一组分与第二组分之间任何的界面相互作用,加热使第二组分熔化以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维,加热使第二组分烧掉以离开牵引的或稳定化的双组分聚合物纤维,或者包括至少两种上述工艺的组合来完成。也可将稳定化过程与分离过程同时发生。

[0013] 拉伸之后,该牵引的聚合物纤维的平均直径约为 100nm 至约 1mm。最终的碳纤维平均直径约为 10nm 至约 10 μm。

[0014] 本发明的各其它实施方式则针对制造含碳纳米管 (CNT) 的碳纤维或碳薄膜的方法。这些方法包括使 CNT 与一种含丙烯腈的聚合物接触以形成一种第一组分溶液,挤出该第一组分溶液与一种第二组分溶液,形成一种双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜前体,它包含一种第一组分和一种第二组分,以及拉伸该双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜前体,形成一种牵引的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜。

[0015] 这些方法还可以包括使该牵引的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜稳定化,将该牵引或稳定化了的的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜的第一组分与第二组分分开,将该稳定化了的聚合物-CNT 纤维或薄膜炭化,和/或将该炭化了的聚合物-CNT 纤维或薄膜石墨化。用这样的方法制得的碳纤维或碳薄膜的电导率比不含 CNT 的碳纤维或碳薄膜的电导率至少要高 25%。用这样的方法制得的碳纤维或碳薄膜的拉伸强度比无该 CNT 制得的碳纤维或碳薄膜的拉伸强度至少要高 0.5GPa。该碳纤维或碳薄膜的拉伸模量比无该 CNT 制得的碳纤维或碳薄膜的拉伸模量至少要高 50GPa。

[0016] 在某些特定的实施方式中,该 CNT 可以包括单壁纳米管,双壁纳米管,三壁纳米管,多壁(即四壁或更多个壁)纳米管,或者两种或多种上述类型的 CNT 的组合。在某些实施方式中,CNT 的平均直径约为 0.5nm 至约 25nm。在其它实施方式中,CNT 的平均直径小于或等于约 10nm。CNT 的平均长度可以大于或等于约 10nm。CNT 可以占到双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜前体的约 0.001 重量%至约 40 重量%。同样,CNT 可以占到最终碳纤维或碳薄膜总重量的约 0.001%至约 80%。

[0017] 全体牵引的聚合物-CNT 纤维的平均直径约为 100nm 至约 1mm。最终的碳纤维的平均直径约为 10nm 至约 10 μm。同样,牵引的聚合物-CNT 薄膜的平均厚度约为 50nm 至约 50 μm。最终的碳薄膜的平均厚度可以约为 25nm 至约 25 μm。

[0018] 在某些实施方式中,最终碳纤维或碳薄膜中的 CNT 是崩坍的。碳纤维或碳薄膜可以具有一个微晶石墨区域,从每一个 CNT 的一个壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm。在某些实施方式中,该微晶石墨区域从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去至少约 2nm。

[0019] 本发明的各其它实施方式则针对制造含石墨片的碳纤维或碳薄膜的方法。这些方法包括使石墨片与一种含丙烯腈的聚合物接触以形成一种第一组分溶液,挤出该第一组分溶液与一种第二组分溶液,形成一种双组分聚合物-石墨片纤维或薄膜前体,它包含一种第一组分和一种第二组分,以及拉伸该双组分聚合物-石墨片纤维或薄膜前体,形成一种牵引的双组分聚合物-石墨片纤维或薄膜。

[0020] 这些方法还可以包括使该牵引的双组分聚合物-石墨片纤维或薄膜稳定化,将该牵引或稳定化了的双组分聚合物-石墨片纤维或薄膜的第一组分与第二组分分开,将该稳定化了的聚合物-石墨片纤维或薄膜炭化,和/或将该炭化了的聚合物-石墨片纤维或薄膜石墨化。用这样的方法制得的碳纤维或碳薄膜的电导率比不含石墨片的碳纤维或碳薄膜的电导率至少要高 25%。用这样的方法制得的碳纤维或碳薄膜的拉伸强度比无该石墨片制得的碳纤维或碳薄膜的拉伸强度至少要高 0.5GPa。该碳纤维或碳薄膜的拉伸模量比无该石墨片制得的碳纤维或碳薄膜的拉伸模量至少要高 50GPa。

[0021] 在某些特定实施方式中,石墨片的平均宽度可约为 0.5nm 至约 100nm。在其它实施方式中,石墨片的平均宽度小于或等于约 10nm。石墨片的平均厚度可以约为 0.5nm 至约 25nm。石墨片的平均长度可以大于或等于约 10nm。石墨片可以占到双组分聚合物-石墨片纤维或薄膜前体的约 0.001 重量%至约 40 重量%。同样,石墨片可以占到最终碳纤维或碳薄膜总重量的约 0.001%至约 80%。

[0022] 牵引的聚合物-石墨片纤维的平均直径可约为 100nm 至约 1mm。最终的碳纤维的平均直径可约为 10nm 至约 10 μ m。同样,牵引的聚合物-石墨片薄膜的平均厚度可约为 50nm 至约 50 μ m。最终的碳纤维的平均厚度可以约为 25nm 至约 25 μ m。

[0023] 在某些实施方式中,最终碳纤维或碳薄膜中的石墨片是崩坍的。碳纤维或碳薄膜可以具有一个微晶石墨区域,从每一个石墨片的一个面上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm。在某些实施方式中,该微晶石墨区域从每一个石墨片的面上径向地延伸出去至少约 2nm。

[0024] 本发明的各其它实施方式针对碳纤维或碳薄膜。可以由 CNT 与一种含丙烯腈的聚合物来形成碳纤维或碳薄膜。这些碳纤维的平均直径可约为 10nm 至约 10 μ m;碳薄膜的平均厚度可约为 25nm 至约 25 μ m。在某些情形中,碳纤维的平均直径可以小于或等于约 500nm,而碳薄膜的平均厚度可以小于或等于约 1 μ m。

[0025] 在碳纤维或碳薄膜中可以发现微晶石墨区域从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm。在某些实施方式中,微晶石墨区域从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去至少约 2nm。

[0026] 碳纤维或碳薄膜可以有崩坍的 CNT。碳纤维或碳薄膜的电导率比那些不含有 CNT 的碳纤维或碳薄膜的电导率至少高 25%。取决于纤维或薄膜具体的尺寸不同,在某些实施方式中,它们可以是光学透明的。

[0027] 碳纤维或碳薄膜的拉伸强度可比那些无 CNT 形成的碳纤维或碳薄膜的拉伸强度至少高 0.65GPa。碳纤维或碳薄膜的拉伸模量比那些无 CNT 形成的碳纤维或碳薄膜的拉伸模量至少高 75GPa。

[0028] 本发明还有其它实施方式针对碳纤维或碳薄膜。可以由石墨片与一种含丙烯腈的聚合物来形成碳纤维或碳薄膜。这些碳纤维的平均截面尺寸约为 10nm 至约 10 μ m;碳

薄膜的平均厚度约为 25nm 至 25 μm 。在某些情形中,碳纤维的平均直径可以小于或等于约 500nm,而碳薄膜的平均厚度可以小于或等于约 1 μm 。

[0029] 在碳纤维或碳薄膜中可以发现微晶石墨区域从该石墨片的一个面上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm。在某些实施方式中,微晶石墨区域从每一个石墨片的一个面上径向地延伸出去至少约 2nm。

[0030] 碳纤维或碳薄膜可以有崩坍的石墨片。碳纤维或碳薄膜的电导率可比那些不含有石墨片的碳纤维或碳薄膜的电导率至少高 25%。取决于纤维或薄膜具体的尺寸不同,在某些实施方式中,它们可以是透光的。

[0031] 碳纤维或碳薄膜的拉伸强度比那些无石墨片形成的碳纤维或碳薄膜的拉伸强度至少高约 0.65GPa。碳纤维或碳薄膜的拉伸模量比那些无石墨片形成的碳纤维或碳薄膜的拉伸模量至少高约 75GPa。

[0032] 在结合附图参阅以下详细的描述时,本领域技术人员就会明了本发明的实施方式的其它的方面和特点。

附图说明

[0033] 图 1(a) 和 (b) 为过程的流程图,说明了依照本发明的某些实施方式来制造碳纤维或碳薄膜的方法。

[0034] 图 2 为依照本发明的某些实施方式的双组分挤出设备的示意图。

[0035] 图 3 为依照本发明的某些实施方式的双组分纤维的几何结构示意图。

[0036] 图 4 为依照本发明的某些实施方式的双组分薄膜的几何结构示意图。

[0037] 图 5 包括 (a) 高分辨率透射电镜 (HR-TEM) 图像和 (b) 原始 CNT 的拉曼光谱。

[0038] 图 6 包括扫描电镜 (SEM) 图像,显示 PAN/CNT 岛型纤维从 PMMA 海洋型组分分离出来,以 (a) 低放大倍数和 (b) 高放大倍数。

[0039] 图 7 为在稳定化和炭化过程中使纤维内产生应力或张力的设备示意图。

[0040] 图 8 包括已炭化的 PAN 和 PAN/CNT (99/1) 纤维的应力 - 应变曲线。

[0041] 图 9 包括已炭化的 PAN 和 PAN/CNT 纤维的拉伸强度随纤维截面积的变化。

[0042] 图 10 包括 (a) 已炭化的 PAN 岛型纤维和 (b) 炭化的 PAN/CNT 岛型纤维的断裂面的 SEM 图像。

[0043] 图 11 包括 (a) 已炭化的 PAN 和 (b)-(d) 已炭化的 PAN/CNT 纤维的 HR-TEM 图像。

[0044] 图 12 包括已炭化的岛型 PAN 和 PAN/CNT (99/1) 纤维的拉曼光谱。

具体实施方式

[0045] 现参照附图详细叙述本发明的典型实施方式,图中相同的标记数字表示整个几张图中相同的部件。通过该叙述,各组件可被认为具有特定的数值或者参数,但是,这些是作为典型实施方式而提供的。事实上,典型实施方式并不限制本发明的各个方面和概念,因为可以采用许多类似的参数,大小尺寸,范围,和 / 或数值。术语“第一”,“第二”等,并非指的是顺序,数量,或者重要性,而只是用来相互之间的区分。此外,术语“一个”、“一种”和“该”并非限制数量,而是表示“至少有一个”标记项目的存在。

[0046] 这里披露的小直径碳纤维和小厚度碳薄膜是由含丙烯腈的聚合物形成的。另外,

碳纤维和 / 或碳薄膜任选地可以由包括含丙烯腈的聚合物及碳纳米管 (CNT) 的复合物来形成。在其它的实施方式中,碳纤维和 / 或碳薄膜任选地可以由包括含丙烯腈的聚合物及个别或多组的石墨片的复合物来形成。将 CNT 和 / 或石墨片结合到碳纤维和 / 或碳薄膜的前体中所得到的碳纤维和 / 或碳薄膜展现出许多有益的特性,以下将更详细地描述。

[0047] 这里所述的用以制得小尺寸 (即,小直径或小厚度) 的碳纤维或碳薄膜的含丙烯腈的聚合物可以包括含有一种丙烯腈单体和另一种 (即,至少另外一种) 单体的共聚物。因此,术语“共聚物”也包括具有多于两种不同单体的三聚物和其它聚合物。含丙烯腈的聚合物的例子包括,但不限于,聚丙烯腈 (PAN),聚 (丙烯腈 - 丙烯酸甲酯),聚 (丙烯腈 - 甲基丙烯酸),聚 (丙烯腈 - 丙烯酸),聚 (丙烯腈 - 衣康酸),聚 (丙烯腈 - 甲基丙烯酸甲酯),聚 (丙烯腈 - 衣康酸 - 丙烯酸甲酯),聚 (丙烯腈 - 甲基丙烯酸 - 丙烯酸甲酯),聚 (丙烯腈 - 乙烯基吡啶),聚 (丙烯腈 - 氯乙烯),聚 (丙烯腈 - 醋酸乙烯酯),以及它们的组合。

[0048] 丙烯腈共聚物中共聚单体的相对数量,以及含丙烯腈聚合物的分子量取决于纤维或薄膜需要具有哪些性质。尽管可以采用不同的数量,但理想的是,丙烯腈单体的加入量占整个含丙烯腈的聚合物总重量的约 85 重量%以上。另外,尽管可以采用其它的分子量范围,含丙烯腈的聚合物分子量优选范围为约 50,000g/ 摩尔至约 2,000,000g/ 摩尔,而更为理想的是 100,000g/ 摩尔至 500,000g/ 摩尔。

[0049] 这里所述的用以制得小尺寸的碳纤维或碳薄膜的碳纳米管可以是任何类型的碳纳米管,包括单壁碳纳米管 (SWNT),双壁碳纳米管 (DWNT),三壁碳纳米管 (TWNT),多壁碳纳米管 (MWNT) 等,或者包含两种或多种上述类型碳纳米管的组合 (例如,SWNT 与 DWNT 的混合物,DWNT 与 TWNT 的混合物,SWNT,DWNT 与 TWNT 的混合物等)。CNT 可以是管状的或坍塌的碳纳米管。

[0050] 碳纳米管可采用任何已知的方法来制得,包括但不限于由高温,高压一氧化碳的气相合成,利用含碳原料和金属催化剂颗粒的催化气相沉积,激光烧蚀,电弧法,或者任何其它合成碳纳米管的方法。

[0051] 合成得到的 CNT 通常是粉末状的,但是也可以毡状,林立状,微粒状等排列方式使用。碳纳米管的平均直径可以约为 0.5nm 至约 25nm,优选约 0.5nm 至约 10nm。在某些实施方式中,采用平均直径小于或等于约 10nm 的碳纳米管是较为理想的。碳纳米管的长度可以大于或等于约 10nm。例如,可以采用长度为毫米级的或者甚至厘米级的碳纳米管。

[0052] CNT 的纯度以至少 95% 为宜,最好至少为 99%,以使留在 CNT 样品中的杂质所带来的负作用的潜在可能性减少到最低程度。因此,任选地,可以对 CNT 进行净化去除非纳米管碳,比如无定形碳,以及金属催化剂的残留物。

[0053] 净化过程可以采用任何已知的方法。碳纳米管的提纯步骤对于本领域技术人员是熟知的。任选地,净化过的 CNT 还可以被干燥。同样,干燥步骤对于本领域技术人员是熟知的。

[0054] 任选地,CNT 还可以在其端部和 / 或侧面用一官能团来衍生。这些官能团可包括烷基、酰基、芳基、芳烷基、卤素、取代或非取代的硫醇、取代或非取代的氨基、羟基、OR', 式中 R' 可包括烷基、酰基、芳基、芳烷基、取代或非取代的氨基、取代或非取代的硫醇、和卤素;或者直链或环状的碳链,任选地被一个或多个杂原子阻断,并任选地被一个或多个 = O 或 = S、羟基、氨烷基、氨基酸、或肽所取代。可以设计取代的程度以实现所需要的化学效果,这对

于本领域技术人员是可以理解的。作为一个例子,在烷基,酰基,芳基,烷芳基基团中的碳原子数的范围可为 1 至约 30。

[0055] 任选地,CNT 的主链中还可以包含非碳元素。根据碳纤维或碳薄膜的具体用途,例如,诸如硼,氮,硫,硅等可以包含在 CNT 的主链中。

[0056] 同样,这里所述的用以制得小尺寸的碳纤维或碳薄膜的石墨片可以采用任何已知的合成方法制得。石墨片的平均宽度可以约为 0.5nm 至约 100nm,优选约 0.5nm 至约 50nm。在某些实施方式中,采用平均宽度小于或等于约 10nm 的石墨片是较为理想的。石墨片的平均长度可以大于或等于约 10nm。例如,可以采用长度为毫米级的或者甚至厘米级的石墨片。石墨片的平均厚度可为约 0.5nm 至约 25nm,理想的是约 0.5nm 至 10nm。当用多组石墨片来制造小尺寸碳纤维或碳薄膜时,一组中可多达 75 片的石墨片。

[0057] 与处理 CNT 的方式一样,最好将石墨片净化以使留在石墨片样品中的杂质所带来的负作用的潜在可能性减少到最低程度。就像碳纳米管一样,石墨片可以被衍生和 / 或在骨架中包含非碳元素。可以进行任选的衍生以及将非碳元素结合进骨架中,以使碳纤维或碳薄膜中的石墨片的聚集减少到最低程度。

[0058] 如下所述,碳纤维和碳薄膜的小尺寸可通过制备多组分或共轭的纤维或薄膜来得到,从而可得到所需的小尺寸的纤维或薄膜。使用多组分纤维或薄膜加工克服了现有的纤维或薄膜加工设备的尺寸限制的缺陷,同时提供了从单根多组分纤维或薄膜找回许多小尺寸纤维或薄膜的可能性。

[0059] 现参照图 1(a) 和 (b),示出了根据本发明的某些实施方式分别表示制造小尺寸或小厚度的碳纤维或碳薄膜的工艺流程,一般指定为 100。为简便起见,图 1(a) 和 (b) 所示的工艺流程参照一种双组分系统。应该理解的是,在多组分纤维或薄膜中可存在两种以上的组分。因此,尽管提到一种第二组分,如在图中所示以及下文所述关于第二组分的加工,对于第三组分,第四组分等等的加工也是考虑到的。

[0060] 图 1(a) 表示由一种含丙烯腈的聚合物而不含 CNT 或石墨片来制造碳纤维或碳薄膜的工艺流程。过程 100 始于 120,两种单独分开的溶液,每个独立地含有双组分纤维或薄膜的一种第一组分和一种第二组分,通过一台双组分挤出设备被溶胶挤出或溶液挤出,形成一种双组分聚合物纤维或薄膜前体。过程 100 也可包括被分别描述为 110 和 115 的第一组分溶液和第二组分溶液的制备过程;或者,溶液可以预先制备好。该第一组分包括含丙烯腈的聚合物。接着,该双组分聚合物纤维前体或聚合物薄膜前体可被拉伸(如 125 所示)以分别形成一种牵引的双组分聚合物纤维或牵引的聚合物薄膜。

[0061] 下一步,如 130 所示,牵引的双组分聚合物纤维或薄膜的第一组分可以与牵引的双组分聚合物纤维或薄膜的第二组分分离。分离之后,如 135 所示,牵引的双组分聚合物纤维或薄膜的第一组分可以被热稳定化。最后,如 140 和 145 所示,稳定化了的第一组分聚合物纤维或薄膜可以被分别炭化和石墨化,形成最终的碳纤维或碳薄膜。

[0062] 还可以用另外一种方法,该双组分聚合物纤维或薄膜在拉伸(如 125 所示)之后可以被热稳定化(如 135 所示)。一经稳定化,该双组分纤维或薄膜可以被分离(如 130 所示)。经过分离过程 130 之后,双组分纤维或薄膜的第一组分可以被炭化(如 140 所示)。最终,经过炭化过程 140 之后,双组分纤维或薄膜的第一组分可以被石墨化(如 145 所示)。

[0063] 如下面更详细地描述的那样,还可能由于双组分聚合物纤维或薄膜在稳定化过程

135 之中所经受的温度,使得该第一组分将会从第二组分中分离出来。在这些实施方式中,双组分聚合物纤维或薄膜的第一组分可以在牵引的双组分聚合物纤维或薄膜稳定化过程 135 之后被炭化(如 140 所示),而无需利用实际的分离步骤 130。并且,在炭化过程 140 之后,双组分纤维或薄膜的第一组分可以经历石墨化过程 145 以形成最终的碳纤维或碳薄膜。

[0064] 在典型的实施方式中,溶胶-或溶液-挤出步骤 120,拉伸步骤 125,分离步骤 130,稳定化步骤 135,炭化步骤 140,和石墨化步骤 145 中的一步或多步是连续进行的过程,而非批次进行的过程。

[0065] 图 1(b) 表示由一种包括含丙烯腈的聚合物以及 CNT 和 / 或石墨片的复合物来制造碳纤维或碳薄膜的工艺流程。尽管图 1(b) 所示的工艺流程只提到 CNT,但是应该理解的是,可以在实施过程中用石墨片替代 CNT,或者除了 CNT 之外可以再另加石墨片。因此,例如当提到牵引的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜的稳定化过程 135 时,一种牵引的双组分聚合物-石墨片纤维或薄膜,或者一种牵引的双组分聚合物-CNT/石墨片纤维或薄膜也可以在图中及下文所示的工艺条件下通过稳定化过程 135 稳定化。

[0066] 图 1(b) 所示的过程 100 始于 120,两种单独分开的溶液,每个独立地含有双组分纤维或薄膜的一种第一组分和一种第二组分,通过一台双组分挤出设备被挤出,形成一种双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜前体。过程 100 也可包括被分别描述为 110 和 115 的第一组分溶液和第二组分溶液的制备过程;或者,溶液可以预先制备好。该流程的第一组分包括含丙烯腈的聚合物和 CNT(无论是合成的,净化过的,或者衍生了的)。第一组分的溶液是通过使 CNT 与含丙烯腈的聚合物接触来制备的。该溶液可以被视为一种聚合物-CNT 掺杂物。接着,该双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜前体被拉伸(如 125 所示)以分别形成一种牵引的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜。

[0067] 图 1(a) 所示的流程顺序的变更同样适用于图 1(b) 所示的过程 100。于是,拉伸步骤 125 之后,过程 100 可以进行分离步骤 130,稳定化步骤 135,炭化步骤 140,和石墨化步骤 145;稳定化步骤 135,分离步骤 130,炭化步骤 140,和石墨化步骤 145;或者,稳定化步骤 135,炭化步骤 140,和石墨化步骤 145。就像图 1(a) 所示的流程那样,在典型的实施方式中,挤出步骤 120,拉伸步骤 125,分离步骤 130,稳定化步骤 135,炭化步骤 140,和石墨化步骤 145 中的一步或多步是连续进行的过程。

[0068] 图 1(a) 和图 1(b) 所示的过程的目的是分别制取小尺寸或小厚度的碳纤维或碳薄膜。不过应该认识到,分别具有这些小尺寸或小厚度的极细微纤维或薄膜可以从拉伸步骤 125 或稳定化步骤 135 的过程中收集。因此,对于这些实施方式而言,这些过程至少不包含炭化步骤 140 和石墨化步骤 145。

[0069] 在下文中,各过程步骤将参照图 1(b) 所示的流程来描述。但是,应该理解到,除了制备第一组分溶液的步骤 110 之外,在不违背以下提供的细节与参数的前提下,以下描述的步骤同样适用于图 1(a) 所示的流程(即,利用含丙烯腈的聚合物而没有 CNT 和 / 或石墨片来制取碳纤维或碳薄膜)。因此,例如当提到一种牵引的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜的稳定化步骤 135 时,一种牵引的双组分聚合物(无 CNT 和 / 或石墨片)纤维或薄膜也可以在以下描述的参数所包括的一般条件下经过步骤 135 被稳定化。同样应该理解到,任何提到的 CNT 的数量,比例等只是指如图 1(b) 所示的流程。为了简便起见(即,为了尽量减少

文字的重复,不要把关于 CNT 的过程步骤,条件,数量,比例等关于石墨片再来描述一遍),应该理解到,所有提到 CNT 的,通过延伸,都意味着包括石墨片,不论它是作为 CNT 的替代品还是与 CNT 组合在一起使用。

[0070] 第一组分溶液是通过使 CNT 与含丙烯腈的聚合物接触来制备的,为了完成该步骤 110,先将 CNT(延伸出去,和/或石墨片)分散在一种溶剂中,然后加入含丙烯腈的聚合物。或者,可将 CNT 与含丙烯腈的聚合物同时在该溶剂中混合(即,不是分步进行)。还可以采用的方法是先将含丙烯腈的聚合物分散在一种溶剂中,接着加入 CNT,该 CNT 可以是干的,也可以是已分散在相同的或不同的溶剂中。还有另外一种可以采用的方法,CNT 可以与含丙烯腈的聚合物结合在一熔体中。还可以将干的 CNT 或在溶液中的 CNT 加到含丙烯腈的聚合物中去,而该含丙烯腈的聚合物处于单体阶段,或者处于聚合反应的任何阶段,该聚合反应的结果会生成该含丙烯腈的聚合物。

[0071] 该溶剂最好是能增溶(即,至少部分溶解)CNT 和含丙烯腈的聚合物的。二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMAc)是可以用于悬浮或增溶聚丙烯腈聚合物和共聚物的典型溶剂。其它的可以用于悬浮或增溶聚丙烯腈聚合物和共聚物的有机溶剂的例子包括,但不限于,二甲基亚砜(DMSO),碳酸亚乙酯,亚丙基碳酸酯(dioxanone),氯乙腈,二甲砜,碳酸亚丙酯,丙二腈,丁二腈,己二腈, γ -丁腈,乙酐, ϵ -己内酰胺,双(2-氰乙基)醚,双(4-氰丁基)砜,氯乙腈/水,氯乙腈,氰基乙酸,磷酸二甲酯,四亚甲基亚砜,戊二腈,琥珀腈,N-甲酰六亚甲基亚胺,2-羟乙基甲基砜,N-甲基- β -氰乙基甲酰胺,二硫代氰酸亚甲酯,N-甲基- α , α , α -三氟乙酰胺,1-甲基-2-吡啶酮,3,4-硝基苯酚,硝基甲烷/水(94:6),N-亚硝基吡啶,2-噁唑烷酮,1,3,3,5-四氰基戊烷,1,1,1-三氯-3-硝基-丙烷和对-苯酚-磺酸。无机溶剂的例子包括,但不限于,含水浓酸,如浓硝酸(约 69.5 重量%的 HNO_3),浓硫酸(约 96 重量%的 H_2SO_4)等;浓的盐溶液,如 ZnCl_2 , LiBr , NaSCN 等。

[0072] 在溶剂中分散纳米管和/或含丙烯腈的聚合物的混合技术或方法包括,但不限于,声波震荡(即,使用超声波槽或者超声波头),匀化法(例如利用生物均化器),机械搅拌(例如利用磁力搅拌棒),高剪切混合方法,挤出法(例如单螺杆或多螺杆挤出机)等。在某些实施方式中,可用加热来促进 CNT 和/或含丙烯腈的聚合物在溶剂中的分散。一般地说,可以加热至溶剂的沸点。

[0073] 混合时间取决于各个参数,它包括,但不限于,溶剂,混合物的温度,纳米管和/或含丙烯腈的聚合物的浓度,以及混合技术。混合时间是制备成一个一般地说均匀的悬浮液或分散液所需要的时间。

[0074] 在将 CNT 和/或含丙烯腈的聚合物分散在选择好的溶剂中形成一悬浮液之后,可任选地将一些溶剂去除掉。可以用任何已知的方法来除去溶剂,像加热,抽真空,环境条件下的溶剂蒸发等。调整悬浮液中溶剂浓度所需要的时间和温度取决于各个参数,包括,但不限于,所采用的具体溶剂,要除去多少溶剂,以及该溶剂的性质。

[0075] 在具体溶剂中含丙烯腈的聚合物的浓度取决于各个因素,其中之一是含丙烯腈的聚合物的分子量。选择聚合物溶液的浓度使其粘度能让选好的纤维或薄膜的挤出技术得到一个理想的结果。一般地说,就聚合物溶液的制备而论,聚合物分子量与聚合物浓度呈负相关。换言之,聚合物的分子量越高,聚合物的浓度就要越低以得到一个理想的粘度。举例来说,在 DMF 或 DMAc 中,含丙烯腈的聚合物分子量的数量级在约 50,000g/摩尔时,溶液浓度

可达到高至约 25 重量% ;含丙烯腈的聚合物分子量的数量级在约 250,000g/ 摩尔时,溶液浓度可达到高至约 15 重量%;含丙烯腈的聚合物分子量的数量级在约 1000,000g/ 摩尔时,溶液浓度可达到高至约 5 重量%。在其它可变因素中,具体的聚合物组成,具体的溶剂,以及溶液温度也可能会影响溶液的浓度。

[0076] 当含丙烯腈的聚合物被加入到纳米管-溶剂的悬浮液中时,它被均质化以形成光学上均匀的聚合物-CNT 溶液或悬浮液,也称为一种“掺杂物”。可以一次把全部含丙烯腈的聚合物加入进去,逐步地连续加入,或者分步地制得一般地说均匀的溶液。可以采用任何的技术,像机械搅拌法,声波震荡法,均质法,高剪切混合法,挤出法,或它们的组合来混合聚合物以制备光学上均匀的溶液。

[0077] 同样,当 CNT 与含丙烯腈的聚合物同时与溶剂一起混合时,该三种组分混合形成一种光学上均匀的聚合物-CNT 掺杂物。可以采用任何的技术,像机械搅拌法,声波震荡法,均质法,高剪切混合法,挤出法,或它们的组合来混合纳米管与聚合物以制备光学上均匀的溶液。

[0078] 通常,纳米管将构成掺杂物的约 0.001 重量%至约 40 重量%,约 0.01 重量%至约 5 重量%是理想的。

[0079] 在选择双组分系统的第二组分时并无特别的限制。一般地说,第二组分要选得使它能与第一组分一起挤出和拉伸,但又能以下面要描述的许多方法中的任何一种与第一组分分离开来。所以,该第二组分聚合物应当不可与第一组分的含丙烯腈的聚合物发生交联。会影响第二组分聚合物的选择的因素包括粘度,熔化温度,与含丙烯腈的聚合物的相容性,流变学性质等。例如,两个聚合物组分的粘度值应该类似。否则的话,在挤出步骤中,粘度较高的组分会对抗重排,引起组分在纤维或薄膜截面上的分布扭曲。同样,在用加热手段来使双组分纤维或薄膜的两种组分分离时,第二组分聚合物的熔点不应该与第一组分的含丙烯腈的聚合物的熔点基本类似,因为它有可能会使分离过程变得复杂化。第二组分聚合物的实际选择对于本领域技术人员不会有困难。

[0080] 制备第二组分的溶液的方法可包括将第二组分聚合物分散或溶解在一种溶剂中。该溶剂最好是能增溶该第二组分聚合物。在典型的实施方式中,该溶剂与用于制备第一组分溶液的溶剂相同。

[0081] 在制备了第一组分溶液和第二组分溶液之后,两个溶液通过共挤出步骤 120 形成聚合物-CNT 纤维或薄膜。这里所用的术语“挤出”意指通常不仅包括用来制取可拉伸的双组分薄膜的拉伸方法,而且还包括用来制取可拉伸的双组分纤维的抽丝方法。挤出步骤 120 可以采用任何制取可拉伸的纤维或薄膜的方法来实现。适合于制取可拉伸的纤维或薄膜的方法的例子包括,但不限于,凝胶挤出法(它包括凝胶抽丝法),湿式挤塑法(它包括湿式纺丝法),干式挤塑法(它包括干式纺丝法),干喷湿式挤塑法(它包括干喷湿纺法),电挤塑法(它包括电纺丝法),熔融挤塑法(它包括熔体抽丝法)等。当挤出薄膜时,采用缝型模头。在组分溶液通过多孔喷丝嘴或模头被挤出之后,纤维或薄膜分别以与所采用的挤出技术相协调的方式经步骤 125 被拉伸。

[0082] 在一个典型的实施方式中,用于挤出组分溶液的技术是凝胶挤塑法。对于本领域技术人员容易理解,可以改变聚合物浓度,溶剂浓度,胶凝介质,胶凝时间来实现牵引的纤维或薄膜所需要的特性。

[0083] 通过采用一种双组分挤出设备来完成挤出步骤 120。图 2 提供了这样一台设备的示意图,通称为 200。如图所示,各组分的溶液分别被引入设备 200。各个溶液可以被储存在一个室中,该室可以任选地被加热以使每个组分的溶液获得理想的流变学特性。各个溶液可以流经一个过滤器以使挤出的双组分纤维或薄膜中留有杂质的可能性减至最低。流经过滤器之后,需要的话,各组分的溶液分别进入一个控制每个溶液的分布或流径的装置。随后,各组分的溶液通过多孔喷丝嘴或模头,生产出双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜。

[0084] 可以获得许多挤出的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜的几何结构。图 3 和图 4 分别示出了纤维和薄膜的有代表性的,非限制性的几何结构组。图 3 所示的几何结构包括所谓的“海岛型”,“芯-套型”,“并排型”,“叠层型”和“镶饼型”。图 4 所示的几何结构包括所谓的“芯-套型”和“并排型”。

[0085] 可以通过设计能控制每个溶液进入多孔喷丝嘴或模头的分布或流径的装置来生产出理想的具体几何结构。这些装置为大家所熟知,市场上有售,它们通常包含一块或多块分料器板,在板上的一个面或两个面上蚀刻出分料器流径,将聚合物组分分配至合适的多孔喷丝嘴或模头入口孔的位置。分配路径可以足够小以促进产生多股不连续的聚合物组物流,与轴平行地进入每个多孔喷丝嘴或模头入口孔,如此得到的挤出纤维或薄膜能具有理想的几何结构。可以在都授予巴斯夫 (BASF) 公司的美国专利 No. 5, 162, 074, 5, 344, 297, 5, 466, 410, 5, 533, 883, 5, 551, 588, 5, 575, 063, 5, 620, 644 等,以及都授予希尔股份有限公司 (Hills, Inc.) 的美国专利 No. 5, 462, 653, 5, 562, 930 等中找到这样的装置的具体例子。

[0086] 经过挤出步骤 120 之后,双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜可以经步骤 125 被拉伸。拉伸过的全部双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜(即,包含第一组分以及第二组分)的直径或厚度可以分别被多孔喷丝嘴或模头的孔的大小尺寸来控制。这些直径或厚度也可以由纤维或薄膜内的第一组分的数目来控制。牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维的平均直径可约为 100nm 至约 1mm。更具体地说,牵引的双组分聚合物 -CNT 前体纤维的平均直径可约为 100nm 至约 100 μ m。类似地,牵引的双组分聚合物 -CNT 薄膜前体的平均厚度可约为 50nm 至约 500 μ m。更具体地,牵引的双组分聚合物 -CNT 前体薄膜的平均厚度可约为 100nm 至约 100 μ m。在牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜中,CNT 可以是管状的,或者它们可以是扁平的或崩坍的。在某些实施方式中,尤其是 CNT 的平均直径小于或等于约 15nm 时,扁平状或崩坍的 CNT 可变成散开的或展开的形状,如此就成为宽度约为 0.5nm 至约 100nm 的石墨片。

[0087] 所有的牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜本身都具有令人满意的特性。例如,牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜的拉伸强度可达约 0.25GPa 至约 2GPa。在某些情形下,拉伸强度至少可达 1GPa。牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜的初始拉伸模量也可达约 15GPa 至约 30GPa;在某些情形下,拉伸模量至少可达约 25GPa。牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜的结晶度可至少为约 50%,在某些情形下,结晶度至少可达 70%。最后,牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜的分子定向至少为约 0.75,某些纤维或薄膜的分子定向至少达约 0.9。

[0088] 在经过了拉伸步骤 125 之后,牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜可以经受两步加工过程中的一步。牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜可以经历分离步骤 130,或者,牵引的双组分聚合物 -CNT 纤维或薄膜可以经历热稳定化步骤 135。

[0089] 在分离步骤 130 中,包含 CNT 和含丙烯腈的聚合物的第一组分与牵引的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜的第二组分分离开。分离的实现可以利用化学处理方法将第二组分溶解掉,如果第一组分与第二组分之间的界面较差,则可利用声波震荡的方法,温和的加热处理使第二组分熔化掉,更强烈些的加热处理使第二组分烧掉等方法。经过分离步骤 130 之后,牵引的双组分聚合物-CNT 纤维或薄膜的第一组分可以经历步骤 135 被稳定化或者步骤 140 被炭化(如果它先前已经经过步骤 135 被稳定化了)。

[0090] 稳定化步骤 135 一般包含加热处理,其中,不论牵引的聚合物-CNT 纤维或薄膜是否已被分离,任选地,它们可以被置于应力或张力作用下。加热处理过程在氧化性气氛中发生。在此氧化性稳定化过程中,第一组分的含丙烯腈的聚合物经受了化学变化,导致它的密度提高。相信在某些实施方式中,稳定化过程导致含丙烯腈的聚合物的结晶,产生一种称之为“梯型聚合物”的物质。此外,还有可能发生了一些氢的析出和/或氧的吸收。

[0091] 一般地说,稳定化步骤 135 于约 200℃至约 400℃温度下在空气中进行,可以延续最长至 36 小时,优选约 30 秒钟至约 24 小时。确切的稳定和停留时间部分地取决于含丙烯腈的聚合物的组成,牵引的聚合物-CNT 纤维直径或薄膜厚度,以及第二组分先前是否已经被分离掉了。在某些实施方式中,加热处理可以分多步进行。

[0092] 接着,所述双组分纤维或薄膜的已经稳定化了的第一组分可以经历分离步骤 130 或者炭化步骤 140。炭化步骤 140 通常包含在一惰性环境(例如氮气,氦气,氩气等)中的加热处理过程,其温度要比稳定化过程的温度高。这一步骤可用稳定化了的第一组分纤维或薄膜在张力或应力条件下进行。在炭化步骤 140 中,稳定化了的第一组分纤维或薄膜的含碳量提高了(例如,超过 90 重量%),形成了三维的碳结构。这一般是通过热解作用发生的。

[0093] 一般地说,炭化步骤 140 于约 500℃至约 1800℃的温度下进行。可以延续最长至 2 小时,优选约 1 毫秒至约 60 分钟。确切的稳定和停留时间部分地取决于含丙烯腈的聚合物的组成,以及 CNT 在组合物中的浓度。例如,采用较高的炭化温度可以使模量提高。在某些实施方式中,加热处理可以分多步进行。

[0094] 经过炭化步骤 140 之后,双组分纤维或薄膜的第一组分可以经历石墨化步骤 145。石墨化步骤 145 通常包含在一惰性环境中的加热处理过程,其温度要比炭化过程的温度更高。石墨化步骤 145 中不使用氮气,因为氮能与碳发生反应生成氮化物。这一步骤可用炭化了的第一组分纤维或薄膜在张力或应力条件下进行。

[0095] 一般地说,石墨化步骤 145 于约 1800℃至约 2800℃的温度下进行。可以延续最长至约 1 小时,优选约 1 毫秒至约 15 分钟。确切的温度和停留时间还部分地取决于含丙烯腈的聚合物的组成,以及 CNT 在组合物中的浓度。在某些实施方式中,加热处理可以分多步进行。

[0096] 现在要提到得到的含 CNT 和/或石墨片的碳纤维和碳薄膜。如前面提到的那样,应该理解到,为了简便起见和尽量减少文字的重复,所有提到 CNT 的,通过延伸,都意味着包括石墨片,不论它是作为 CNT 的替代品还是与 CNT 组合在一起使用。在某些情形中,为明确起见,在第一次描述时会提及对于石墨片有类似的条件/性质,在剩下的文本中则不再重复。

[0097] 最终的碳纤维的平均直径通常约为 10nm 至约 10 μm。更具体地,它们的平均直径

可约为 12nm 至约 5 μ m。最终的碳薄膜的平均厚度通常约为 25nm 至约 25 μ m。更具体地,它们的平均厚度约为 50nm 至约 5 μ m。对于薄膜的宽度并无特别的限制。取决于纤维或薄膜的具体尺寸,薄膜或纤维可以是光学透明的。CNT 在最终碳纤维或碳薄膜中的存在量约为 0.001 重量%至约 80 重量%,优选约 0.01 重量%至约 5 重量%。

[0098] 在典型的实施方式中,最终碳纤维或碳薄膜中的 CNT 是崩坍的。也就是说,一般看不到 CNT 以大的 CNT 束或索存在;一般看不到石墨片以重叠的片堆存在。更具体地,在这些实施方式中,在最终的碳纤维或碳薄膜中 CNT (和 / 或石墨片) 以单独的纳米管 (和 / 或石墨片) 或者以组 (和 / 或堆) 存在,每组平均少于 10 个纳米管 (和 / 或石墨片)。在某些实施方式中,每组平均少于 5 个纳米管。在另外的实施方式中,观察到每组少于 3 个纳米管。不涉及到理论,据信纳米管的崩坍以不同的方式进行。已经发现,提高纳米管的浓度导致在最终碳纤维或碳薄膜中更多的集束。因此,可以采用较低浓度的 CNT 以实现纳米管的崩坍。另外,在拉伸步骤 125 中,相信有规律的或连续的拉伸会产生 CNT 更好的崩坍。举例来说,在溶液制备步骤 110 中将一种稀的分散液 (例如,300 毫升的溶剂中有 10 毫克小直径的 CNT) 与含丙烯腈的聚合物混合,然后在拉伸步骤 125 中有规律地拉伸,可以得到碳纤维中的 CNT 个别地存在或者以平均少于 3 个纳米管的组存在。

[0099] 这里披露的工艺流程的一个有利特征是石墨化步骤 145 不是必须的。事实上,即使没有石墨化这一步骤,存在于含丙烯腈的聚合物中的 CNT 在炭化步骤 140 的较低温度下引发了石墨化。具体地,炭化之后,可以观察到一个微晶石墨区域从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去约 0.34nm 至约 50nm。就石墨片而论,该微晶石墨区域可直接从该石墨片的一个面上延伸出去约 0.34nm 至约 50nm。更普通地,该微晶石墨区域从每一个 CNT (和 / 或石墨片) 的壁上 (和 / 或表面上) 径向地 (和 / 或直接地) 延伸出去约 1nm 至约 30nm。在某些情形下,微晶石墨区域从每一个 CNT 的壁上径向地延伸出去至少约 2nm。换言之,存在于聚合物 - 纳米管混合物中的 1 重量%的 CNT 对于 CNT 周围的聚合物产生的影响使其反应性提高了约 30%。考虑到本发明工艺流程的炭化步骤 140 的较低温度,这些结果是十分令人吃惊的。

[0100] 另外,在稳定化,炭化,和任选的石墨化步骤中的一个或多个步骤对纤维或薄膜施加了张力,相信这也有助于 CNT 周围石墨区域的结晶。因此,在典型的实施方式中,在这些步骤的每一步中都对纤维或薄膜施加了张力。

[0101] 这里披露的工艺流程的另一个有利特征是,将牵引的纤维或薄膜稳定化和炭化 (和任选地石墨化),使得生产出的碳纤维和碳薄膜的拉伸模量和拉伸强度提高了。一般地说,往聚合物 - 纳米管混合物中添加约 1 重量%的 CNT,与采用相同制备步骤但没有任何 CNT 制备的碳纤维或碳薄膜相比,拉伸强度至少可以提高 0.5GPa,拉伸模量至少可以提高 50GPa。对于纤维或薄膜来说,往聚合物 - 纳米管混合物中添加约 1 重量%的 CNT 就可以实现拉伸强度和 / 或拉伸模量提高至少 50% (仍然与采用相同制备步骤但没有任何 CNT 制备的碳纤维或碳薄膜相比)。

[0102] 最终的碳纤维或碳薄膜的拉伸强度可高达约 10GPa 或者更高,拉伸模量可高达约 750GPa 或者更高。例如,由 PAN 和 CNT 通过凝胶挤出法制得的经炭化过而未经石墨化步骤的碳纤维可展现出高达约 6GPa 的拉伸强度,以及高达约 600GPa 的拉伸模量。也可制得碳纤维或碳薄膜具有比拉伸强度更高的抗压强度。

[0103] 还观察到本发明制得的碳纤维或碳薄膜的另一个改进包括电导率的改进。采用这里描述的工艺流程所制备的碳纤维或碳薄膜的电导率与没有任何 CNT 的碳纤维或碳薄膜相比,提高了至少约 25%。在一个实施方式中,电导率提高了 50% 以上。在某些实施方式中,与没有任何 CNT 的碳纤维或碳薄膜相比,电导率变成 2 倍以上,5 倍以上,甚至 10 倍以上。

[0104] 将参照以下非限制性的实施例来进一步阐述本发明的各个实施方式。

实施例

[0105] 例 1:海岛型双组分纤维

[0106] 该例中,采用海岛型双组分截面几何结构和凝胶抽丝法制得了小直径的聚丙烯腈 (PAN) 和 PAN/ 碳纳米管 (CNT) 的复合物纤维,其有约 99 重量%的 PAN 和约 1 重量%的 CNT (99/1)。接着,海洋组分聚合物通过完全的热降解在稳定化阶段被除去,岛型组分被稳定化和炭化,得到 PAN 和 PAN/CNT 基的碳纤维,其有效直径为约 $1\mu\text{m}$ 或更小。如在本实施例中将要更详细地描述的那样,采用这种方法加工制得的 PAN/CNT (99/1) 基碳纤维呈现出约 4.5GPa 的拉伸强度 (2.5N/tex) 和约 463GPa 的拉伸模量 (257N/tex),而在同样条件下加工制得的对照 PAN 基碳纤维的这些数值分别为约 3.2GPa (1.8N/tex) 和约 337GPa (187N/tex)。这些小直径的碳纤维的性质也与较大直径 (即大于约 $6\mu\text{m}$) 的 PAN 和 PAN/CNT 基碳纤维进行了比较。

[0107] PAN 的粘均分子量约为 250,000g/ 摩尔,由日本依克丝兰 (Exlan) 有限公司获得。碳纳米管 (批号 Lot#X0-021UA) 由尤尼带 (Unidym) 股份有限公司 (Houston, TX) 获得,根据在空气中的热失重分析 (TGA),用于本研究中的 CNT 含有约 1.6 重量%的催化杂质。如图 5(a) 所示,高分辨率透射电镜 (HR-TEM) 揭示出该 CNT 为一个双壁碳纳米管和三壁碳纳米管的混合物,其中很少有多壁碳纳米管。如图 5(b) 所示,CNT 的拉曼光谱没有径向透气模式 (radial breathing mode)。聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 的分子量约为 85,000 至 150,000g/mol,由塞洛工业公司 (Cryo Industries) (Orange, CT) 获得,被用作“海洋”组分。二甲基甲酰胺 (DMF) 由西格马 - 奥尔德里奇 (Sigma-Aldrich) 公司获得。

[0108] CNT 以约 40mg/L 的浓度,室温下利用声波震荡 (布兰森 (Branson) 3510R-MT, 100W, 42kHz) 约 24 小时被分散在 DMF 中。约 14.85 克的 PAN 在约 80°C 下溶解在约 100mL 的 DMF 中。往该 PAN/DMF 溶液中加入光学均匀的 CNT/DMF 分散液。任何过量的溶剂通过约 80°C 下的真空蒸馏被蒸发掉,同时搅拌,得到理想的溶液浓度 (每 100 毫升溶剂约 15 克固体)。海洋组分的溶液是将约 55 克的 PMMA 在 150°C 左右溶解在约 100 毫升的 DMF 中制得的。

[0109] 利用直径约 $250\mu\text{m}$ 的喷丝嘴来加工制得海岛型纤维。双组分抽丝设备被设计成与图 2 所描绘的相似。两个溶液的储罐 (即,“岛型”储罐,装有 PAN 或 PAN/CNT,“海洋”储罐,装有 PMMA) 的温度维持在约 120°C,而喷丝嘴温度则维持在约 140°C。海洋组分和岛型组分的体积流量约为 $1.5\text{cm}^3/\text{min}$,根据喷丝嘴的直径,它相当于 61m/min 的直线喷射速度。溶液被拉丝进入一个维持在约 -50°C 的甲醇浴中。喷丝嘴与甲醇浴之间的空气隙保持在约 5cm。拉丝出来的纤维 (as-spun fibers) 以约 200m/min 的速度被收集,一直浸在约 -50°C 的甲醇浴中数日以确保岛型组分的胶凝化。

[0110] 凝胶双组分纤维在约 110℃, 约 150℃, 和约 170℃, 利用一个在线加热器, 分几个阶段被牵引。PAN 和 PAN/CNT 凝胶纤维对于 PMMA 海洋组分的牵引比约为 10。这不包括在拉丝步骤中在甲醇浴里的 3.3 的牵引比。

[0111] 牵引的纤维接着在约 70℃ 下被真空干燥 3 天左右。图 6 给出前体海岛型纤维在有和没有海洋组分分离的情形下的扫描电镜 (SEM) 图像。PMMA 海洋组分可以通过溶解在硝基甲烷中被除去。

[0112] 干燥的海岛型前体纤维 (未除去海洋组分 PMMA) 在一箱式炉 (琳德伯格 (Lindberg), 51668-HR 箱式炉 1200C, 蓝 M 电 (Blue M Electric)) 中被稳定化, 如图 7 所示, 在空气中, 利用两个夹紧钢块将纤维挂在一根石英棒上。根据岛型纤维的截面积 (PAN 或 PAN/CNT), 施加 10MPa 的初始应力。纤维在空气中以约 1℃/min 的加热速度从室温被加热到约 285℃, 保持在约 285℃ 下 4 小时左右。接着, 以约 1℃/min 的加热速度被加热到约 330℃, 保持在约 330℃ 2 小时左右。然后, 稳定化了的纤维经过几个小时被冷却至室温。在这个稳定化过程中, 海洋组分 (PMMA) 完全被烧掉了。

[0113] 接着, 稳定化了的岛型 PAN 和 PAN/CNT 纤维在氩气氛中以约 5℃/min 的加热速度从室温被加热到约 1200℃, 保持在约 1200℃ 下 5 分钟左右。

[0114] 拉伸实验在复丝试样上进行。利用一台 RSA III 固体分析仪 (电流测定科学 (Rheometric Scientific) 公司) 来制备和测试试样, 标距约 6mm, 直角压出速度约为 0.1%/s。数据未经机械适应性 (machine compliance) 校正。拉伸破裂试样用金溅射涂膜, 用 SEM (LEO 1530, 操作条件: 10kV) 检测来确定有效截面积。为了进一步确保截面积测定的准确性, SEM 用一标准样品 (301BE, EMS 公司, Hatfield, PA) 来标定。利用图像分析软件 (UTHSCSA 图像工具版本 3.0, 德克萨斯大学健康中心, San Antonio, TX) 来测定纤维的截面积。

[0115] 利用一台装有锐佳酷 (Rigaku) R-轴 IV++ 检测系统的 Rigaku MicroMax-002 衍射仪 (X-射线波长, $\lambda = 0.15418\text{nm}$) 获得了复丝束的广角 X-射线衍射 (WAXD) 图案。利用 AreaMax V. 1.00 和 MDI 佳德 (Jade) 6.1 来分析衍射图案。测定了炭化了的石墨结构的取向 (f_{002}) 和晶体大小 (L_{002} 和 L_{10})。利用一台霍勒普波研究 (Holoprobe Research) 785 拉曼显微镜 (凯撒光学系统公司 (Kaiser OpticalSystem) 制造, 采用 785nm 激发激光, 装有相互平行的起偏振器和分析仪, vv 模式) 采集到反散射几何条件下的炭化了的纤维的拉曼光谱。纤维被放置在与拉曼显微镜中的起偏振器和分析仪平行的位置上。

[0116] 利用一台 JEOL 4000EX 透射电镜 (工作电压 400kV) 进行 HR-TEM。HR-TEM 分析用的碳纤维样品的制备时先用玉石研钵和研杵来研磨纤维。研磨过的纤维被置于乙醇中, 用超声波震荡约 15 分钟以进一步将纤维碎片粉碎成细段。放一滴这种分散液在 TEM 栅条上 (电子显微镜科学 (Electron MicroscopySciences), Cat. #200C-LC), 干燥待分析。

[0117] 表 1 列出炭化了的岛型 PAN 和 PAN/CNT (99/1) 纤维的拉伸特性。为了比较起见, 由凝胶-抽丝 PAN 基和 PAN/CNT 基纤维加工制得的较大直径的碳纤维的拉伸特性也列在表 1 中。图 8 为炭化了的 PAN 和 PAN/CNT 岛型纤维的有代表性的应力-应变曲线。

[0118] 如图 9 所示, 具有不同截面积的 PAN 基和 PAN/CNT 基的碳纤维的拉伸强度表明, 随着截面积的减小, 强度有所提高。数据证实了两点: (a) 截面积一定时, 前体中含有约 1 重量% 的 CNT 的 PAN/CNT 基碳纤维的拉伸强度要比相应的 PAN 基碳纤维的拉伸强度高约 25%

至约 60%，以及 (b) 拉伸强度随着截面积的减小而增加。

[0119] 表 1. 已炭化的岛型和大直径 PAN 及 PAN/CNT (99/1) 纤维的拉伸特性

[0120]

	已炭化的岛型纤维		已炭化的纤维 [†]		已炭化的纤维 [‡]	
	PAN	PAN/CNT (99/1)	PAN	PAN/CNT (99/1)	PAN	PAN/CNT (99/1)
线密度 (tex)	8.3×10^{-4}	1.7×10^{-3}	6.4×10^{-2}	4.4×10^{-2}	0.27	0.22
截面积 (μm^2)	0.46	0.94	35.6	24.4	149.6	120.8
拉伸强度 (GPa)	3.2 +/- 0.7	4.5 +/- 0.9	2.0 +/- 0.4	3.2 +/- 0.4	2.0 +/- 0.2	2.5 +/- 0.2
(N/tex)	1.78 +/- 0.39	2.5 +/- 0.5	1.1 +/- 0.2	1.8 +/- 0.2	1.1 +/- 0.1	1.4 +/- 0.1
拉伸模量 (GPa)	337 +/- 38	463 +/- 41	302 +/- 32	450 +/- 49	265 +/- 23	342 +/- 16
(N/tex)	187 +/- 21	257 +/- 23	168 +/- 18	250 +/- 27	147 +/- 13	190 +/- 9
破损应变 (%)	0.85 +/- 0.13	0.96 +/- 0.23	0.68 +/- 0.04	0.72 +/- 0.05	0.63 +/- 0.08	0.75 +/- 0.04

[0121] [†]前体纤维直径约为 12 μm

[0122] [‡]前体纤维直径

[0123] 约为 20 μm

[0124] PAN 基碳纤维的拉伸模量随着炭化温度呈单调提高，而拉伸强度在约 1500°C 时达到最大值。小直径炭化过的凝胶 - 抽丝 PAN 纤维的模量高于市场上有售的在同样温度下炭化过的纤维。相应的 PAN/CNT 基碳纤维的模量则高得多。这些趋势可以从表 1 中看出来。它表示来自凝胶抽丝，CNT，以及小的纤维截面积的贡献。

[0125] PAN 基碳纤维胜过沥青基碳纤维或全部 CNT 碳纤维的一个优点在于抗压强度。PAN 基碳纤维的拉伸强度和抗压强度都高，因此，这些是仅有的用于结构复合物的碳纤维，因为抗压强度也是结构复合物的一个必要条件。如在 Kozey 等人（材料 2. 高性能纤维的综合性（“Compressive Behavior of Materials2.High-Performance Fibers”），1995，材料研究杂志（Journal of Materials Research），10,1044）中描述的反冲试验（recoil test），它可以给出弹性纤维抗压强度的一个间接测量。当一弹性纤维在拉伸时破裂，若它的拉伸强度高于它的抗压强度，则它在压缩时也会破裂。拉伸应力波穿过纤维传播至夹子上，象一个压缩应力波反弹。如果在纤维中没有能量损失，则压缩应力波的强度与拉伸应力的相同。大约 50% 的由凝胶 - 抽丝 PAN/CNT 纤维加工得到的小直径碳纤维在压缩时不破裂，而在拉伸时破裂了。这些观察到的现象暗示，由小直径的凝胶 - 抽丝 PAN/CNT 制得的碳纤维的抗压强度与它们的拉伸强度相当，或者高于它们的拉伸强度。

[0126] 与炭化过的对照 PAN 纤维相比，含 CNT 的碳纤维沿着纤维轴 (L_{10}) 或多或少具有较小的 d- 间距和较大的晶体尺寸。这被表 2 的数据所证实。PAN/CNT 基的碳纤维的断裂表面显示出约 20nm 至约 50nm 直径的原纤，这在图 10(b) 中可以看到。这些原纤表明 PAN 已经在 CNT 周围石墨化了。如在图 10(a) 中所见，小直径凝胶 - 抽丝 PAN 的断裂行为是 PAN 基

碳纤维的特征。

[0127] 表 2. 已炭化的岛型纤维的结构参数

[0128]

	已炭化的岛型 PAN	已炭化的岛型 PAN/CNT (99/1)
d- 间距 ₍₀₀₂₎ (nm)	0. 357	0. 356
L ₍₀₀₂₎ ^a (nm)	1. 3	1. 3
L ₍₁₀₎ ^b (nm)	1. 8	2. 1

[0129] a 晶体大小来自同距离扫描

[0130] b 晶体大小来自切向扫描

[0131] 图 11 包括炭化过的 PAN 和 PAN/CNT 纤维的 HR-TEM 图像。尽管图 11(a) 所示的炭化过的 PAN 纤维展示出较低有序的碳结构,但在图 11(b)-11(d) 中所示的炭化过的 PAN/CNT 中的原纤结构揭示了一种高度有序的石墨结构。但是,PAN/CNT 基碳纤维并非只是 CNT 加到炭化过的 PAN 中去。相反,CNT 的存在影响了 PAN 的炭化。紧接着 CNT 周围的 PAN 的稳定和炭化不同于远离纳米管的 PAN 的稳定和炭化。当在 1200℃左右炭化时,凝胶-抽丝 PAN 并不发展成石墨结构。但是,如图 12 所示,当在此温度和同样应力条件下,含大约 1 重量% CNT 的凝胶-抽丝 PAN/CNT 在拉曼光谱上显示出一个显著的石墨峰。该石墨峰并非由于 CNT 的存在,而是因为在 CNT 的存在下,PAN 转化成石墨结构的缘故。这些石墨原纤结构有助于提高拉伸强度和模量。

[0132] 在这个例子中,通过双组分和凝胶抽丝,成功地加工了非常细的连续 PAN/CN 前体纤维。后续的稳定化和炭化步骤得到的碳纤维的有效直径约为 1 μm,平均拉伸强度约为 4. 5GPa(约 2. 5N/tex),平均拉伸模量约为 463GPa(约 257N/tex)。

[0133] 本发明的实施例并不限于这里披露的具体的配方,流程步骤和材料,因为这些配方,流程步骤和材料可以有些改变。另外,这里所用的术语只是用来描述典型的实施方式,无意去限制,因为本发明的各实施方式的范围仅仅会受到附上的权利要求书的限制。例如,温度,应力和时间参数可能会根据所用的材料的不同而发生变化。

[0134] 因此,尽管已经详细地披露了实施方式,具体提到了典型的实施方式,本领域技术人员会理解,在所附的权利要求书中所定义的范围之内可以进行各种变化和调整。因此,本发明的各实施方式的范围不应当被限制在以上讨论的实施方式中,而应当由以下的权利要求书及其等价物限制。

[0135] 所有提到的专利和其它参考资料都被结合作为参考,就像在此完全陈述一样。

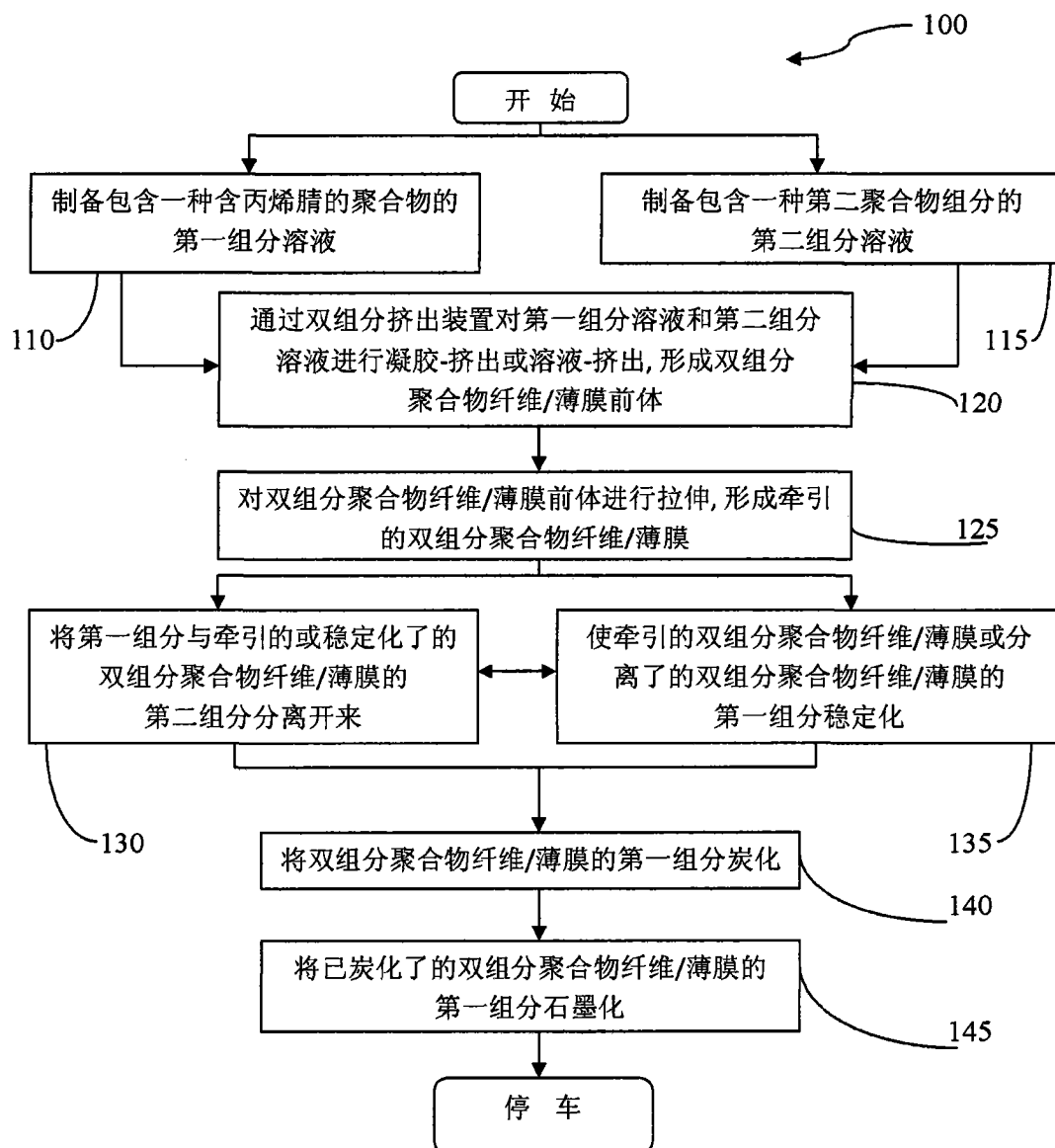


图 1(a)

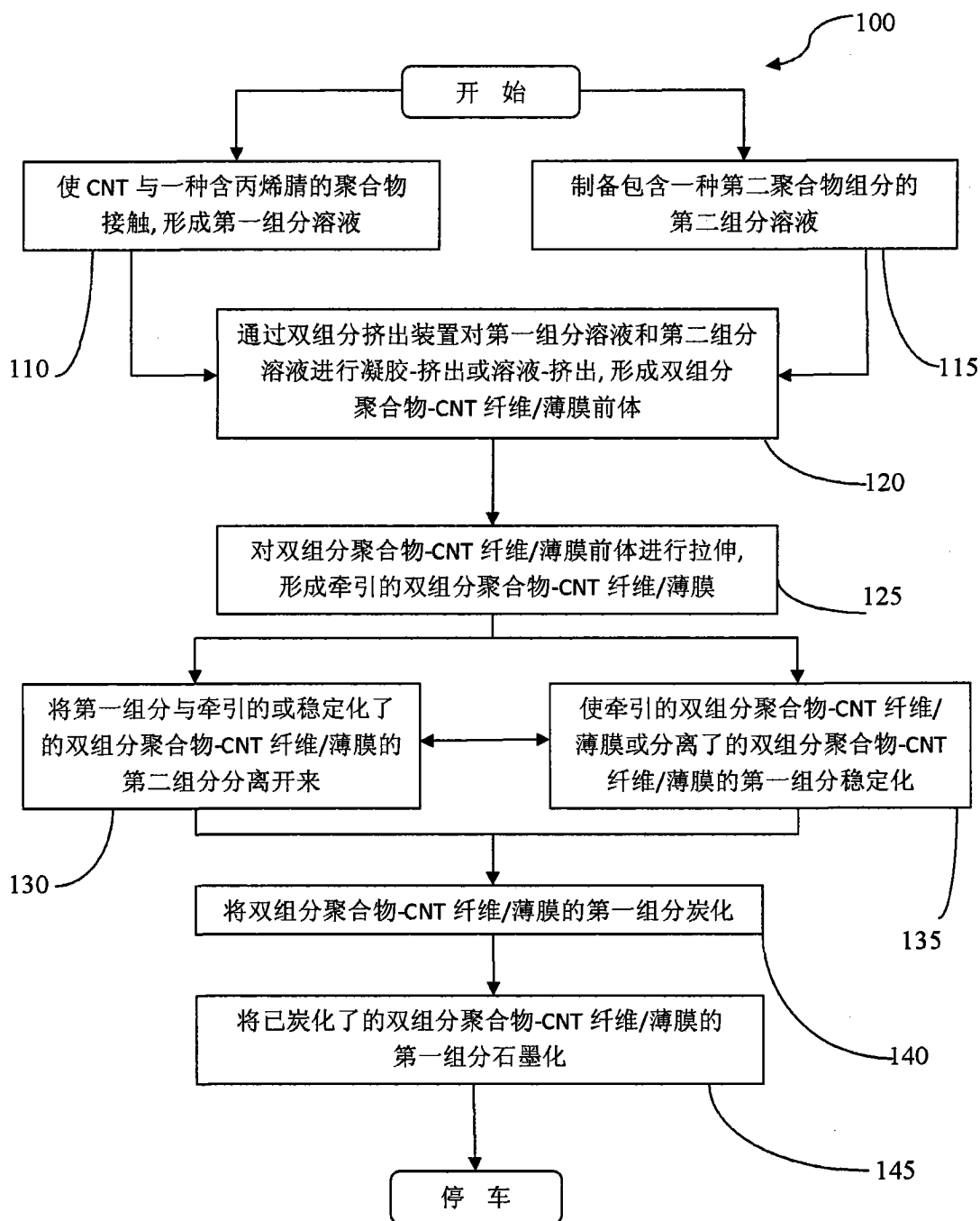


图 1(b)

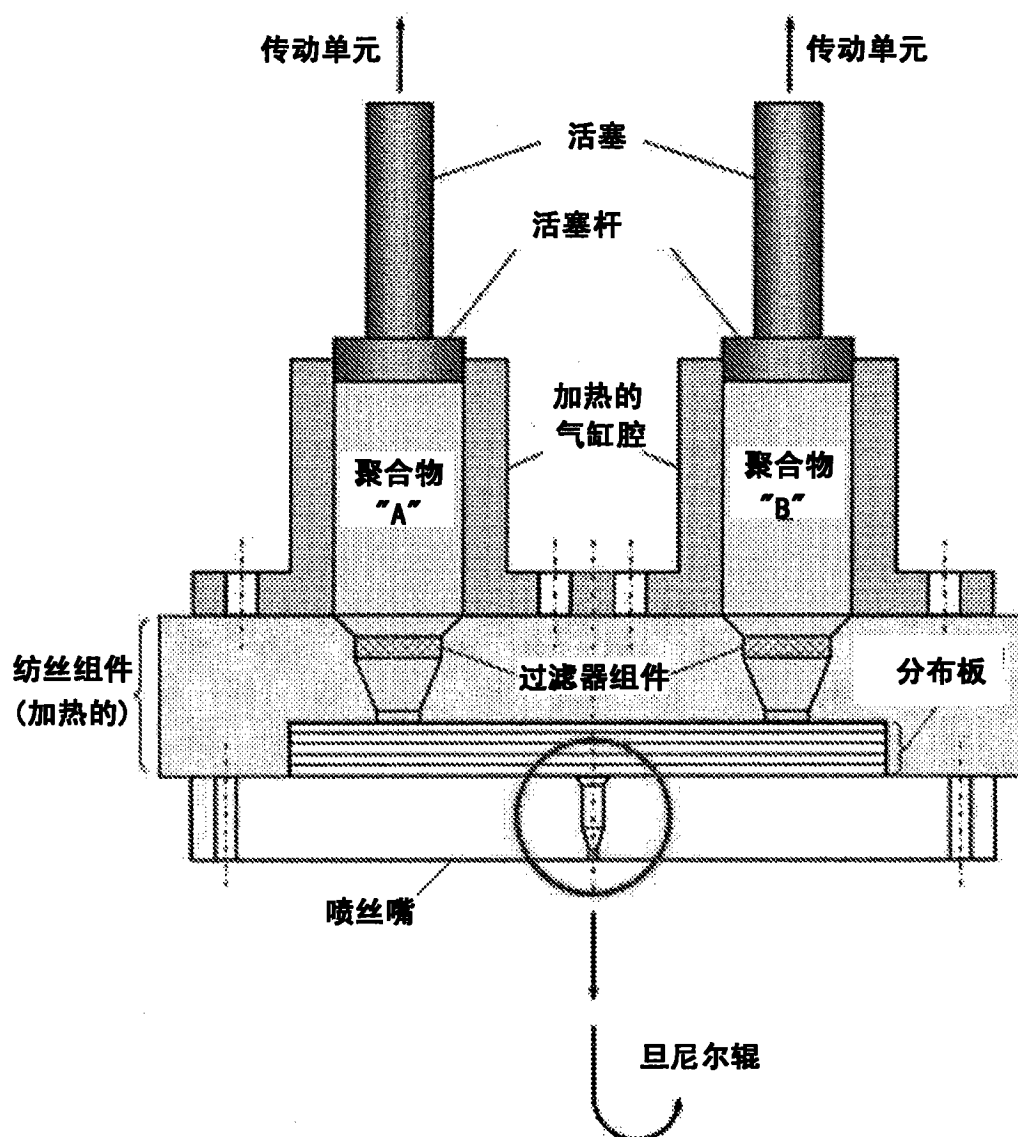


图 2

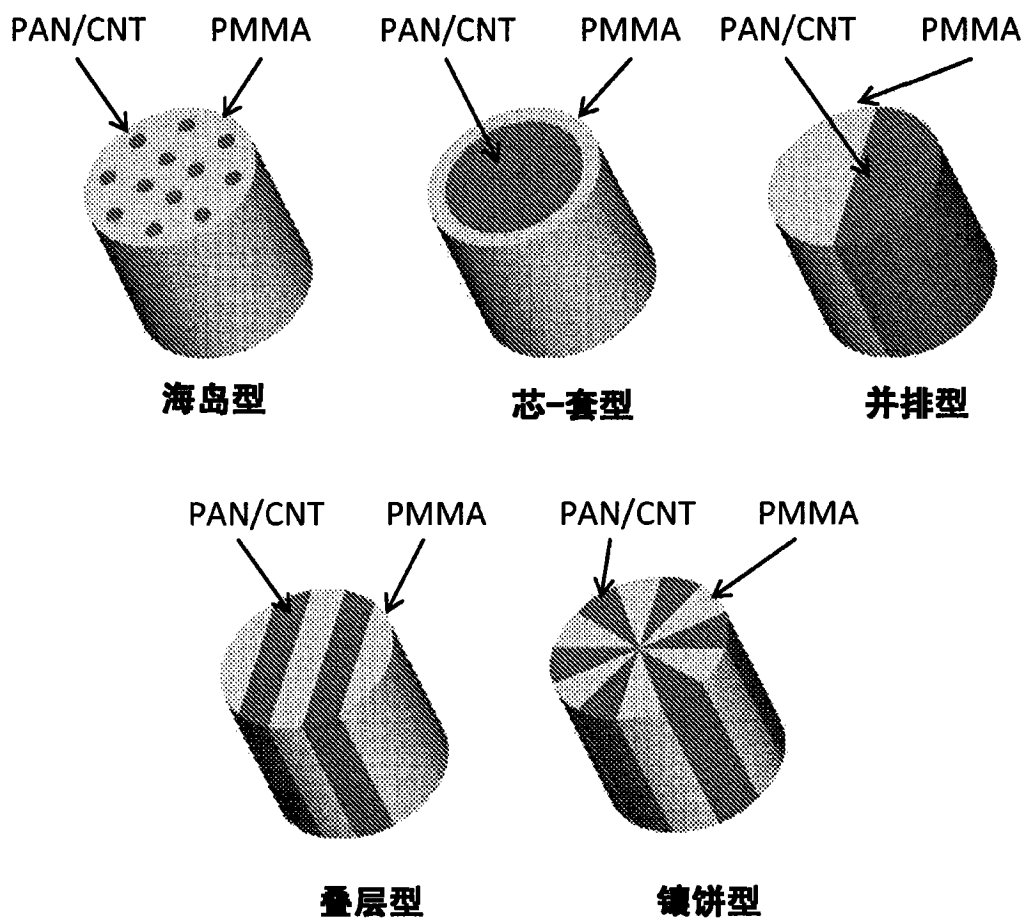


图 3

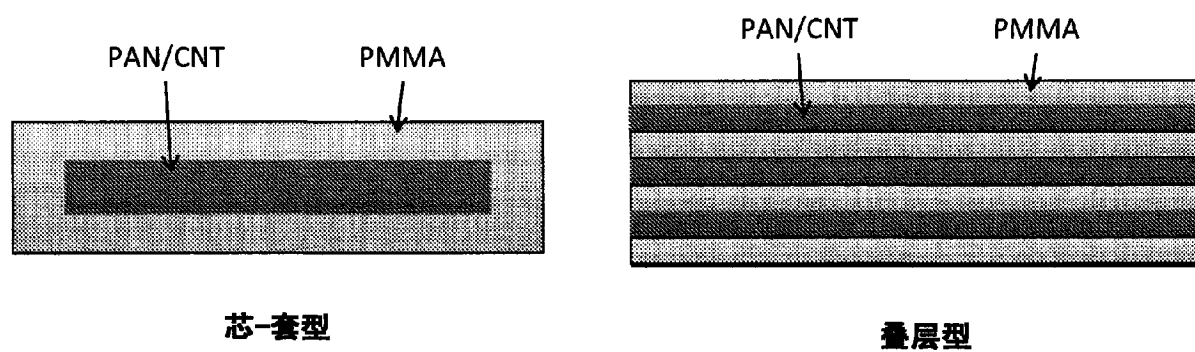


图 4

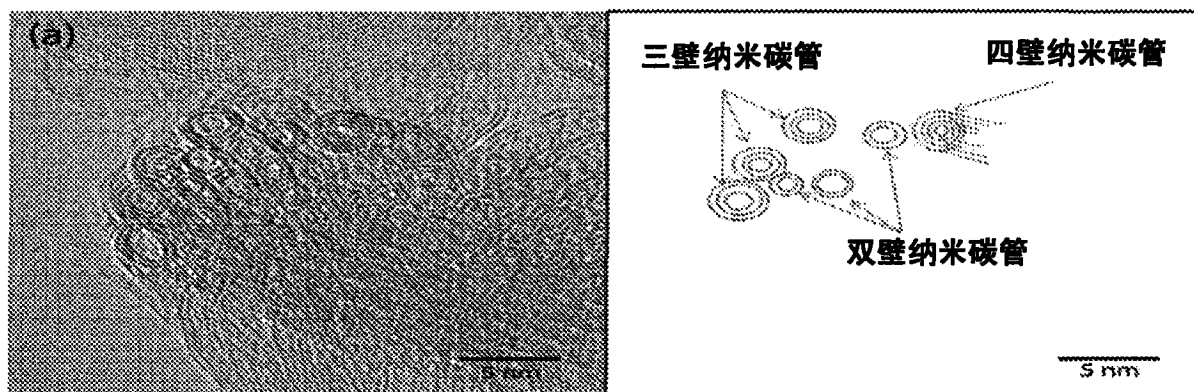


图 5(a)

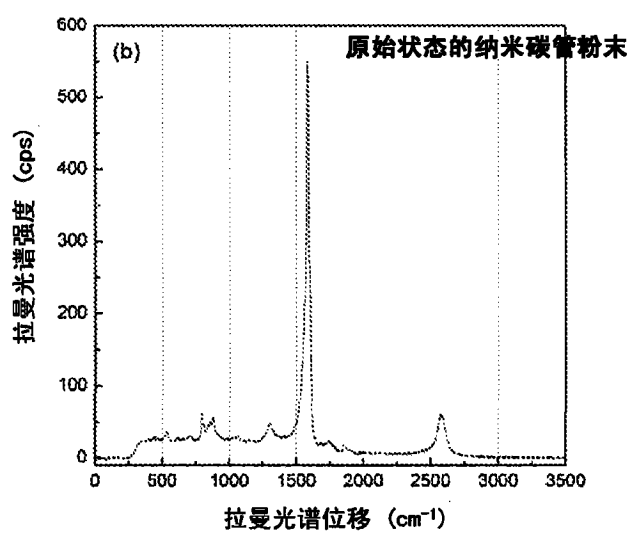


图 5(b)

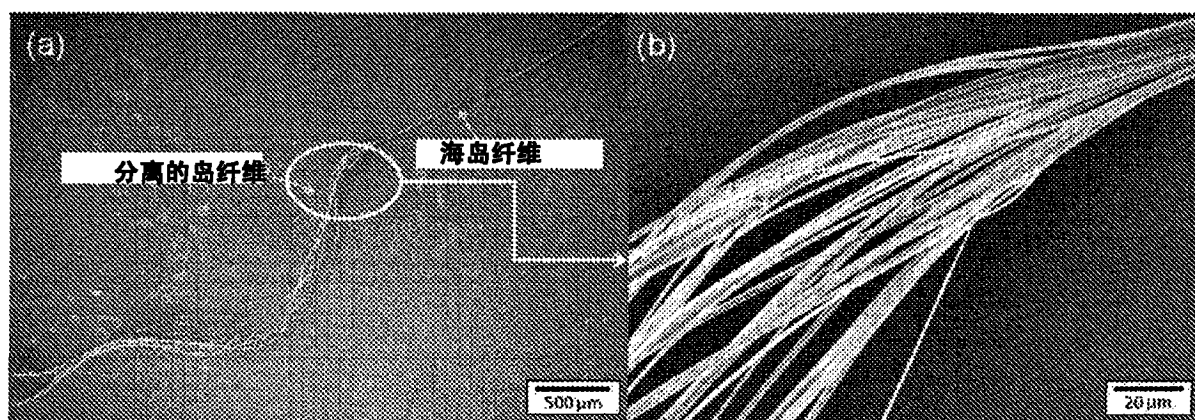


图 6

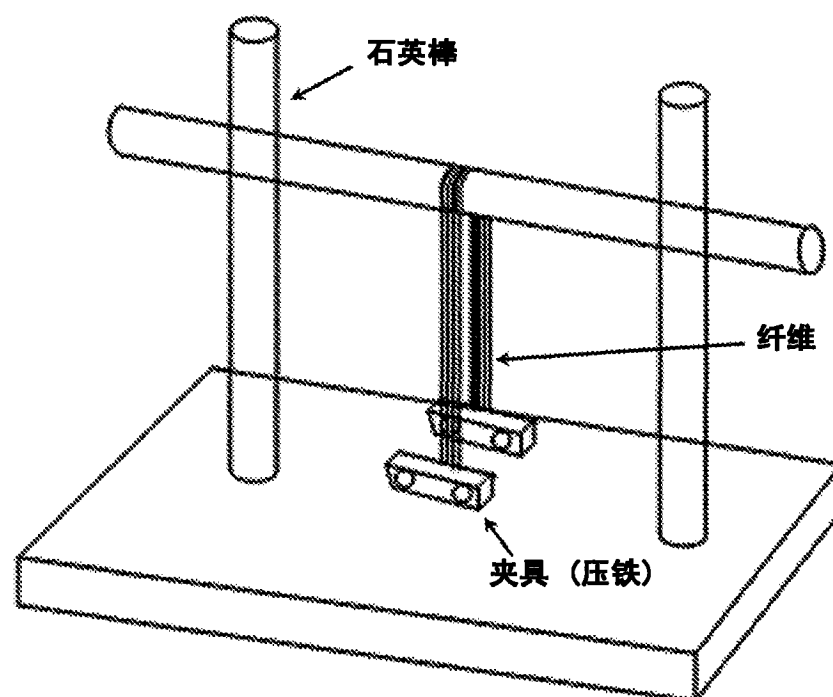


图 7

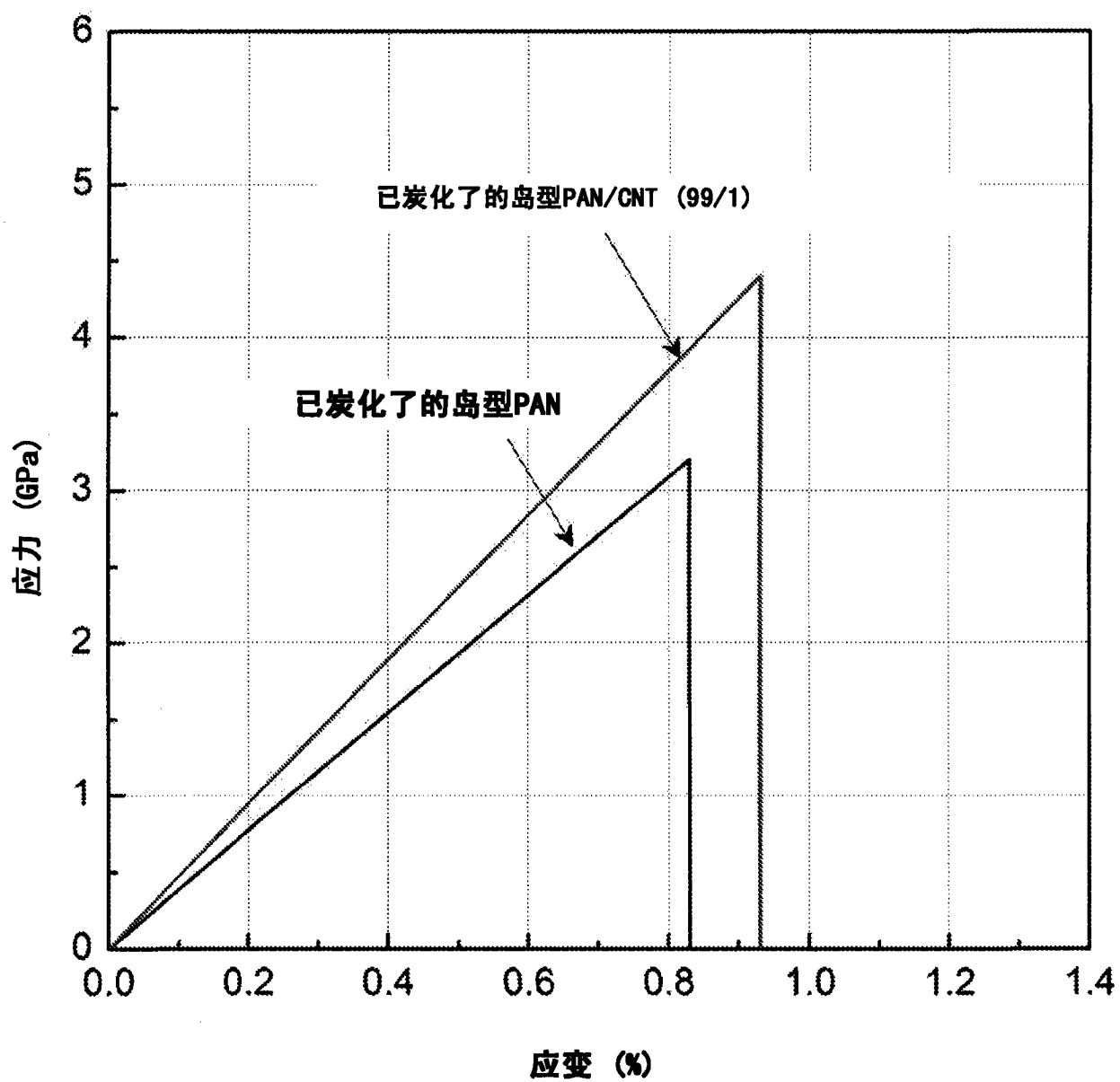


图 8

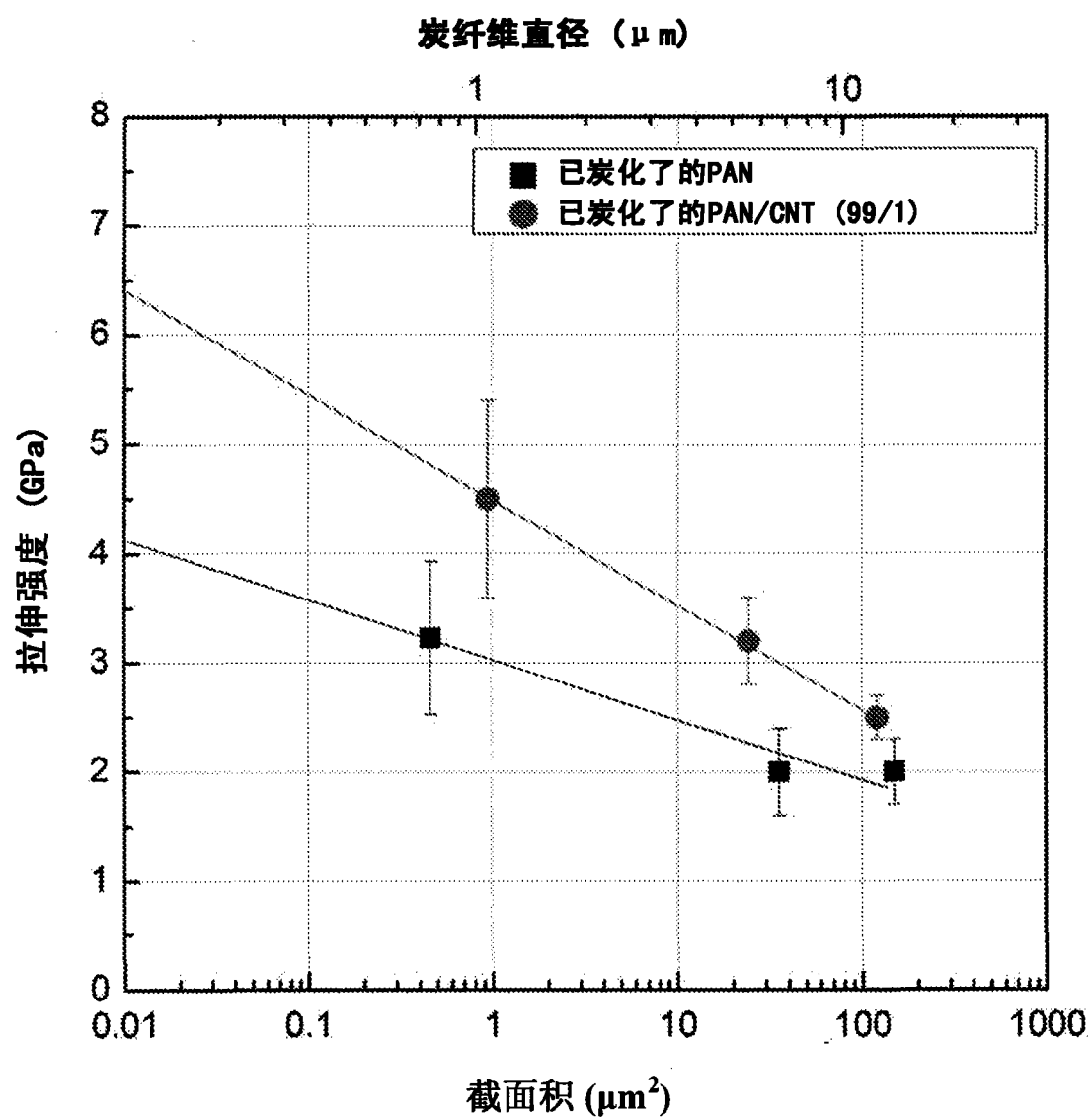


图 9

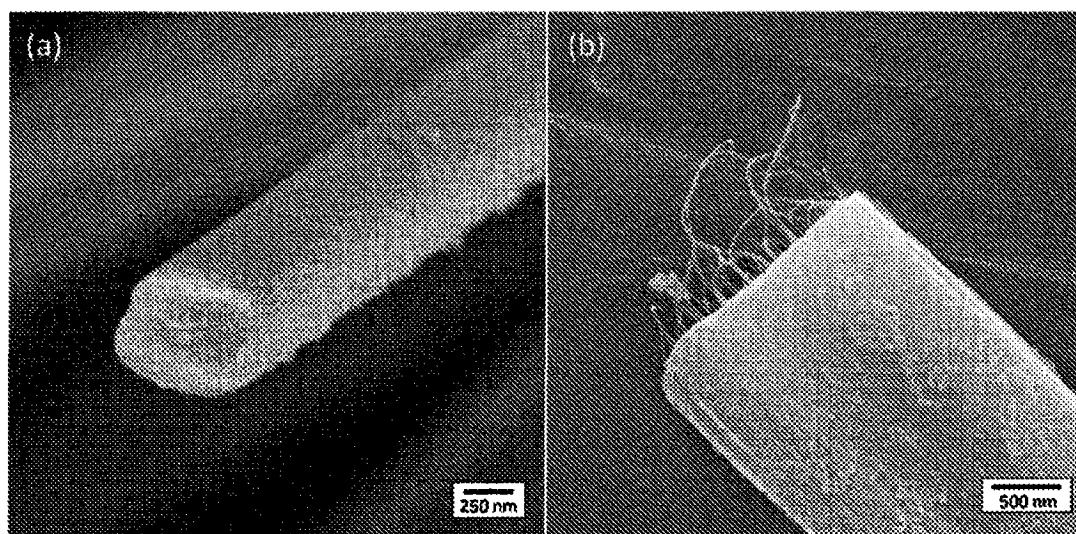


图 10

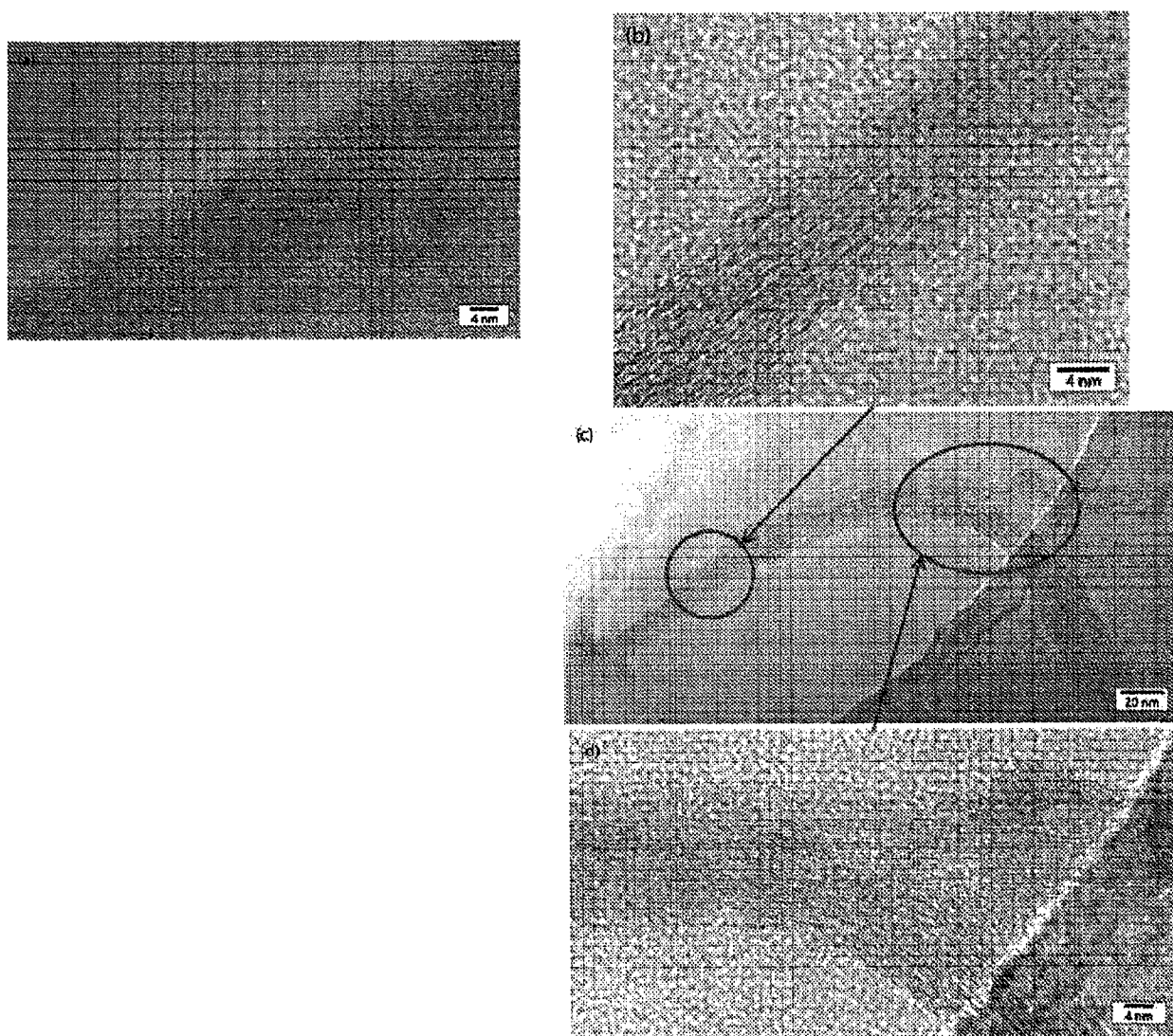


图 11

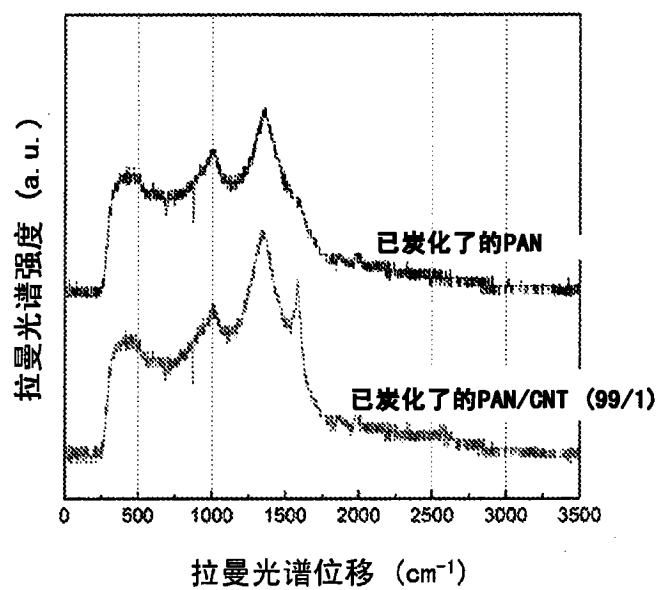


图 12